

Angewandte Thiophenderivate:
Schichtprozesse und Einsatz in
elektronischen Bauteilen

I n a u g u r a l – D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Hikmet Karabulut
aus Gronau in Westfalen

Düsseldorf 2004

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität

Erster Gutachter: Prof. Dr. em. J.W. Schultze

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. C. Staudt-Bickel

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.2004

"I agree with you.

In theory.

In theory, communism works.

In theory."

Homer J. Simpson

Ich kann, weil ich will, was ich muss.

Immanuel Kant (1724-1804)

Für meine Frau Morgane

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung von Prof. Dr. J. W. Schultze.

Für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit möchte ich mich an dieser Stelle bedanken beim AGEF e.V. Institut an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, der Firma Bayer im Rahmen eines Industrieprojektes sowie dem Kuratoriums der K.G. Jung-Stiftung für die großzügige Vergabe von Reisestipendien zu internationalen Konferenzen.

Des Weiteren danke ich:

Herrn Prof. Dr. J. W. Schultze für sein Engagement und das Interesse am Fortgang meiner Arbeit sowie für die zahlreichen fachlichen und nicht-fachlichen Diskussionen und seine stetige Unterstützung und Ausbildung.

Frau Prof. Dr. C. Staudt-Bickel für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Herrn Dr. Christian Stromberg für die wissenschaftliche Zusammenarbeit und die unvergessliche Zeit am Institut und außerhalb.

Herrn Dr. Udo Merker für die sehr gute Zusammenarbeit während der Industriekooperationen mit der H.C. Starck GmbH.

Herrn Dr. Igor Efimov für die interessante und sehr ergiebige Zusammenarbeit auf dem Gebiet der elektrochemischen Quarzmikrowaagemessungen.

Herrn Thorsten Meier für das Destillieren des EDOT-Monomers.

Herrn Henning Geisel (h.) für das Korrekturlesen und die schöne Zeit der letzten Jahre.

Herrn Dipl.-Ing. Martin Schramm für seine Hilfestellungen bezüglich der Messtechnik, Frau B. Hofmann und Frau V. Mendorf für die Tätigkeit als gute Geister des Instituts und Herrn M. Merkwitz für die Unterstützung bei der Versorgung rund um das Experimentelle und darüber hinaus.

Allen Kolleginnen und Kollegen für die Zusammenarbeit während meiner Zeit am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie 2 und am AGEF e.V. Institut

Weiter danke ich meinen Freunden für die unvergesslich schöne Zeit der letzten Jahre.

Besonderer Dank gilt meiner Frau Morgane für Ihre unschätzbar wertvolle Unterstützung und meiner Familie - insbesondere meinen Eltern Cemile und Gazel - ohne die das alles nicht möglich gewesen wäre.

Teile der Arbeit wurden bereits folgendermaßen präsentiert:

Veröffentlichungen

Anwendungspotenziale für leitfähige Polymere

J. W. Schultze, H. Karabulut; Galvanotechnik 9 (2003) 75

Application potential of conducting polymers

J. W. Schultze, H. Karabulut, Electrochim. Acta, in Druck

Poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) as cathode material in tantalum capacitors

H. Karabulut, U. Merker, J. W. Schultze; GDCh Monographie Bd. 29, 2003, 181

Diverse Zwischen- und Abschlussberichte für Industrieprojekte

Wissenschaftliche Mitarbeit in Projekten

Elektrochemie von Übergangsmetalloxiden sowie leitfähigen Polymeren I

(Bayer AG)

Elektrochemie von Übergangsmetalloxiden sowie leitfähigen Polymeren II

(Bayer AG / HC Starck GmbH)

Vorträge

Poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) as cathode material in tantalum capacitors

H. Karabulut, U. Merker, J. W. Schultze

GDCh Jahrestagung München 2003

Poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) as cathode material in tantalum capacitors

H. Karabulut, U. Merker, J. W. Schultze

54th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

Sao Paulo/Brasilien 2003

Application potential of conducting polymers

J. W. Schultze, H. Karabulut;

WEEM-Meeting Bad Herrenalb 2003

Anwendungspotenziale für leitfähige Polymere

J. W. Schultze, H. Karabulut;

25. Ulmer Gespräche 2003

Poster

Poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) as cathode material in tantalum capacitors

H. Karabulut, U. Merker, J. W. Schultze
4th EMT Tokyo/Japan 2004

Cathodic doping of PEDOT and new thiophene derivatives

H. Karabulut, C. Stromberg, I. Efimov, U. Merker, J. W. Schultze
WEEM-Meeting Bad Herrenalb 2003

New conducting Polymers in comparison with the properties of PEDOT

H. Karabulut, C. Stromberg, U. Merker, J. W. Schultze
53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Düsseldorf 2002

Mitorganisation von Messeauftritten der AGEF e.V.

Hannovermesse 2002, Produktmarkt Mikrosystemtechnik

53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
Düsseldorf 2002

Teile der Arbeit wurden in Zusammenarbeit mit Dr. C. Stromberg erarbeitet und fanden somit bereits ihren Niederschlag in seiner Dissertationsschrift.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundbetrachtungen	6
2.1	Grundlagen des technischen Einsatzes von ICPs	6
2.2	ICPs in Elektrolytkondensatoren	8
2.2.1	Das Substrat: Die Ta ₂ O ₅ -Sinteranoden	10
2.2.2	PEDOT als Kathodenmaterial in Ta / Ta ₂ O ₅ - Kondensatoren	13
2.2.3	Abscheidung von EDOT aus Mikroemulsionen	17
2.2.4	Metallabscheidung auf ICPs	18
2.3	Grundlagen der elektrochemischen Quarzmikrowaage (EQMW)	21
3	Experimentelle Voraussetzungen	24
3.1	Chemikalien	24
3.2	Elektrolyte und Messelektroden	25
3.3	Verwendete Arbeitselektroden	26
3.3.1	Goldbleche	26
3.3.2	Chemisch mit PEDOT beschichtete Objektträger	26
3.3.3	Eingesetzte Tantal-Sinteranoden	27
3.4	Verfahrensdiagramm zur Tantal-Anoden-Beschichtung	28
3.5	Messtechnik	29
3.6	Materialien bei der EQMW	29
3.7	Oberflächen- und Schichtanalytik	30
3.7.1	XPS-Analytik	30
3.7.2	EDX- und REM-Messungen	30
4	Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten	32
4.1	Übersicht der Eigenschaften von ICPs der Thiophenklasse	32
4.1.1	Elektropolymerisation von ICPs	32
4.1.2	Redox-Prozesse von ICPs der Thiophenklasse	34
4.1.3	Interkalations- und Expulsionsvorgänge bei ICPs	38
4.2	Messungen mit der EQMW zur Aufklärung von Dotierungsprozessen	41
4.2.1	EQMW-Messungen an Poly-3-Phenylthiophen	42
4.2.2	EQMW-Messungen an weiteren Thiophenderivaten	63
4.2.3	EQMW-Messungen mit Steps an P3PhT	65
4.3	Oberflächenanalytik zur Aufklärung von Dotierungsprozessen	68
4.3.1	EDX-Analytik	68
4.3.2	XPS-Messungen	71
5	PEDOT als Kathodenmaterial in Tantal-Kondensatoren	74
5.1	Voraussetzungen für die Elektropolymerisation	74
5.1.1	Modellvorstellung und Kenngrößen für die Tantal-Sinter-Anoden	74
5.1.2	Modellvorstellungen der elektrochemischen Polymerisation	76
5.1.3	Diffusionsprozesse bei den porösen Sinteranoden	77
5.1.4	Potentialverteilung und applizierte Stromdichte	79
5.2	Polymerisation auf dem Modellsystem „Objektträger“	82
5.3	Polymerisation auf den Tantal-Anoden	88
5.3.1	Potentiostatische Abscheidung	88
5.3.2	Puls-potentiostatische Abscheidung	89
5.4	Charakterisierung der Tantal-Kondensatoren	95
5.4.1	Makroskopischer Vergleich	95
5.4.2	Mikroskopischer Vergleich	95
5.4.3	REM-Aufnahmen	97
5.4.4	Schliffprofile	98
5.4.5	Impedanzspektren	100
5.5	Kupferabscheidung auf die Polymerschicht	104
6	Zusammenfassung	108
7	Liste der verwendeten Gleichungen	114
8	Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen	116
9	Literaturverzeichnis	120
10	Anhang	127

1 Einleitung

Die Entdeckung des Phänomens, dass Polyacetylen durch chemische oder elektrochemische p- (bzw. n-) Dotierung metallische Eigenschaften annehmen kann, liegt 25 Jahren zurück [Schi01], [Mac01], [Heeg01]. Seither haben sich intrinsisch leitfähige Polymere (ICP) ein weites Anwendungsfeld erschließen können. Grundlage hierfür waren einerseits die metallischen Eigenschaften, andererseits ihre variablen Eigenschaften bezüglich Leitfähigkeit (Abbildung 1.2), Absorption und Schichtstrukturen. Die Möglichkeiten, ICPs an die jeweiligen Fertigungsprozesse anzupassen, sind vielfältig. Bekannteste Vertreter sind Polyanilin, Polypyrrol, Polythiophen und deren Derivate.

ICPs sind der Substanzklasse der kombinierten Elektronen- und Ionenleiter mit hoher Redoxkapazität aus weicher Materie und entsprechend variablen Eigenschaften zuzuordnen [Schu00], [Schu99]. Während sie im oxidierten Zustand an die Leitfähigkeit von z.B. Kupfer heranreichen [Osak00], gehören sie im reduzierten Zustand zu den Halbleitern bzw. Isolatoren. Ihre Temperaturstabilität ist gering, durch Modifizierung der Monomerstruktur lassen sich aber auch Polymere mit erhöhter Stabilität gegenüber hohen Temperaturen und widrigen Umwelteinflüssen gewinnen. Ein gutes Beispiel hierfür ist das Monomer 3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT, Handelsname Baytron[®] M), das aufgrund seiner Monomerstruktur eine gegenüber anderen ICPs wesentlich höhere Temperaturstabilität besitzt (ca. 280 °C) [Merk02].

Ausgehend von den bisherigen Ausführungen lassen sich die Anwendungspotenziale für ICPs zunächst grob in die Bereiche konstanter und variabler Beschichtungen aufteilen (Abbildung 1.1), wobei der Übergang z.T. fließend ist.

ICPs mit konstanter Beschichtung

Oft werden die Polymerbeschichtungen nach der Bildung nicht mehr verändert. Man nutzt lediglich topographische und elektronische ICP-Eigenschaften für das jeweilige Produkt. So kann z.B. die Porenstruktur für Membranen oder als Matrix für Enzyme oder andere Katalysatoren dienen. Hierbei wird versucht, das leitfähige Polymer als Matrix für Nano-Katalysatoren zu nutzen. Ein Beispiel ist der erhoffte Einsatz als Trägermatrix in Katalysatorschichten für Niedertemperaturbrennstoffzellen [Bouz01], [Shan00].

Die variable Geometrie der leitfähigen Polymere kann zur Mikrostrukturierung verwendet werden. Hierzu kann man außer der direkten Strukturierung während der Polymerisation auch den Weg der Vor- oder Nachstrukturierung wählen [Schu99].

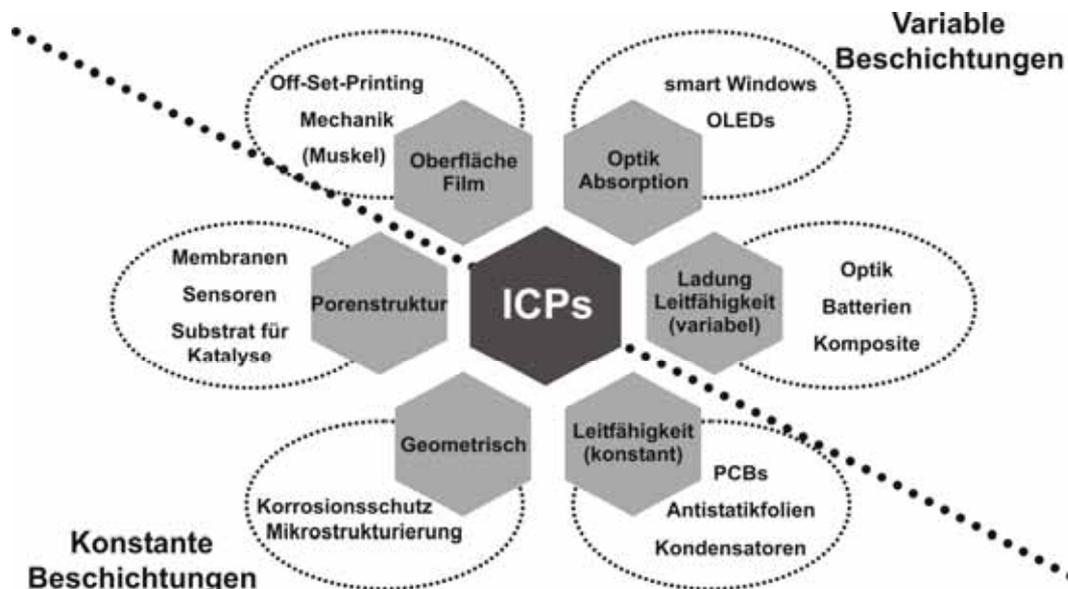


Abbildung 1.1: Systematische Einteilung des technischen Einsatzes von ICPs

Je nach gewähltem Prozessweg erhält man dabei durch Abscheidung des leitfähigen Polymers, die Aufbringung von Masken, die Ionenimplantation oder Laserablation die gewünschten (positiven) Strukturen. Diese lassen sich durch die Kombination der Methoden und ihrer Abfolge zu einem Gesamtprozess zusammenfügen, der die gewünschten Mikrostrukturen liefert. Die Anwendung von ICPs in der Bohrlochmetallisierung von Leiterplatten (PCBs) ist ein gutes Beispiel für eine lokalisierte, stromlose Metallisierung eines vorstrukturierten Isolators: das Bohrloch wird stromlos lokalisiert mit MnO_2 beschichtet, das dann in einer stromlosen Polymerisationsreaktion mit PEDOT beschichtet wird. Diese Schicht kann dann als Kathode für die Cu-Abscheidung dienen [Schu00], [Schat97].

ICPs mit variabler Beschichtung

Der Einsatz von ICPs mit funktionalen, variablen Eigenschaften ist anspruchsvoller und interessanter. Prinzipiell können alle genannten Eigenschaften genutzt werden, vor allem die Leitfähigkeit (Abbildung 1.2), die Redoxkapazität, die Absorptionsänderung, aber auch die variable Hydrophilie oder mechanische Spannung.

Ein simpler Potenzialwechsel führt z.B. bei Poly-N-Methylpyrrol zu einem Farbwechsel von gelb (reduziert, -0,5 V) zu grün (oxidiert, +0,85 V) und bei Poly-3-Methylthiophen von rot (reduziert, -0,5 V) zu blau (oxidiert, +1,1 V).

Die vor 20 Jahren vor allem favorisierte Anwendung in Batterien hat bisher nur zu vereinzelt Realisierungen geführt. Eine der zukunftssträchtigen Anwendungen von ICPs ist der Einsatz in organischen LED's. Organische Displays sind bei geringerem Leistungsbedarf leuchtstärker und leichter als LC-Displays. Durch den vorhandenen Markt (z.B. Handys) wird der weltweite Umsatz mit OLED's in den nächsten zehn Jahren voraussichtlich um den Faktor zweihundert zunehmen (von 0,1 Mrd. € 2003 auf 20 Mrd. € 2010), während sich der Umsatz mit LC-Displays im selben Zeitraum „nur“ ca. verdoppeln wird (von 25 Mrd. € 2003 auf 45 Mrd. € 2010). Das physikalische Prinzip besteht darin, Elektronen und Löcher in der ICP-Schicht unter Emission zur Rekombination zu bringen [Frie99]. Probleme bestehen noch bei den Kosten, der Lebensdauer und der Empfindlichkeit der eingesetzten organischen Verbindungen.

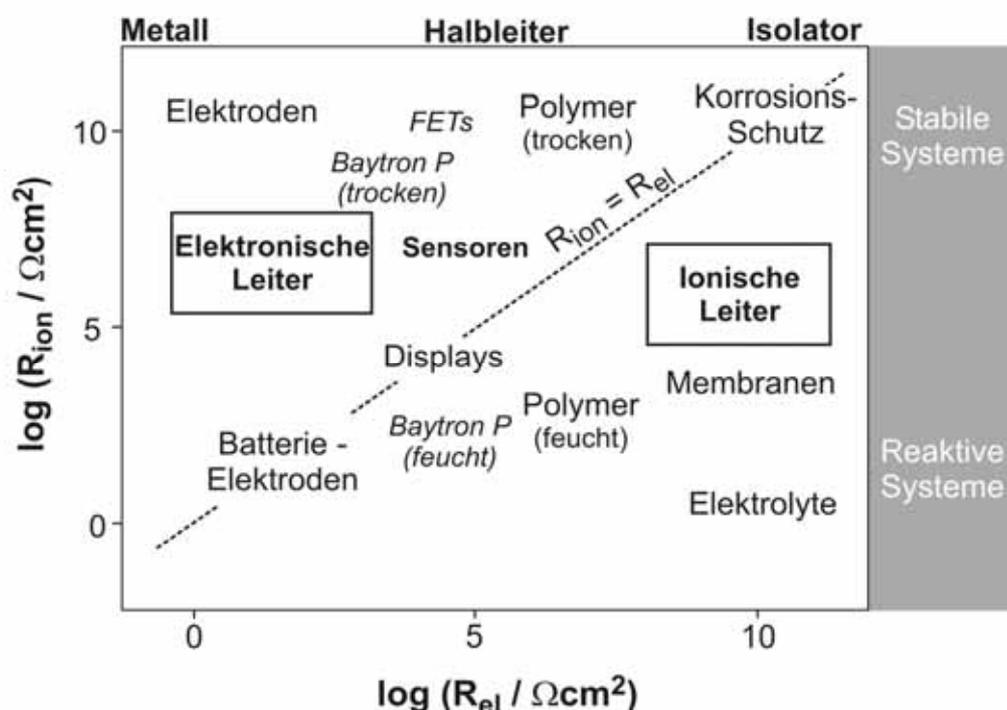


Abbildung 1.2: Elektronische und ionische Leitfähigkeit von ICPs und daraus resultierende Einsatzmöglichkeiten

Die potenzialabhängige Hydrophilie ist z.B. für den Offsetdruck vorgeschlagen worden [Koss91] und wird seit kurzer Zeit verstärkt für den Einsatz in Radio

Frequency Identification Tags (RFID) vorangetrieben. Die potenzialabhängige mechanische Spannung von Polymerschichten ist in [Stöck93] beschrieben.

Abbildung 1.2 zeigt die Spanne des Einsatzbereiches bezogen auf die elektronische und ionische Leitfähigkeit.

Ein weiterer Einsatzbereich von ICPs, der u.a. Thema der vorliegenden Arbeit ist, ist die Nutzung in Elektrolytkondensatoren [Merk02], [Mich01]. Seit ca. 10 Jahren werden hier leitfähige Polymere mehr und mehr als Kathodenmaterial verwandt. Abbildung 1.3 zeigt das zugehörige Prozessschema.

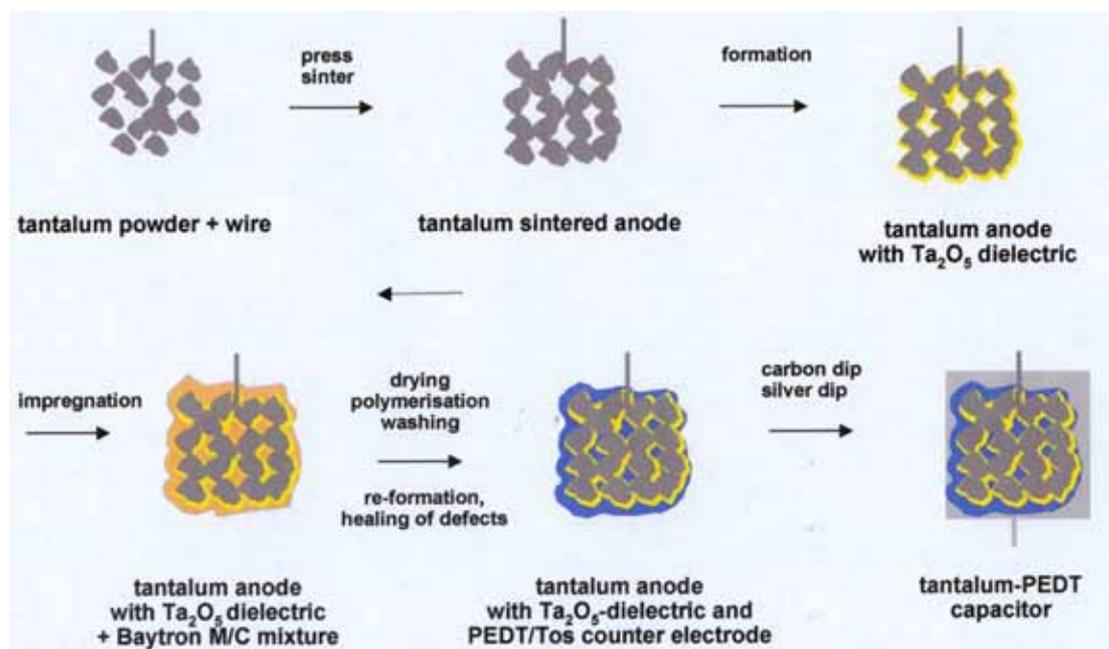


Abbildung 1.3: Prozessschema für ICPs in Elektrolytkondensatoren [Mich01]

PEDOT (Baytron[®] M) ist besonders geeignet. Es besitzt eine gegenüber MnO₂ ca. 1000-fach höhere Leitfähigkeit und ist im Gegensatz zu anderen ICPs sehr temperaturbeständig (Abbildung 2.9). Ein weiterer großer Vorteil besteht darin, dass das Polymer ein Durchbrennen des Kondensators (Explosion) unterdrückt. Im Gegensatz zu z.B. PEDOT ist das traditionell verwendete MnO₂ ein Sauerstofflieferant und begünstigt eher den sog. „thermal runaway“, der zu Zerstörung des Kondensators führt.

Die vorliegende Arbeit wird mehrere Aspekte der technischen Anwendung von ICPs in Kondensatoren näher beleuchten.

Zunächst werden die grundlegenden Eigenschaften von Polymerschichten von 250 nm bis ca. 20 µm untersucht. Hierbei spielen Abscheidebedingungen,

Schichtphänomenologien und Interkalations- und Expulsionsvorgänge eine entscheidende Rolle, so dass sie natürlicherweise im Fokus der Betrachtungen stehen.

Bei den anschließenden Untersuchungen zum Einsatz von ICPs als Kathodenmaterial in Kondensatoren wird an den Kondensatoranoden der technische Einsatz demonstriert und es werden Lösungswege hierzu aufgezeigt.

Entscheidend für den angestrebten elektrochemischen Prozessweg sind hier die porösen Strukturen der Sinter-Anoden und die aus der Beschichtung mit ICPs resultierenden funktionalen Schichten, wobei die elektrischen Kenngrößen der fertigen Kondensatoren eine wichtige Rolle spielen.

Abschließend wird die Machbarkeit der Metallabscheidung auf ICPs demonstriert und untersucht. Dies dient dem Ziel, den letzten Verfahrensschritt aus Abbildung 1.3 elektrochemisch nachzubilden und somit einen alternativen Weg zum bisherigen Prozess aufzuzeigen.

2 Theoretische Grundbetrachtungen

2.1 Grundlagen des technischen Einsatzes von ICPs

Der technische Einsatz von leitfähigen Polymeren kann sowohl durch chemische als auch durch elektrochemische Abscheidung realisiert werden. Zumeist wird die chemische und damit stromlose Polymerabscheidung verwendet (z.B. bei der Fertigung von Leiterplatten). Abbildung 2.1 zeigt ein allgemeines Einsatzschema für den technischen Einsatz. Es müssen jedoch einige unabdingbare Voraussetzungen erfüllt sein.

Für das Substrat gilt, dass es anodisch polarisierbar sein muss, d.h. die anodische Polymerisation des ICP muss stattfinden können.

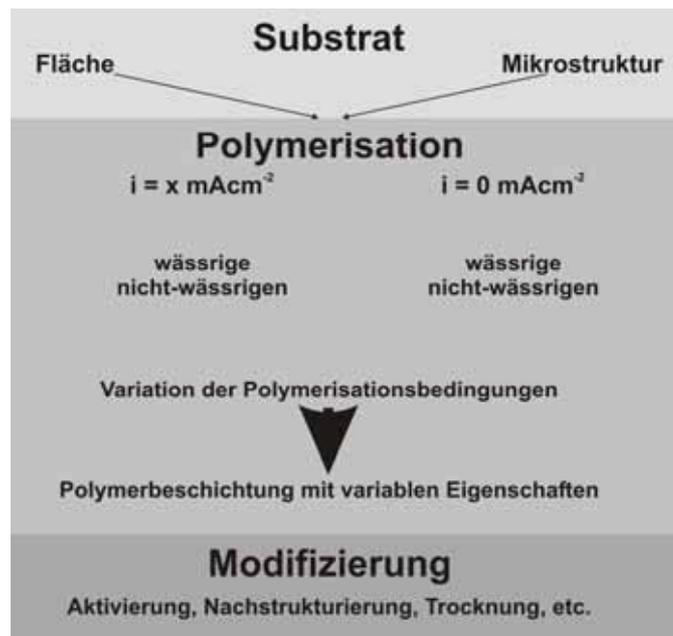


Abbildung 2.1: Allgemeine Übersicht über die Prozessschritte beim Einsatz von ICPs

Zur Polymerisation müssen für das eingesetzte leitfähige Polymer ebenfalls gewisse Randbedingungen beachtet werden:

- genügend hohe Löslichkeit des Monomers im verwendeten Lösemittel
- ausreichende Solvatisierung des geeigneten Elektrolytsalzes
- zur Schichtbildung notwendige geringe Oligomerlöslichkeit im Elektrolyten

- ausreichend hohe elektrochemische Stabilität des Lösemittels gegenüber anodisch und kathodisch applizierten Potentialen während der Abscheidung und Modifikation des ICPs
- daraus folgt, dass eine ausreichende elektrochemische Stabilität des Lösemittels gegenüber Disproportionierung vonnöten ist. Sie bestimmt den experimentell verfügbaren Potentialbereich im verwendeten Elektrolyten.
- keine Inhibierung der Aktivität der Metallelektrode durch elektrosorbierte Elektrolytbestandteile

Die Polymerisation kann galvanostatisch (bzw. potentiostatisch) oder stromlos erfolgen (wie z.B. bei der Bohrlochmetallisierung). Für den galvanostatischen und auch für den potentiostatischen Weg gilt, dass die Abscheidung sowohl aus wässrigen Medien (z.B. Mikroemulsionen) als auch aus nicht-wässrigen Lösemitteln (z.B. Acetonitril) erfolgen kann.

Die anschließende Modifizierung einer funktionalen Polymerschicht kann auf verschiedene Art und Weise vollzogen werden. Hierzu zählen u.a. die Aktivierung der Schicht durch z.B. Potential-Pulsprogramme oder eine der Beschichtung nachfolgende Mikrostrukturierung.

Sind alle oben genannten Voraussetzungen erfüllt, kann man den geplanten technischen Einsatz wie in Abbildung 2.1 dargestellt durchführen.

2.2 ICPs in Elektrolytkondensatoren

Der hier untersuchte technische Einsatz von Poly-3,4-Ethylendioxythiophen (PEDOT) in Kondensatoren wird erst seit einigen Jahren praktiziert. Kondensatoren haben in elektronischen Geräten vielfältige Funktionen. Tabelle 2.1 zeigt den Vergleich der charakteristischen Kenndaten für drei verschiedene Kondensatortypen. Die hier untersuchten Tantal-Kondensatoren mit den ICP-Kathoden-Schichten gehören zur Kategorie der Elektrolyt-Kondensatoren. Aufgrund der eingesetzten porösen Sinterstrukturen beim Tantaloxid, erreicht man auf kleinstem Volumen eine sehr hohe Kapazität, woraus die hohe Volumeneffizienz resultiert.

Nachteile, die weiter unten noch präziser ausgeführt werden, sind die auftretenden hohen Leckströme, die niedrige Frequenz und Polarität der Bauteile.

Tabelle 2.1: Vergleich von drei Kondensatortypen: Polymer-Folien, Keramik und Elektrolyt Kondensatoren mit einigen typischen Anwendungen [Mich01]

Polymer foil capacitors	Ceramic capacitors	Electrolyte capacitors
<p>Dielectric material: Polymer (PP, PS, PET, PC), paper</p> <ul style="list-style-type: none"> • $\epsilon_r = 2 - 4$ • $d = 1 - 3 \mu\text{m}$ • $C: 10 \text{ pF} - 10 \mu\text{F}$ • $\tan \delta = 0,2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ <p>+: low cost -: Temp. and moisture sensitive</p>	<p>Dielectric material: Ceramic (low K e.g. mica, high K: BaTiO₃)</p> <ul style="list-style-type: none"> • $\epsilon_r = 10 - > 10^4$ • $d = 10 - 30 \mu\text{m}$ • $C: 1 \text{ pF} - 10 \mu\text{F}$ • $\tan \delta = 1 \cdot 10^{-3} - 50 \cdot 10^{-3}$ <p>+: excellent multi-purpose capacitor -: aging, high temp. coeff.</p>	<p>Dielectric material: Anodic valve metal oxides (Al₂O₃, Ta₂O₅)</p> <ul style="list-style-type: none"> • $\epsilon_r = 2 - 27$ • $d = 20 - 500 \text{ nm}$ • $C: 10 \mu\text{F} - 1 \text{ F}$ • $\tan \delta = 40 \cdot 10^{-3}$ <p>+: highest volume efficiency -: high leakage current, low frequency, polar devices</p>
<p>Applications: Filter, high frequency, low loss, timing and tuning circuits, blocking</p>	<p>Applications: Low K: blocking, filtering/smoothing, High K: coupling / decoupling, filtering / smoothing, energy storage</p>	<p>Applications: Blocking, coupling, decoupling, interference suppression, energy storage, filtering smoothing, RC and timing circuits, RFI</p>

Einsatzgebiete für diesen Typus von Kondensatoren finden sich von der Regeltechnik bis (neuerdings) hin zu Supercaps, die als Energiespeicher dienen. Abbildung 2.2 zeigt den Potential- und Kapazitätsbereich, in dem die verschiedenen Kondensatoren eingesetzt werden können.

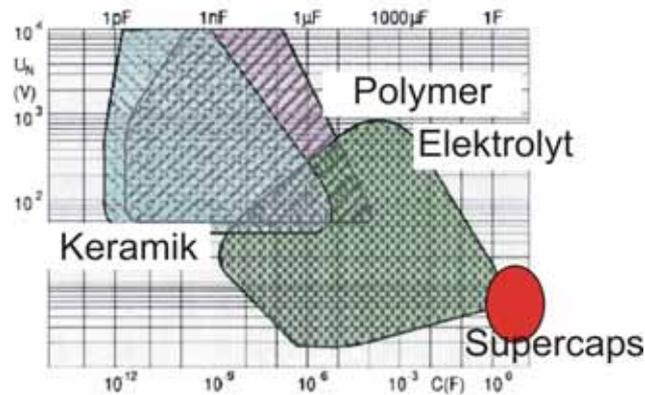


Abbildung 2.2: Einsatzbereiche der verschiedenen Kondensatortypen

Wie bereits erwähnt, werden seit einigen Jahren immer stärker leitfähige Polymere als Kathodenmaterial in der Kondensatorfertigung eingesetzt. Traditionell wird bei den Elektrolytkondensatoren MnO_2 als Kathodenmaterial verwendet. Demgegenüber bietet der Einsatz von PEDOT vielfältige Vorteile:

- niedrigerer Serienwiderstand
- „Selbstheilung“ des Kondensators bei Oberflächendefekten
- kein sog. „thermal runaway“ des Kondensators
- niedrigeres Thermalbudget bei der Herstellung

Der Serienwiderstand ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Hierbei wird der Widerstand und damit auch die Leitfähigkeit der einzelnen Komponenten addiert und lässt eine Aussage über die Qualität des Bauteiles zu. Beim substituieren von MnO_2 durch PEDOT erhält man für die Kathode also eine ca. 1000-mal höhere Leitfähigkeit (Abbildung 2.9) für diesen Teil des Kondensators. Dies führt zu einer besseren Kontaktierung zur Verkapselung des Bauteils und verbessert somit die elektrischen Kenndaten des Kondensators.

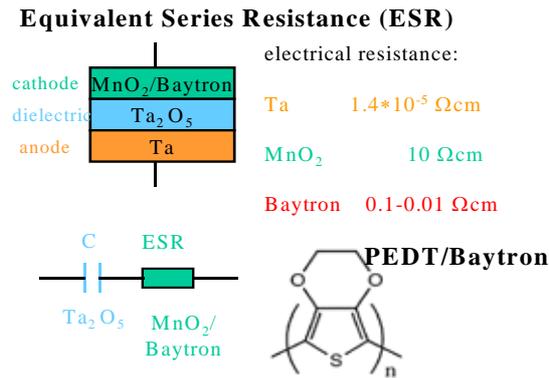


Abbildung 2.3: Zusammensetzung des Serienwiderstandes bei Tantal-Polymer-Kondensatoren [Mich01]

2.2.1 Das Substrat: Die Ta₂O₅-Sinteranoden

Die Kenndaten der Tantal-Sinteranoden hängen vom Herstellungsprozess ab (Abbildung 1.3). Hierbei wird ausgehend von Tantal-Pulver zunächst das Material mit einem Draht zur Tantal-Anode gesintert. Anschließend wird das Dielektrikum (Ta₂O₅) formiert. Das Ausgangsmaterial (Tantal-Pulver) hat eine Oberfläche von ca. 1 m²g⁻¹. Für die hier verwendeten Sinteranoden ergäbe sich somit bei einem Gewicht von 50 mg eine theoretische Oberfläche von 500 cm². Die wahre Oberfläche liegt jedoch bei nur ca. 50 % dieses Wertes, so dass von einer zugänglichen Oberfläche von ca. 250 cm² für die Sinterelektroden ausgegangen werden kann. Diese Abweichungen können auf die Sinterung des Pulvers und die anschließende Oxidformierung zurückgeführt werden. Dabei ergibt sich ein Totvolumen von ca. 70-75 % für die gesinterte Tantal-Anode, d.h. vom geometrischen Volumen sind lediglich 25-30 % durch die Sinterkörper ausgefüllt. Aus quecksilberporosimetrischen Messungen erhält man für die Poren eine Aufschlüsselung der Porengröße in der Sinterelektrode. Die durchschnittliche Porengröße liegt bei ca. 700 nm, wobei die Porengröße zwischen 100 nm und 1 μm variiert. Abbildung 2.4 zeigt REM-Aufnahmen der Anodenoberfläche (siehe hierzu auch Abbildung 5.22).

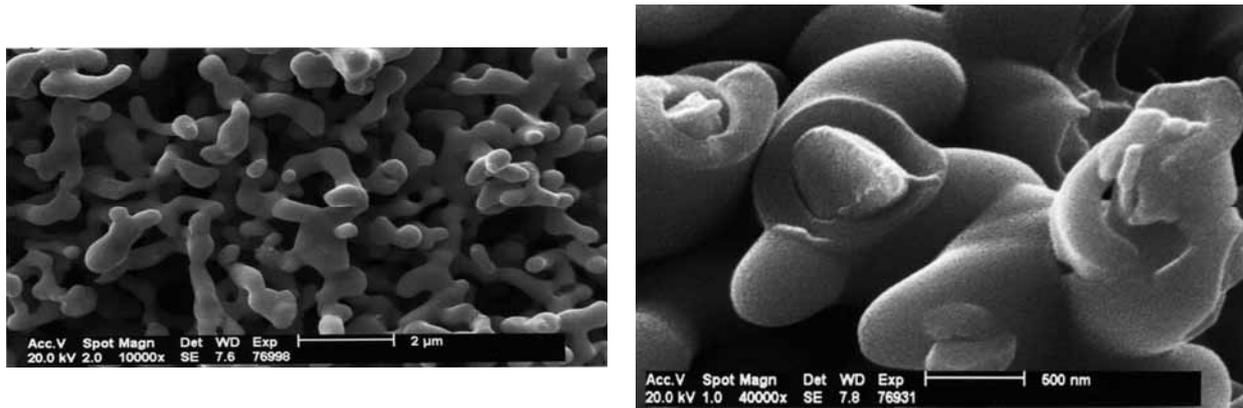


Abbildung 2.4: REM-Aufnahmen der Tantal-Sinteranoden [Mich01]

Man erkennt die tentakelartige Oberflächenstruktur. Im rechten Teil der Abbildung ist ein Querschnitt durch ein Tantal-Tentakel dargestellt. Die große Oberfläche der resultierenden Anoden lässt sich erahnen.

Auf der Tantal-Tantaloxid-Oberfläche kann es zu Defektstellen kommen. In Abbildung 2.5 ist eine solche Dislokation zu sehen [Pozd00], [Verm57], [Jack73], [Paw64]. Resultat dieser Fehlstellen ist eine Verstärkung der Leckströme des fertigen Kondensators [Pozd98].

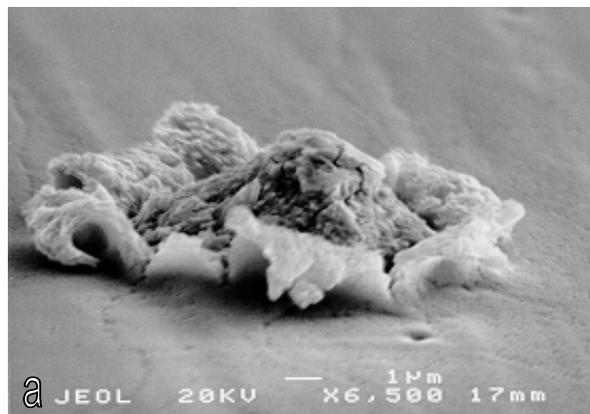


Abbildung 2.5: Dislokation auf der Tantal-Tantaloxid-Matrix in einer REM-Aufnahme [Pozd00]

An den Dislokationen auf der Tantal-Tantaloxid-Matrix kann es je nach eingesetztem Kathodenmaterial zu Reaktionen mit diesem kommen. Für den Fall einer MnO_2 -Kathode zeigt Abbildung 2.6 die resultierenden Reaktionen.

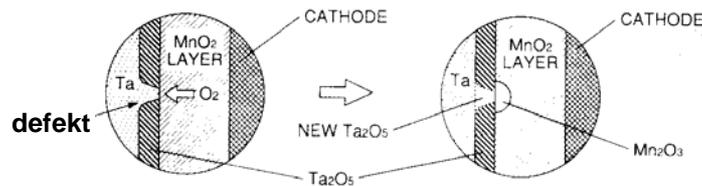


Abbildung 2.6: Reaktion an Dislokationen einer Tantal-Tantaloxid-Matrix im Fall einer MnO₂-Kathode [Mich01]

Nachteilig wirkt sich hier die hohe Volumeneffizienz des Sintermaterials aus, da die Reaktion von Tantal mit dem Kathodenmaterial MnO₂ zu einer fatalen Kettenreaktion mit Rückkopplungseffekten führt. Bei einer größeren Konzentration von Dislokationen auf der Tantal-Tantaloxid-Matrix kommt es durch die höheren Leckströme und die Reaktionen zu einer stark erhöhten Temperatur, die wiederum die Bildung von Defektstellen zur Folge hat. Die Defektstellen wiederum reagieren nach dem in Abbildung 2.6 dargestellten Reaktionsmechanismus, so dass es zu einer Rückkopplung im Kondensator kommt, die im ungünstigsten Fall den sog. „thermal runaway“ zur Folge hat. Diese thermale Zerstörung des Kondensators führt logischerweise zum Ausfall des Bauteils, was fatal für das Gesamtkonstrukt ist. In Abbildung 2.7 ist das Schema für diesen Prozess skizziert.

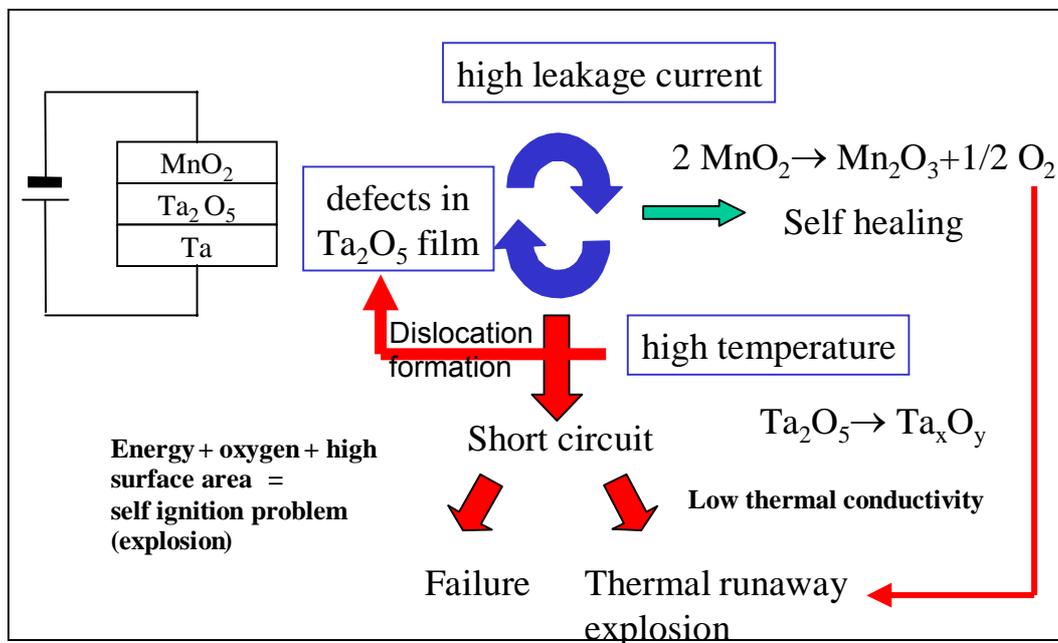


Abbildung 2.7: Mechanismus des "thermal runaway" [Mich01]

2.2.2 PEDOT als Kathodenmaterial in Ta / Ta₂O₅ - Kondensatoren

Neben der bereits erwähnten gegenüber MnO₂ wesentlich besseren Leitfähigkeit ist die zweite wichtige Funktion (bzw. Nicht-Funktion) von PEDOT, dass es schlichtweg nicht zur oben erwähnten Reaktion an den Dislokationen kommen kann. Grund hierfür ist, dass PEDOT im Gegensatz zu MnO₂ einfach kein Sauerstofflieferant ist und es somit nicht zum in Abbildung 2.6 und Abbildung 2.7 dargestellten Reaktionsweg kommt. Stattdessen kommt es lokal zu einer Überoxidation des ICP, das somit inaktiviert wird.

PEDOT wird unter dem Handelsnamen Baytron von der Bayer AG vertrieben. Obwohl PEDOT gegenüber anderen leitfähigen Polymeren wesentlich teurer ist (das Patent wird von der Bayer AG gehalten), ist es diesen jedoch bezüglich der geforderten Eigenschaften haushoch überlegen.

PEDOT

- hat eine wesentlich höhere Langzeitstabilität.
- ist wesentlich temperaturstabiler (bis zu 280 °C / Abbildung 2.9).
- weist eine wesentlich geringere Toxizität auf.

Eine Abschätzung der Kosten beim Einsatz von PEDOT liefert Abbildung 2.8. Aufgetragen sind die Kosten gegen die für den jeweiligen Einsatz benötigte Schichtdicke.

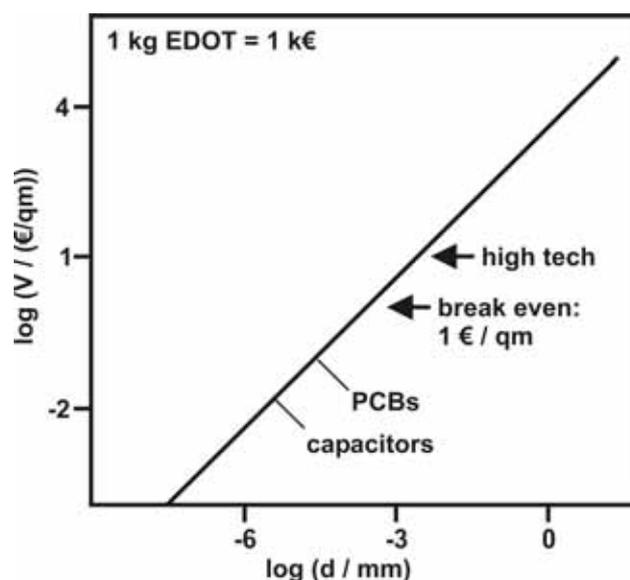


Abbildung 2.8: Abgeschätzte Kosten für den technischen Einsatz von EDOT [Schu03]

Eine Übersicht über die Eigenschaften verschiedener ICPs bietet Tabelle 2.2.

Tabelle 2.2: Wichtige Eigenschaftsmerkmale und physikochemische Kenngrößen für typische Vertreter elektrochemisch zugänglicher leitfähiger Polymere.

Eigenschaft Polymer	$\frac{d_{\text{pol}}}{Q_{\text{pol}}} / \frac{\text{nm}}{\text{mCcm}^{-2}}$	$\frac{Q(\gamma_{\text{max}}^{+/-})}{m_{\text{pol}}} / \frac{\text{C}}{\text{g}}$	$\kappa_{\text{max}} / \frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$U_{\text{Fb}} / \text{V (SHE)}$	E_g / eV	Farbübergang Red → Ox
PANI <i>Anilin</i>	3.8 ¹	259 ¹	< 3 ^{2*}	0.90 ^{3*}	3.33 ³	transparent → grün
PPy <i>Pyrrrol</i>	~3.7 ¹ (ACN, 1% H ₂ O)	71 ^{1#} (PSS)	64 ^{2*} (Tosylat) 11 ^{2*} (LiClO ₄) 8.3 ³ (Tosylat) 0.1 ³ (LiClO ₄)	~0.2 ⁴ -0.38 ^{5*}	2.6 ⁶	dunkelgrün → schwarz
PBT <i>Bithiophen</i>	2.7 (PC) ¹	141 / 133 ²	0.3-1 ³	0.3-0.4 ⁴ 0.87 ^{5*}	2.0-2.2 ⁶	rot → schwarz
P3PhT <i>3-Phenylthiophen</i>		135 / 96 ¹	0.5-0.9 ²		2.0 ³	rot → schwarz
PEDOT <i>3,4-Ethylendioxythiophen</i>	4.0 ^{1*}	216 / 15 ²	0.2-13 ³ 150-180 / 400 ^{4#}	n.b.	1.6-1.7 ⁴	schwarz → tiefblau

Alle Eigenschaften wurden, wenn nicht anders angegeben, im aprotischen Lösemittel Acetonitril (ACN) nach elektrochemischer Polymerisation bestimmt.

PC

Propylencarbonat

*

gemessen im wässrigen Elektrolyten

#

Dotierung mit polymeren Anionen bzw. Massenanteil des Polystyrolsulfonat-Anions (PSS) in Berechnung einbezogen

PANI^{1,2,3}

[Kess90][Diar86][Diar87][Huan01]

PPy^{1,2,3,4,5,6}

[Sear96][Fan96][Kupi96][Paol94][Ramm99][Yang94]

PBT^{1,2,3,4,5,6}

[Seme00][Kara02][Popk03][Popk97][Morg95][Fiku99][Salz98]

P3PhT^{1,2,3}

[Ferr98][Mart95][Yosh93]

PEDOT^{1,2,3,4}

[Wink00][Kara02][Reyn98, Ahon00][Groe00][Groe02]

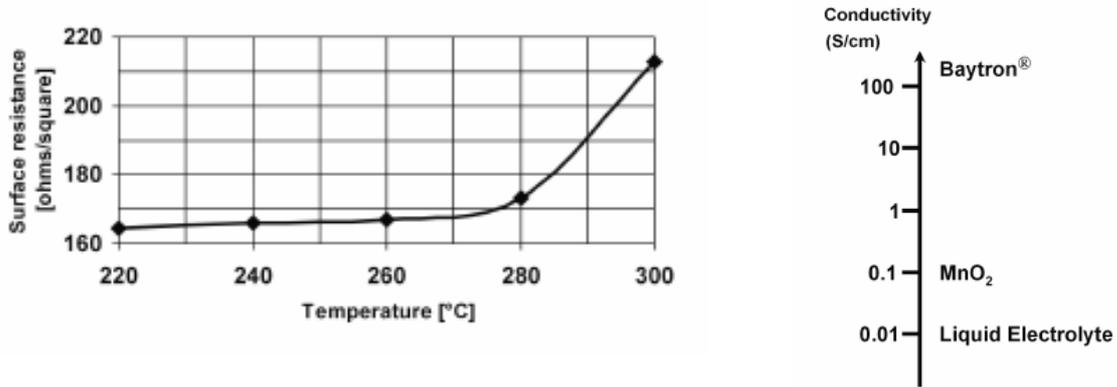


Abbildung 2.9: Temperaturstabilität und Leitfähigkeit von PEDOT [Merk02]

Die Nachteile des Einsatzes von PEDOT sollen hier jedoch nicht unterschlagen werden. Neben den bereits aufgezeigten hohen Kosten muss auch der schwierige Produktionsprozess erwähnt werden. Die Polymerschicht wird zurzeit durch mehrere Impregnationsschritte (chemische Polymerisation) aufgebracht. Dieses Verfahren hat zur Folge, dass die Effizienz der Polymerbeschichtung niedrig ist. Da dieses Verfahren jedoch noch relativ neu ist, besteht durchaus Raum für Verbesserungen. Ein Schritt in diese Richtung ist die in dieser Arbeit vorgestellte elektrochemische Beschichtung der Tantal-Anoden. Dadurch kann die Substratausbeute verbessert und der Preis für den Beschichtungsprozess mit dem ICP verringert werden.

Abbildung 2.10 zeigt den Mechanismus der Thiophen-Polymerisation.

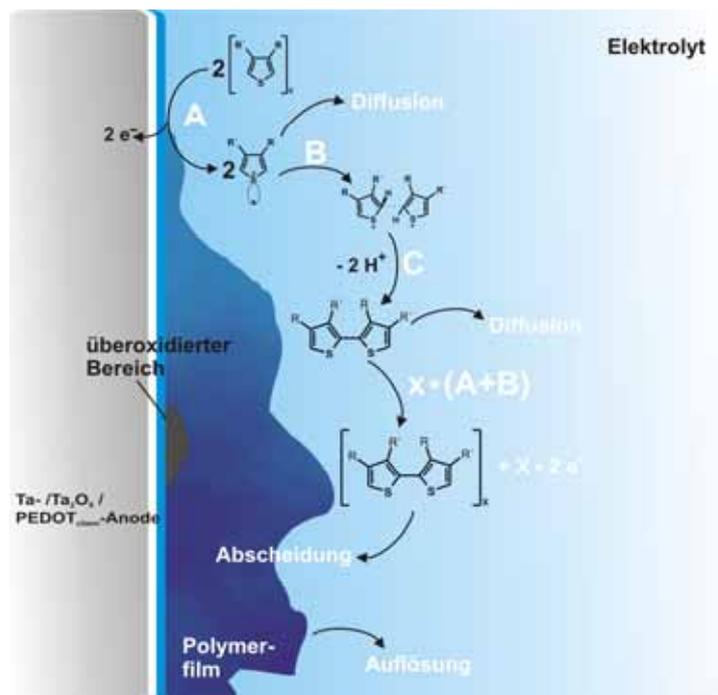


Abbildung 2.10: Mechanismus der Thiophen-Polymerisation

Näheres hierzu und weitere Grundlagen zu ICPs finden sich in [Kara01] und [Stro04]. Hier soll jedoch nicht weiter darauf eingegangen werden, da die theoretischen Grundlagen zum Thema intrinsisch leitfähige Polymere zu genüge an anderer Stelle diskutiert wurden.

Wie bereits erwähnt, wird der Einsatz von ICPs in Kondensatoren mittels chemischer Polymerisation verwirklicht. Hierzu wird als Oxidationsmittel Eisen-(III)-p-Toluen-Sulfonat (Abbildung 2.11) verwendet.

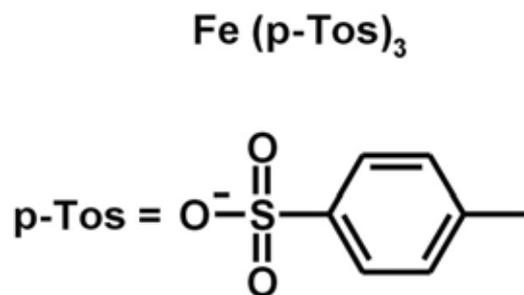


Abbildung 2.11: Das für die chemische Polymerisation verwendete Oxidationsmittel Eisen-(III)-p-Toluen-Sulfonat

Nach mehreren Impregnationen mit der Monomer-Oxidationsmittel-Lösung erhält man eine PEDOT-Schicht, die dem Kondensator als Kathode dient. Entsprechende Polymerschichten sind in Abbildung 2.12 dargestellt.

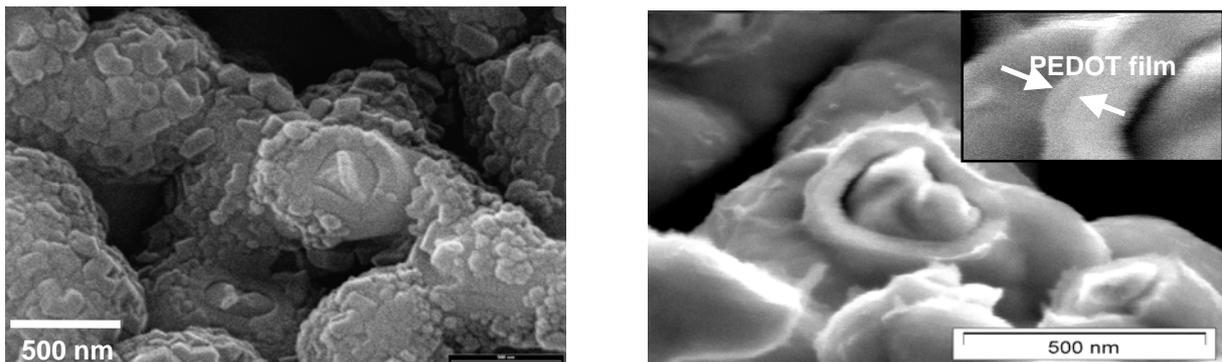


Abbildung 2.12: PEDOT-Beschichtung (chemisch, drei Impregnationszyklen) auf den Tantal-Sinterstrukturen [MerkXX]

Im linken Teil erkennt man ansatzweise die aus Abbildung 2.4 bekannten Tantal-Tentakel. Diese sind jedoch in dieser REM-Aufnahme mit einem schuppenartigem Überzug - dem ICP - bedeckt. Im rechten Teil von Abbildung 2.12 ist ein Querschnitt durch das System $\text{Ta/Ta}_2\text{O}_5/\text{PEDOT}_{\text{chem}}$ dargestellt. Anhand dieses REM-Bildes

kann man für den Impregnationsprozess nach drei Zyklen eine resultierende Schichtdicke von ca. 20 nm abschätzen.

2.2.3 Abscheidung von EDOT aus Mikroemulsionen

3,4-Ethylendioxythiophen ist so gut wie gar nicht in Wasser löslich. Daher werden die meisten Untersuchungen bezüglich dieses Monomers aus aprotischen Lösemitteln vorgenommen. Für technische Anwendungen sind aprotische Lösemittel jedoch wenig geeignet, da sie meist giftig und schwieriger zu handhaben sind als wässrige Medien.

Eine Möglichkeit, um EDOT aus wässrigen Medien abzuscheiden, bieten Mikroemulsionen. Mikroemulsionen stellen thermodynamisch stabile Dispersionen aus mindestens zwei nicht miteinander mischbaren Phasen und einem Tensid als Lösungsvermittler dar. Derartige Lösungen bilden sich beim Mischen der Komponenten spontan und stellen ein optisch transparentes Medium dar. Näheres hierzu findet sich in [Haeg01], [Schlu01] und [Stro04].

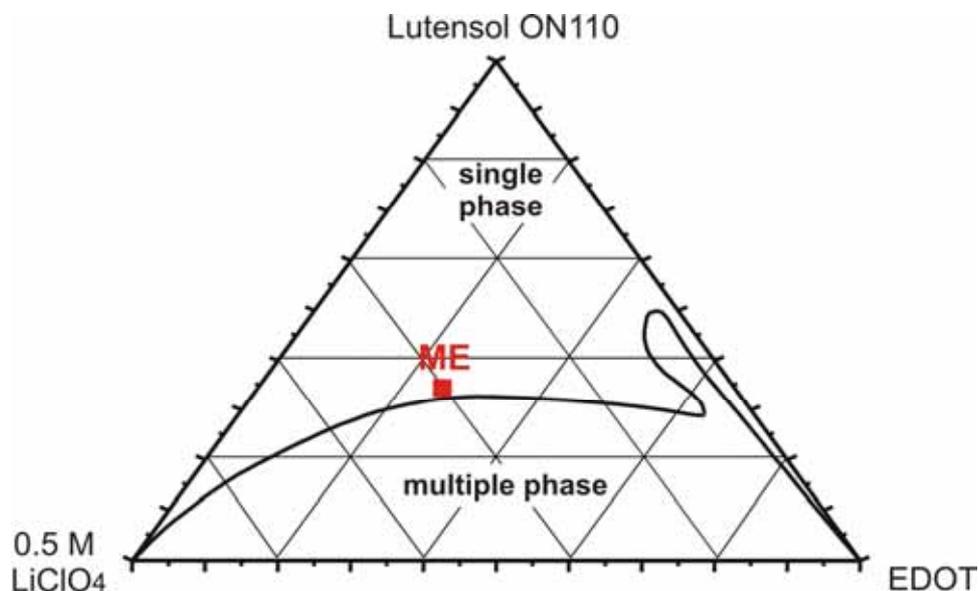


Abbildung 2.13: Isothermes ($T = 20\text{ °C}$), ternäres Phasendiagramm der Komponenten EDOT, Lutensol ON110 und 0.5 M LiClO_4 [Haeg01][Schlu01]

Die Stabilitätsbereiche der in dieser Arbeit eingesetzten Mikroemulsion bestehend aus dem hydrophoben, ölartigen 3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT), einem wässrigen Elektrolyten und einem Polyethoxyalkylether (Lutensol ON110, Abbildung 2.14) können aus Abbildung 2.13 entnommen werden. Das Phasenverhalten ist

gekennzeichnet durch ein breites Mehrphasengebiet unterhalb eines Massenanteils des Tensides von 35 Gew.-%. Bei diesem Tensid-Gehalt ist eine Solubilisierung des Monomers EDOT bis zu 65 Gew.-% möglich [Haeg01], [Schlu01].

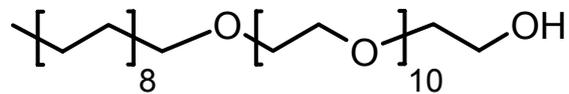


Abbildung 2.14: Lutensol ON110

2.2.4 Metallabscheidung auf ICPs

Die bisherigen Betrachtungen konzentrierten sich auf das Substrat und die funktionale Beschichtung mit PEDOT. Der in Abbildung 1.3 dargelegte Fertigungsprozess für die Kondensatoren wäre mit der PEDOT-Schicht jedoch noch nicht abgeschlossen. Der abschließende Verarbeitungsschritt besteht in der Aufbringung einer Kohlenstoff- und danach einer Silberschicht (per „Dipping“). Diese Schritte dienen einfach der besseren Kontaktierung der Polymer-Kathode mit der Verkapselung des Bauteils, da die Silberschicht den Schichtwiderstand beim Übergang zur Verkapselung reduziert.

Es ist allerdings möglich, auch diesen Verarbeitungsschritt auf elektrochemischem Wege durchzuführen. Hierbei könnte man anstelle von Silber für den letzten Prozessschritt beispielsweise Kupfer oder auch Nickel nehmen. Der Vorteil läge schlichtweg darin, dass durch den Einsatz von z.B. Kupfer statt Silber eine Kostenreduktion für den Gesamtprozess zu erreichen wäre.

Abbildung 2.15 zeigt ein Modell der Metallabscheidung auf ICPs. Grundsätzlich lassen sich vier verschiedene Abscheidungsmöglichkeiten unterscheiden.

Wünschenswert ist die in Abbildung 2.15 mit **A** bezeichnete Metallabscheidung auf der ICP-Schicht. Würde es nur zu einer Abscheidung auf die ICP-Oberfläche kommen, hätte man die gewünschte (geschlossene) Metallschicht, die die Kontaktierung zur Bauteil-Verkapselung sicherstellen könnte. Weniger wünschenswert sind die mit **B** und **C** bezeichneten Abscheidungsmöglichkeiten. Hierbei kommt es zur Präzipitation in die Polymerschicht bzw. in die Poren der Polymerschicht, die bis zur Tantal- bzw. Tantaloxidoberfläche hinab reichen. Dies hätte zur Folge, dass die Leckströme zunehmen, was wiederum die Güte des Kondensators herabsetzen bzw. ihn unbrauchbar machen würde.

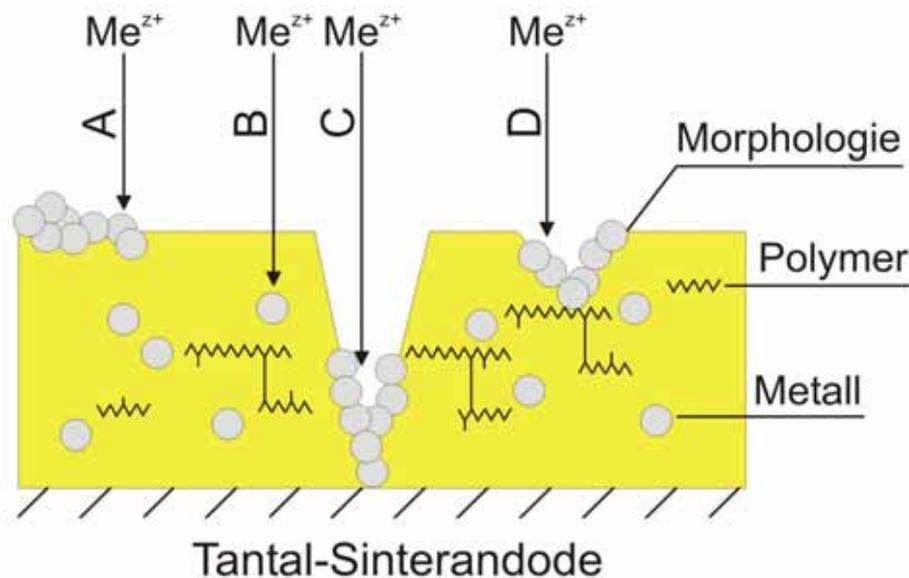


Abbildung 2.15: Modell für die Abscheidung von Metallen auf ICPs

Mit **D** ist die Abscheidung des Metalls in die Oberflächenporen bezeichnet. Im Unterschied zum Abscheidetypus **A** führt die Abscheidung nach **D** zu einer Metallschicht mit wesentlich größerer Oberfläche, was zu einer weiteren Herabsetzung des Übergangswiderstandes führen würde. Der Übergang zwischen den Typen **A** und **D** ist fließend.

Das Ziel der Abscheidung ist also, dass die Metalle sich an der Oberfläche der Polymerschicht niederschlagen und nicht innerhalb des Polymers oder gar an der Oberfläche der Sinteranode.

Erreicht werden kann dies durch die geeignete Wahl der Prozessparameter. So kann durch geeignete Wahl der Konzentration der Metalllösung die Konzentration bevorzugt an der Oberfläche stattfinden.

Es muss jedoch ein wichtiger Punkt beachtet werden: Die Metallabscheidung von z.B. Kupfer findet kathodisch statt. Da das ICP in diesem Bereich jedoch nicht leitend bzw. nur sehr schlecht leitend ist, hätte man Schwierigkeiten die Metallschicht auf diese Art und Weise aufzubringen. Die Lösung liegt in der Anwendung von Pulsprogrammen. Hierbei wird nach erfolgter Polymer-Abscheidung durch einen anodischen Puls das Polymer in den leitfähigen Zustand versetzt. Ein anschließender Sprung auf ein geeignetes kathodisches Potential startet die Abscheidung des Metalls auf die ICP-Schicht. Da die Umladung des Polymers eine bestimmte Zeit benötigt, kann für kurze Zeit die noch vorhandene Leitfähigkeit des Polymers für die Metallabscheidung genutzt werden. Durch die entsprechende Wahl

der Dauer der einzelnen Pulse und durch die Dauer des Gesamtprogramms lassen sich so die gewünschten Metallbeschichtungen verwirklichen.

Die Pulsprogramme haben einen überraschenden Nebeneffekt. In [Tsak01] und [Tsak93] ist beschrieben, dass durch die puls-potentiostatisch gesteuerte Metallabscheidung die Metallschicht vorwiegend auf der Oberfläche gebildet wird.

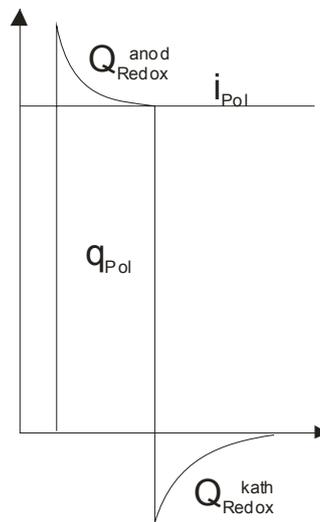


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung eines Puls-Potential-Programms

(Q_{anod} = anodische Pulsladung; Q_{kath} = kathodische Pulsladung; q_{Pol} = Polarisationsladung; i_{Pol} = Polarisationsladung)

2.3 Grundlagen der elektrochemischen Quarzmikrowaage (EQMW)

Die elektrochemische Quarzmikrowaage ist eine sehr sensitive Methode, um Massenänderungen bei Schichtprozessen zu vermessen.

Das Prinzip der EQMW beruht auf der Änderung der Schwingfrequenz eines mit einer Goldschicht bedampften Quarzes. Näheres ist in den Übersichtsartikeln [Butt91] und [Schum90] ausgeführt.

Die Frequenz des Schwingquarzes hängt dabei wie folgt von der abgeschiedenen Masse ab [Oltr94]:

$$f_0 - f = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^R K_f(r, \theta) \mu(r, \theta) r dr \quad 2.1$$

- mit R: Radius der Goldelektrode [cm]
 f_0 : Frequenz des unbeladenen Quarzes [Hz]
 $K_f(r, \theta)$: Differentielle Massensensitivität [Hz g⁻¹]
 $\mu(r, \theta)$: Flächendichte der abgeschiedenen Masse [g cm⁻²]

Für eine vollständige und homogene Beschichtung der piezoelektroaktiven Oberfläche mit einem Film der Dicke l_f und der Dichte ρ_f resultiert ein linearer Zusammenhang der Frequenzänderung mit der Masse m_f , der in der Literatur als Sauerbrey-Gleichung bekannt ist [Saue68]:

$$f_0 - f = \frac{2f_0^2}{\rho_q c_q} l_f \rho_f = K_{\text{int}} \frac{m_f}{\pi R^2} \quad 2.2$$

- mit ρ_q : Dichte des Quarzes, 2,648 g cm⁻³
 c_q : Ausbreitungsgeschwindigkeit Scherschwingung, 3,34·10⁵ cm s⁻¹
 K_{int} : Integrale Massensensitivität, 57 kHz cm² mg⁻¹

Bei einer lokalen, aber konzentrischen Massenbelegung hingegen muss die differentielle Massensensitivität des Schwingquarzes berücksichtigt werden, die mit einer zentralsymmetrischen Gaussverteilung angenähert werden kann [Hein00].

$$K_f = K_{f,0} e^{-a \cdot r^2} \quad 2.3$$

$$K_{\text{int}} = \frac{K_{f,0}}{A} \int_0^A e^{-a \cdot r^2} dA = \frac{2\pi K_{f,0}}{A} \int_0^R r e^{-a \cdot r^2} dr \quad 2.4$$

mit $K_{f,0}$: differentielle Massensensitivität im Mittelpunkt des Schwingquarzes ($r = 0$), $0,133 \text{ Hz ng}^{-1}$

a: Gauss-Faktor 2,11 [Hein00]

Die lokale differentielle Massensensitivität der Scherschwingungsfrequenz ist schematisch und quantitativ richtig für einen 5 MHz Schwingquarz in Abbildung 2.17 wiedergegeben.

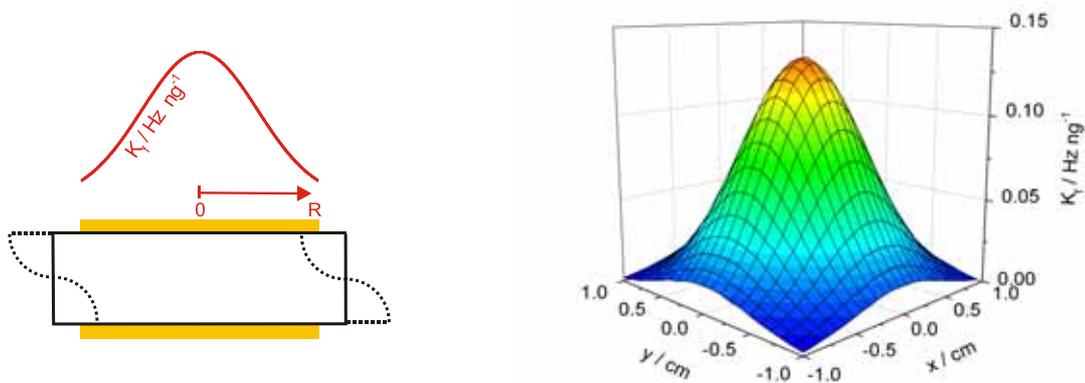


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der Dickenscherschwingung der $\sim 0,4 \text{ mm}$ dicken Quarzplatte einschließlich der differentiellen Massensensitivität K_f (links) und der 3D-Darstellung zur Gaussverteilung der lokalen Massensensitivität K_f , entsprechend der Gleichung 2.4 (rechts).

Die Integration von Gleichung 2.4 ergibt für die integrale Massensensitivität einer zentralsymmetrischen Massenbelegung eine stetig abnehmende Sensitivität des Schwingquarzes mit zunehmender Bedeckung der Goldelektrode. So erzeugt eine scheibenförmige Massenbelegung mit einem relativen Radius von $r/R = 0,5$ eine um den Faktor zwei erhöhte Frequenzantwort verglichen mit einer identischen Massenbelegung der gesamten piezoelektrisch aktiven Fläche. Der genaue quantitative Zusammenhang ist in Abbildung 2.18 dargestellt [Stro04].

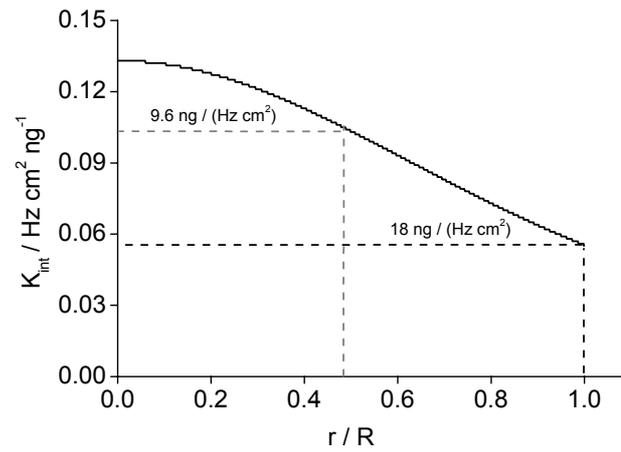


Abbildung 2.18: Integrale Massensensitivität K_{int} in Abhängigkeit vom dimensionslosen Radius r/R des 5MHz Schwingquarzes (AT-cut).

3 Experimentelle Voraussetzungen

3.1 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden für die experimentellen Arbeiten verwendet (aufgelistet sind nur die wichtigsten Substanzen).

Monomere

Baytron M 3,4-Ethylendioxythiophen	techn., destilliert	Bayer	nicht bekannt (n.b.)
Bithiophen	p.a.	Aldrich	
3-Phenylthiophen	p.a.	Aldrich	n.b.

Tenside

Lutensol ON110 Alkylpolyoxoethylenether, C10E11	techn.	BASF	n.b.
---	--------	------	------

Lösemittel

Reinstwasser	$<10^{-6} \text{Scm}^{-1}$	Millipore		
Acetonitril	p.a., destilliert / P ₂ O ₅ getrocknet	Aldrich	R11-20/21/22-36 S16-36/37	F X _n
Isopropanol	techn.	Aldrich	R11-36/38-67 S7-16-24-26	F X _i
Ethanol	p.a., 99.8%	Merck	R11 S7-16	F
Chloroform	techn.	Aldrich	R22-38-40-48/20/22 S36/37	X _n

Elektrolytsalze

LiClO ₄	p.a.	Aldrich	R 9-36/37/38 S 17-26-36	O X _i
LiBF ₄	p.a.	Fluka	R 22-34 S 26-36/37/39-45	O X _i
N(n-Butyl) ₄ BF ₄	p.a.	Aldrich	R 38	X _i
N(n-Butyl) ₄ ClO ₄	p.a.	Aldrich	R 8-36/37/38 S 17-26-36	O X _i
N(n-Butyl) ₄ PF ₆	p.a.	Aldrich	R 34 S 26-27-36/37/39-45	C

Sonstige

Schwefelsäure, 96%	p.a.	Fluka	R 35 S 26-30-45	C
Salpetersäure	p.a.	Fluka	R 35 S 23.2-26-36/37/39-45	C
Wasserstoffperoxid, 30%	p.a.	Sigma	R 34 S 3-26-36/37/39-45	C
Kaliumhydroxid	techn.	Merck	R 22-35 S 26-36/37/39-45	C

3.2 Elektrolyte und Messelektroden

Die Abscheidungen wurden ausschließlich aus Acetonitril (ACN) oder aus einer Mikroemulsion vorgenommen. Die Acetonitrillösung hatte folgende Zusammensetzung:

- 0,05 M EDOT
- 0,1 M Leitsalz (z.B. Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat; Aldrich 99 %)

Das Acetonitril (Sdp. 81°C) wurde zur Entfernung von Wasser mehrere Tage über Phosphorpentoxid unter Rückfluss gekocht und vor dem Ansetzen der Elektrolyte frisch destilliert. Der so wasserfreie Elektrolyt ist in einem weiten elektrochemischen Potentialbereich stabil und erlaubt so die Charakterisierung der Polythiophene auch bei extrem kathodischen Potentialen von $U < -2.5V_{SHE}$ [Izut02][Hama03].

Die Zusammensetzung der verwendeten Mikroemulsion wurde aus dem ternären Phasendiagramm in Abbildung 2.13 entnommen (am Punkt „ME“). Die genaue Zusammensetzung lautet:

- 26 Gew.-% EDOT
- 34 Gew.-% Lutensol ON110
- 40 Gew.-% 0,5 M LiClO₄-Lösung

Die hohe EDOT-Konzentration (ca. 1,7 M) sollte die auftretenden Diffusionseffekte unterdrücken helfen (Leitfähigkeit beträgt 3,4 mScm⁻¹ bei 22,3 °C).

Zum Spülen wurde zusätzlich eine monomerfreie Mikroemulsion verwendet, in der der Wasseranteil entsprechend erhöht wurde (6,7 mScm⁻¹ / 21,4 °C):

- 34 Gew.-% Lutensol ON110
- 66 Gew.-% 0,5 M LiClO₄-Lösung

Die Kupferabscheidungen wurden aus 0,1 M bzw. 0,5 M [CuSO₄ * 5 H₂O]-Lösung in 1 N Schwefelsäure durchgeführt.

Als Bezugselektroden wurden in wässrigen Lösungen eine Hg/Hg₂SO₄-Elektrode mit 0,5 M Na₂SO₄ verwendet ($U_0 = 662$ mV).

In Acetonitril wurde eine gesättigte Kalomel-Elektrode (Hg/Hg₂Cl₂/KCl_{ges.}) mit einem $U_0 = 242$ mV eingesetzt. Zusätzlich wurde bei einigen Messungen in Acetonitril ein

Silberdraht als Bezugselektrode verwendet ($U_0 \sim 200$ mV), um ein wasserfreies Arbeiten zu gewährleisten.

Als Gegenelektroden wurden Platinbleche bzw. Platindrähte eingesetzt.

3.3 Verwendete Arbeitselektroden

3.3.1 Goldbleche

Für die REM-, XPS, und EDX-Aufnahmen wurden PEDOT-Schichten auf ordinären Goldblechen mit ca. 1 x 1 cm Kantenlänge abgeschieden. Die Goldbleche wurden zuvor in Salzsäure, einer Natriumhydroxid-Lösung, Wasser und Acetonitril gereinigt (in dieser Reihenfolge).

3.3.2 Chemisch mit PEDOT beschichtete Objektträger

Die grundlegenden Experimente wurden mit Objektträgern durchgeführt (2,6 x 2,6 cm), die mit chemisch polymerisiertem PEDOT beschichtet waren. Die Objektträger wurden hierzu mit der Polymerisationslösung für die chemische Polymerisation mittels „Spincoating“ mit einer ca. 350 nm dicken PEDOT-Schicht überzogen. Die resultierende PEDOT-Schicht hatte eine Leitfähigkeit von ca. 150 S/cm.



Abbildung 3.1: Objektträger (2,6 x 2,6 cm) mit PEDOT_{chem} (ca. 350 nm; 150 Scm⁻¹) nach 1000 s Beschichtung mit PEDOT aus ACN-Lösung mit 0,05 M EDOT; mit Leitsilberkontaktstelle

Zwecks besserer Kontaktierung wurden die Objektträger mit Leitsilber (Abbildung 3.1) beträufelt und anschließend mit einer Klemme kontaktiert. In Abbildung 3.1 erkennt man deutlich die Bereiche mit den chemisch (blau) und darauf elektrochemisch (schwarz) abgeschiedenen Polymerschichten.

3.3.3 Eingesetzte Tantal-Sinteranoden

Die gesinterten Tantal-Anoden wurden - wie die Objektträger - mit PEDOT beschichtet, um einen leitfähigen Untergrund zu erzeugen (siehe Voraussetzungen für das Substrat in Abbildung 2.1). Die Abscheidung fand hier ebenfalls auf chemischem Wege statt. Bei den Anoden wurde jedoch aufgrund der Geometrie die Schicht mittels Tauchen (1 x) in Polymerisationslösung aufgebracht. Die resultierende Polymerschicht war wesentlich inhomogener als die durch Spincoating aufgebrachte.

Große Probleme ergaben sich - wie bei den Ergebnissen gezeigt wird - bei der Schichtqualität des Polymers auf den Anoden. Hierbei stellte sich schnell heraus, dass die Problemstelle beim Übergang vom Tantaldraht auf den Sinterkörper lag. An dieser Stelle waren die ersten Margen an Tantal-Anoden mit einem nicht durchgängigen Polymerfilm beschichtet, so dass ein hoher Schichtwiderstand entlang dieser „Bruchstellen“ resultierte. Die Anoden wurden, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, auf Metallstegen angebracht angeliefert.

Da das System sehr empfindlich ist, musste, wenn man funktionierende Kondensatoren erhalten wollte, zudem das Problem der Kontaktierung der Polymerschicht zufrieden stellend gelöst werden. Für erste Messungen wurden die Tantal-Anoden von den Stegen getrennt, um die Ankontaktierung zu erleichtern. Ziel war es zunächst, die experimentellen Bedingungen für einen optimal abgeschiedenen Polymerfilm herauszufinden.

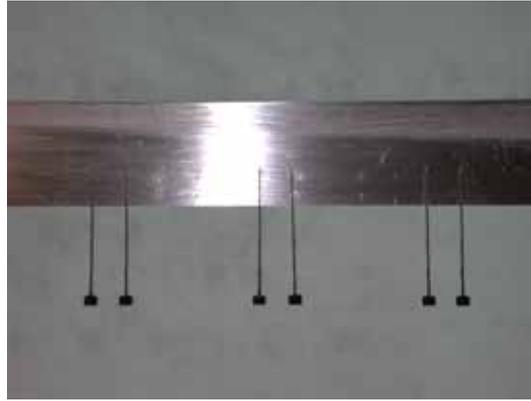


Abbildung 3.2: Steg mit Tantal-Sinterelektroden mit chemisch polymerisiertem PEDOT

Im weiteren experimentellen Verlauf wurde die Polymerschicht auf den Anoden direkt mit einem Golddraht ankontaktiert, um so die elektrochemische Beschichtung vorzunehmen. Hierbei verblieben die Sinter-Anoden jedoch auf den Metallstegen.

3.4 Verfahrensdigramm zur Tantal-Anoden-Beschichtung

Das Verfahrensdigramm (Abbildung 3.3) zeigt die angewendeten potentiostatischen bzw. puls-potentiostatischen Programme.

Die verschiedenen Methoden sollen die unterschiedlichen Wachstumsmorphologien aus konzentrierten (ME) bzw. verdünnten (ACN) Monomerlösungen steuern helfen.

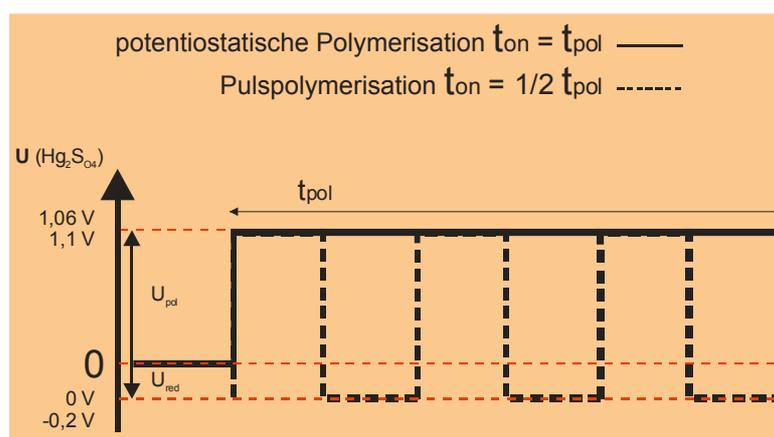


Abbildung 3.3: Verfahrensdigramm für die potentiostatische bzw. puls-potentiostatische Anoden-Beschichtung

3.5 Messtechnik

Der Standard-Messplatz für die (Puls-) Abscheidungen und die Zyklovoltamogramme (CV) bestand aus folgenden Komponenten:

- Potentiostat Schramm, HHU Düsseldorf
- Strommesssystem Schramm, HHU Düsseldorf
- Puls-Generator Schramm, HHU Düsseldorf
- Stromgeber Knick, SN:J40, Berlin
- Standard PC
- Messsoftware „Osiris“

Bei den Messungen zur Quarzmikrowaage kamen zusätzlich zu der Standardapparatur noch folgende Komponenten zum Einsatz:

- Quarz-Schichtdicken-Messgerät Balzers Union OSG301, Balzers, Lichtenstein
- Bedampfungsanlage Balzers Union MED010, Balzers, Lichtenstein

Die Impedanzspektren, die Schichtdickenmessungen und die Schliffprofile wurden bei der Fa. Bayer bzw. bei der HC Starck GmbH durchgeführt.

3.6 Materialien bei der EQMW

Für die elektrochemische Quarzmikrowaage sind unbeschichtete 5 MHz Schwingquarze (KVG Quarz Crystal Technology / $k=18 \text{ ngcm}^{-2}\text{Hz}^{-1}$) eingesetzt worden (Abbildung 3.4). Die Auftragung einer ca. 250 nm dünnen Goldschicht zum Aufbau der Anregungselektroden bzw. der Messelektrode erfolgte in der Bedampfungsanlage mit einer Abscheidungsrate von ca. 10-50 nm/min. Zuvor wurden die Quarze sorgfältig in einer Mischung aus H_2SO_4 / H_2O_2 (1:1) gereinigt und anschließend in Millipore-Wasser ausgekocht. Für die Messungen wurde der Quarz mit selbstaushärtendem Silikongel auf einen Teflonring elektrolytdicht geklebt. Dieser Teflonring wurde anschließend unter die luftdicht (wasserfreies Arbeiten) verschlossene elektrochemische Messzelle geschraubt. Nach dem Experiment wurde das ausgehärtete Silikon zur Quellung in Chloroform eingelegt, so dass der Quarz nach einiger Zeit vorsichtig vom Teflonring getrennt werden konnte. Auf dem

Quarz zurückbleibendes Silikon wurde in einer KOH / Isopropanol-Lösung entfernt und anschließend die Goldbeschichtung in siedendem Königswasser vollständig entfernt.

Die Änderung der Schwingungsfrequenz wurde mit einem Frequenzmessgerät zur Schichtdickenmessung (BALZERS QSG301) mit modifizierter Frequenzspannungswandlung über die A/D-Wandlertkarte aufgenommen.

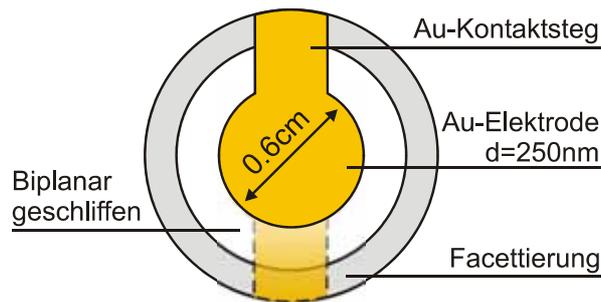


Abbildung 3.4: Biplanar geschliffener 5 MHz AT-cut Schwingquarz (d=13 mm) mit facettiertem Rand und aufgedampften Goldelektroden.

3.7 Oberflächen- und Schichtanalytik

3.7.1 XPS-Analytik

Die ESCA-Messungen wurden sowohl am AGEF e.V. Institut als auch am MPI für Eisenforschung (Düsseldorf) durchgeführt. Näheres hierzu siehe unter [Wolf92] [Stro04] [Stro99].

3.7.2 EDX- und REM-Messungen

Die Messungen zur Aufklärung der Schichtmorphologie (REM) und der Schichtzusammensetzung (EDX) wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop ESEM 30XL (PHILIPS) vorgenommen. Dieses Elektronenmikroskop kann sowohl im Hochvakuum ($p = 6 \cdot 10^{-6}$ mbar) als auch unter reduzierter Atmosphärenbedingungen ($p = 26$ mbar) betrieben werden, wobei die Beschleunigungsspannung zwischen 200 V und 30 kV variiert werden kann. Eine integrierte EDAX-Einheit (Phoenix pro System) erlaubt die lokale Elementaranalyse bis in den Submikrometerbereich, wobei sowohl rasternde Aufnahmen von lateralen Elementverteilungen (sog. EDX-

Mappings) als auch Tiefenscans zur Aufklärung der Schichtkomposition möglich sind. Der anregende Elektronenstrahl führt zu einem effektiven Anregungsvolumen in der zu untersuchenden Probe, welches abhängig von Material und Beschleunigungsspannung Substrattiefen von 0.5-2 μm erreicht.

4 Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten

Bei der Betrachtung der Schichtprozesse stehen die Interkalations- und Expulsionsprozesse im Fokus. Um diese jedoch grundlegend verstehen zu können, sollen hier zunächst die Abscheidecharakteristiken und die Zyklovoltamogramme der ICPs erörtert werden. Anschließend wird ein Modell für die Schichtprozesse entworfen und den Experimenten der elektrochemischen Quarzmikrowaage (EQMW) und der Oberflächenanalytik (EDX, XPS) entgegengestellt. Diese Experimente sollen helfen, das Modellbild der Interkalation und Expulsion in die Polymermatrix weiter zu entwickeln.

Zur Erzeugung der ICPs werden die Monomere aus Abbildung 4.1 verwendet.

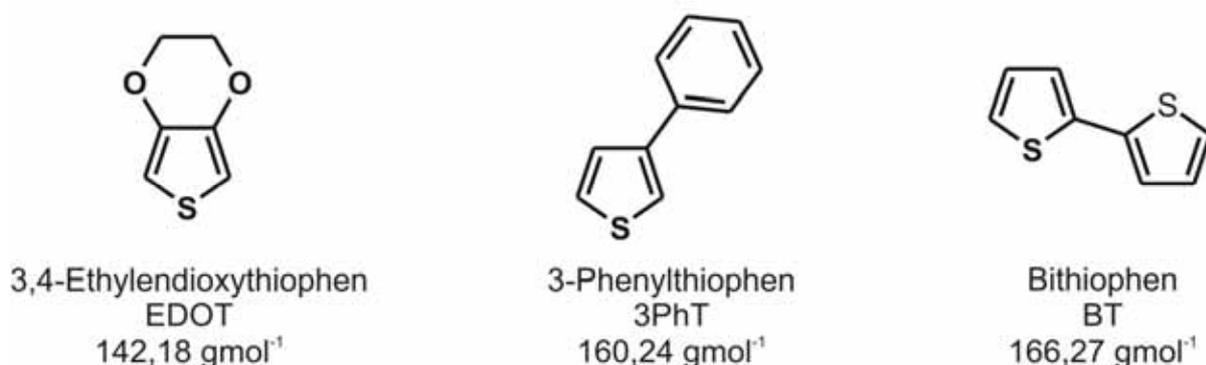


Abbildung 4.1: Untersuchte Monomere mit Angabe der Molmasse und der verwendeten Abkürzungen

4.1 Übersicht der Eigenschaften von ICPs der Thiophenklasse

4.1.1 Elektropolymerisation von ICPs

Für die weiteren Experimente ist einer der wichtigsten Prozessparameter die abgeschiedene Schichtdicke des ICPs bzw. die Stromausbeute während der Abscheidung. Zur Ermittlung der Stromausbeute misst man die Massenänderung während einer galvanostatischen Polymerabscheidung mittels der EQMW. Wie aus Abbildung 4.2 ersichtlich, ist die Massenänderung Δm in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit t_s für den betrachteten Bereich linear.

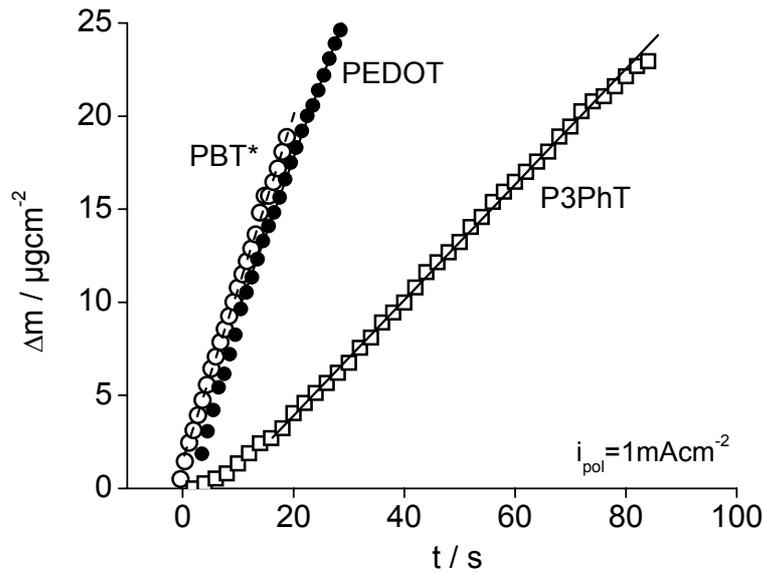


Abbildung 4.2: Massenänderung aus EQMW-Messungen bei galvanostatischer Abscheidung ($i=1 \text{ mAcm}^{-2}$) von Thiophenderivaten (aus ACN bzw. PC).

Eine quantitative Analyse der Messdaten ergibt für die Abscheidung von PEDOT und PBT eine Stromausbeute ζ_{pol} von nahezu 100 %. Die Berechnungen wurden mittels Gleichungen 4.1 und 4.2 vorgenommen [Stro04].

$$\Delta m = K \cdot \frac{1}{(2 + \gamma)F} \int_0^{t_{\text{pol}}} i_{\text{pol}}(t) dt \quad 4.1$$

mit Δm : Filmmasse [mgcm^{-2}]
 i_{pol} : Polymerisationsstrom [mAcm^{-2}]
 t_{pol} : Polymerisationsdauer [s]
 F : Faraday Konstante $9.6485 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$
 K : experimenteller Proportionalitätsfaktor [g mol^{-1}]

$$K_{\text{theor.}} = M_{\text{Mon}} + \gamma M_{\text{BF}_4^-} + (\gamma \cdot \sigma + \delta) M_{\text{Solvens}} \quad 4.2$$

$K_{\text{theor.}}$: theoretischer Proportionalitätsfaktor [g mol^{-1}]
 M_{Mon} : Molmasse Monomereinheit [g mol^{-1}]
 $M_{\text{BF}_4^-}$: Molmasse interkaliertes Gegenion [g mol^{-1}]
 M_{Solvens} : Molmasse Solvens [g mol^{-1}]
 γ : Oxidationsgrad (z.B. 0.3 für PBTh)[Seme96]
 σ : Solvatationsgrad der interkalierten Ionen
 δ : Lösemittelanteil im Polymer pro Monomereinheit

Zu beachten ist jedoch, dass die Polymerisationseffizienz mit einem gewissen Fehler behaftet ist. Die Berechnungen gelten lediglich unter der Prämisse, dass während der Polymerisation keine Solvatmoleküle in die Schicht eingelagert werden.

4. Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten

Entsprechend sind also die in Tabelle 4.1 dargestellten Werte mit Vorsicht zu interpretieren.

Tabelle 4.1: Aus EQMW-Messungen erhaltene Polymerisationseffizienz verschiedener Thiophenderivate [$i_{\text{pol}} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$]

	$M_{ME} + \gamma \cdot M_{BF^-}$ K _{exp.} K _{theor.} [gmol ⁻¹]		ζ_{pol} 100 · $\frac{K_{\text{exp.}}}{K_{\text{theor.}}}$ in %	M _{Solvens} [gmol ⁻¹]
PEDOT	168	184	91	41
PBT **	218	233	94	102 *
P3PhT	70	186	38	41

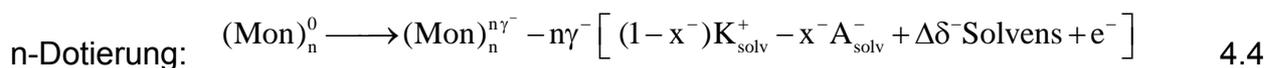
* Propylencarbonat [Stro04]

** Oxidationsgrad γ für PBT: 0,6 [Kara01]

Aus dem Rahmen fällt die Polymerisationseffizienz des P3PhT (ca. 0,38). Grund hierfür dürfte die aus sterischen Gründen gehindert ablaufende Polymerisationsreaktion und das damit verbundene Abdiffundieren von Oligomeren während der Abscheidung sein.

4.1.2 Redox-Prozesse von ICPs der Thiophenklasse

In monomerfreier Lösung lässt sich das elektrochemische Verhalten von Polymeren der Thiophenderivate formal-stöchiometrisch folgendermaßen beschreiben:



mit $\gamma^{+/-}$: Anodischer bzw. kathodischer Dotierungsgrad

$x^{+/-}$: Anionenanteil am Ionenaustausch während des anodischen bzw. kathodischen Dotierungsprozesses

$\Delta\delta^{+/-}$: Änderung des Solvatationsanteils des Lösemittelanteils im Polymer pro Monomereinheit im p- bzw. n-dotierten Zustand

4. Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten

Diese Bruttoformel, der im Prinzip symmetrischen Vorgänge der p- und n-Dotierung des Polymers und ihrer Reversibilität, beschreibt die dabei im Polymerfilm ablaufenden Einzelprozesse.

In Abbildung 4.3 ist eine Übersicht über die verschiedenen Bereiche des Zyklovoltamogramms von PEDOT dargestellt.

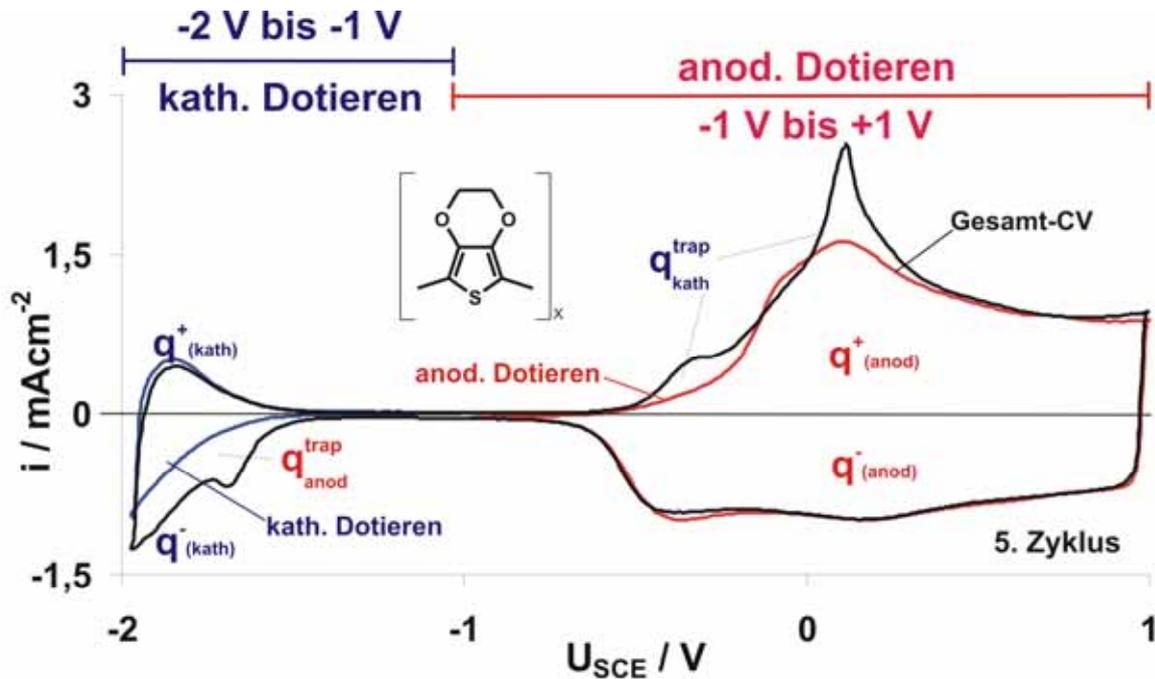


Abbildung 4.3: Gliederung des Zyklovoltamogramms von PEDOT ($i_{pol}=0,3 \text{ mAcm}^{-2}$ bei $c(\text{EDOT})_{\text{ACN}}=0,05 \text{ mol l}^{-1}$; $v=100 \text{ mVs}^{-1}$; $Q_{pol}=100 \text{ mCcm}^{-2}$; $c(\text{TBA})_{\text{ACN}}=0,1 \text{ mol l}^{-1}$)

Hierbei lassen sich zunächst grob die Bereiche des kathodischen (-2 V bis -1 V) und anodischen (-1 V bis +1 V) Dotierens differenzieren¹.

Das kathodische Dotieren markiert den Bereich, in dem Kationen und Lösemittel-Moleküle in den Polymerfilm hineinwandern (z.B. $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+$, ACN). Während des anodischen Dotierens werden Anionen und Lösemittel-Moleküle (u.a. als Solvathülle der Ionen) in die Polymerschicht interkaliert (z.B. $(\text{BF}_4)^-$). Im Bereich zwischen anodischem und kathodischem Dotieren befindet sich der Bereich, in dem sich das

¹ Streng genommen ist die Unterteilung nicht richtig. Im Bereich von ca. $-0,8 \text{ V}_{\text{SCE}}$ bis $-1,5 \text{ V}_{\text{SCE}}$ findet man das Kondensatorverhalten des ICPs. In diesem Bereich fließen (fast) keine Ladungen (s. auch Abbildung 4.4), so dass die Interkalation und Expulsion von Ionen und Neutralteilchen nicht stattfinden sollte. Das dem nicht so ist, wird im weiteren Verlauf der Ausführungen in diesem Kapitel deutlich werden.

4. Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten

Polymer wie ein Isolator verhält (geringe Ladungsträgerkonzentration). Hier findet kaum ein Stromumsatz statt.

Die Teilbereiche werden noch mal in zwei weitere Flächen (anodische und kathodische Teilladungen) gegliedert. Diese werden als kathodische bzw. anodische Ladung des anodischen Dotierens ($q_{\text{anod}}^- / q_{\text{anod}}^+$) und als kathodische bzw. anodische Ladung des kathodischen Dotierens ($q_{\text{kath}}^- / q_{\text{kath}}^+$) bezeichnet.

PEDOT zeigt einen insgesamt reversiblen Verlauf des CVs. Dieses Verhalten wird auch in der Ladungskurve, die durch Integration aus dem CV ermittelt werden kann, nachgewiesen.

Aus den gemessenen CVs kann man entnehmen, dass die gemessenen CVs in bestimmten Teilbereichen übereinstimmen:

$$(q_{\text{kath}}^+)_{\text{Gesamt-CV}} = (q_{\text{kath}}^+)_{\text{CV-kath. Dot.}} \quad 4.5$$

$$(q_{\text{anod}}^-)_{\text{Gesamt-CV}} = (q_{\text{anod}}^-)_{\text{CV-anod. Dot.}} \quad 4.6$$

Diese Bereiche können somit als unabhängig vom potentiodynamisch untersuchten Bereich angenommen werden, d.h. diese Ladungsbereiche sind chemisch gesehen gleich. Daher kann man aus diesen beiden Teilladungen den Oxidationsgrad (bzw. Reduktionsgrad) bestimmen, d.h. den Anteil an Monomereinheiten im Film, die im anodischen Dotierungsbereich in oxidierter Form und im kathodischen Dotierungsbereich als Radikal-Anion vorliegen.

Die kathodische Ladung des kathodischen Dotierens (q_{kath}^-) und die anodische Ladung des anodischen Dotierens (q_{anod}^+) hingegen werden vom vorher durchlaufenen entgegengesetzten Dotierungszustand beeinflusst (durch u.a. „trapped charge“).

Somit kann man aus der Ladung, die das CV indirekt liefert, die Ladung des anodischen und kathodischen Dotierens berechnen.

Hierbei sind:

$$\text{kathodische „trapped charge“ } q_{\text{kath}}^{\text{trap}} = (q_{\text{anod}}^+)_{\text{Gesamt-CV}} - (q_{\text{anod}}^+)_{\text{CV-anod. Dot.}} \quad 4.7$$

$$\text{anodische „trapped charge“ } q_{\text{anod}}^{\text{trap}} = |(q_{\text{kath}}^-)_{\text{Gesamt-CV}}| - |(q_{\text{kath}}^-)_{\text{CV-kath. Dot.}}| \quad 4.8$$

Die kathodische „trapped charge“ ist die Ladung, die im kathodischen Bereich (-2 V bis -1,5 V / s. Abbildung 4.3) interkaliert und im anodischen Bereich wieder

freigesetzt wird, während die anodische „trapped charge“ analog hierzu die Ladung ist, die anodisch (-1 V bis +1 V) interkaliert und kathodisch erst wieder freigesetzt wird.

Die resultierende Überschussladung ist jedoch nicht ausschließlich der „trapped charge“ zuzuordnen. Anteile zu dieser Überschussladung leistet auch die so genannte „Zotti-Ladung“ [Zott95] [Kara01], die jedoch vergleichsmäßig klein ist. Hiermit ist die Ladung gemeint, die nicht von der Dotierung, sondern von chemisch reversiblen Prozessen herrührt. Auch parasitäre Prozesse, wie die Umsetzung von Rest-Sauerstoff in den Poren der Schicht, könnten einen Beitrag zur Verfälschung der „trapped charge“ leisten.

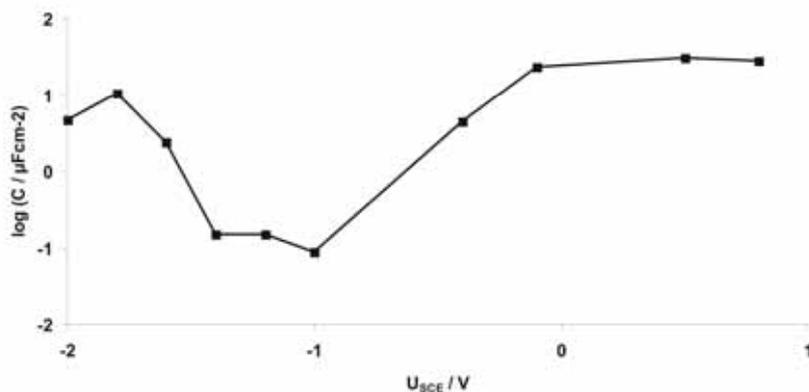


Abbildung 4.4:
Kapazitätswerte aus
Impedanzmessungen an
einem PEDOT-Film
($d_{\text{PEDOT}}=300 \text{ nm}$)

Das Zyklovoltamogramm (CV) von PEDOT (Abbildung 4.3) weist eine gewisse Kuriosität auf. Die im Bereich des kathodischen und anodischen Dotierens umgesetzten Ladungen verhalten sich asymmetrisch zueinander².

Anders verhält es sich mit der Elektrochemie von Poly-Bithiophen (PBT). Aus dem linken Teil von Abbildung 4.5 kann man entnehmen, dass sich anodisches und kathodisches Dotieren bei der Ladungsbilanz kaum unterscheiden.

Der Dotierungsgrad liegt in beiden Fällen bei ca. $\gamma=0,3$ (bei der Verwendung von Tetrabutylammonium als Leitsalzkatation), d.h. nahezu jedes dritte Monomer im Polymergerüst fungiert als Ladungsträger.

Diese Aussage gilt jedoch lediglich unter der Bedingung, das richtige Elektrolytleitsalz gewählt zu haben. Im rechten Teil von Abbildung 4.5 ist ein CV von

² Das kathodische Dotieren tritt nur in Abwesenheit von Wasser und damit von freien Protonen auf. Bei Anwesenheit von Wasser kommt es zur Wasserstoffbildung. Der Wassergehalt des Lösemittels lässt sich aus dem CV bei ca. $1,5 \text{ V}_{\text{SCE}}$ abschätzen [Kara01].

4. Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten

Poly-Bithiophen dargestellt, das in einer Acetonitrillösung mit $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ LiClO}_4$ aufgenommen wurde. Während sich beim p-Dotieren nahezu nichts verändert, verschwindet der kathodische Ladungsumsatz, den man beim Einsatz des Tetrabutylammonium-Kations als Leitsalz vorfindet, komplett.

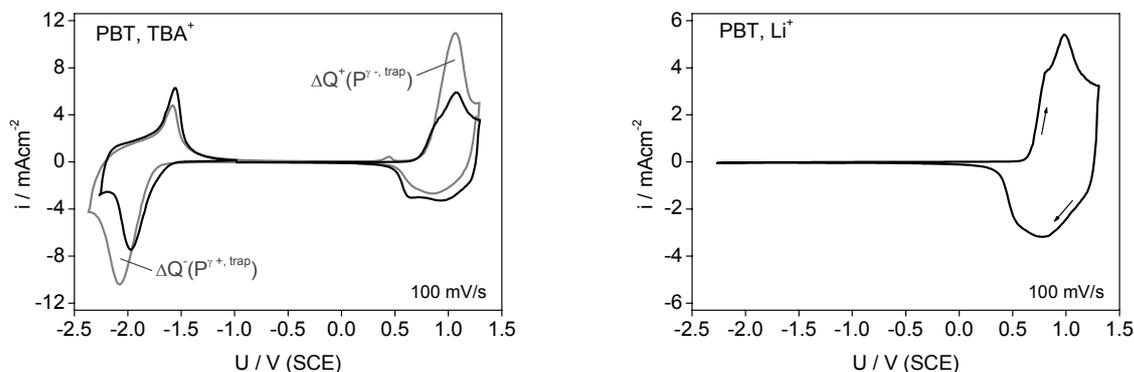


Abbildung 4.5: Zykl voltamogramme von Poly-Bithiophen mit $d_{\text{PBT}}=300 \text{ nm}$ ($i_{\text{pol}} = 1 \text{ mAcm}^{-2}$, $Q_{\text{pol}} = 100 \text{ mCcm}^{-2}$) in $0.1 \text{ M TBABF}_4 / \text{ACN}$ bzw. $0.1 \text{ M LiClO}_4 / \text{ACN}$.

PBT/TBA: $\Delta Q^{+/-}(\text{P}^{\gamma+/-}, \text{trap}) = 12 \text{ mCcm}^{-2}$; $\Delta Q^+ / Q_{\text{Gesamt-CV}}^+ = 0.36$; $\Delta Q^- / Q_{\text{Gesamt-CV}}^- = 0.33$

Erklärungen dieses Phänomens existieren, sind jedoch noch nicht komplett befriedigend. So schlägt [Seme96] vor, das HSAB-Prinzip auf dieses Verhalten anzuwenden. Die harte Säure (Li^+) interagiert demnach nicht mit der weichen Base (ICP^-), die wiederum bereitwillig in Wechselwirkung mit der weichen Säure ($(\text{n-Bu})_4\text{N}^+$) tritt. Ein weiterer Erklärungsversuch wird unter [Kryl99] unternommen. Hierbei wird angenommen, dass die harten Li-Kationen mit den ebenfalls harten Radikal-Anionen-Polymerfragmenten Ionenpaare bilden und damit zu einer signifikanten Erniedrigung der Polymerleitfähigkeit beitragen. Dies wiederum führt zu einer Verhinderung der n-Dotierung.

4.1.3 Interkalations- und Expulsionsvorgänge bei ICPs

Bei den bisherigen Betrachtungen sind die Interkalations- und Expulsionsvorgänge bei ICPs nur oberflächlich in Form von Reaktionsgleichungen oder CVs³ behandelt worden. Zum näheren Verständnis der Schichtprozesse ist ein Modellbild jedoch

³ CVs sind keine direkte Methode der Beschreibung von Schichtprozessen in ICPs. Bei der Umladung kommt es zu einer Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion im ICP, die als Folge zu Interkalations- bzw. Expulsionsprozessen führt. Diese können dann mittels der EQMW registriert werden.

unabdingbare Voraussetzung. Ein solches ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Grob kann zwischen elektronischen und ionischen Prozessen unterschieden werden. Während die elektronischen Prozesse an der Phasengrenze Metall/ICP stattfinden, laufen die ionischen Prozesse an der Phasengrenze ICP/Elektrolyt ab. Es werden hierbei die drei Bereiche, die bereits in Abbildung 4.3 vorgestellt wurden nachmodelliert.

Der anodische Prozess wird durch die Oxidation des Polymers induziert. Es fließen Elektronen aus dem ICP in die Arbeitselektrode ab, was zu einer Löchergeneration (h^+) führt. Als Folgeprozess der Oxidation werden Anionen in die ICP-Schicht interkaliert⁴. Zusätzlich werden eventuell in der Polymerschicht inkorporierte Kationen expulsiert. Parallel kann es zu einem Lösemittelaustausch mit dem Elektrolyten kommen, wobei dieser Prozess jedoch massenneutral verlaufen sollte.

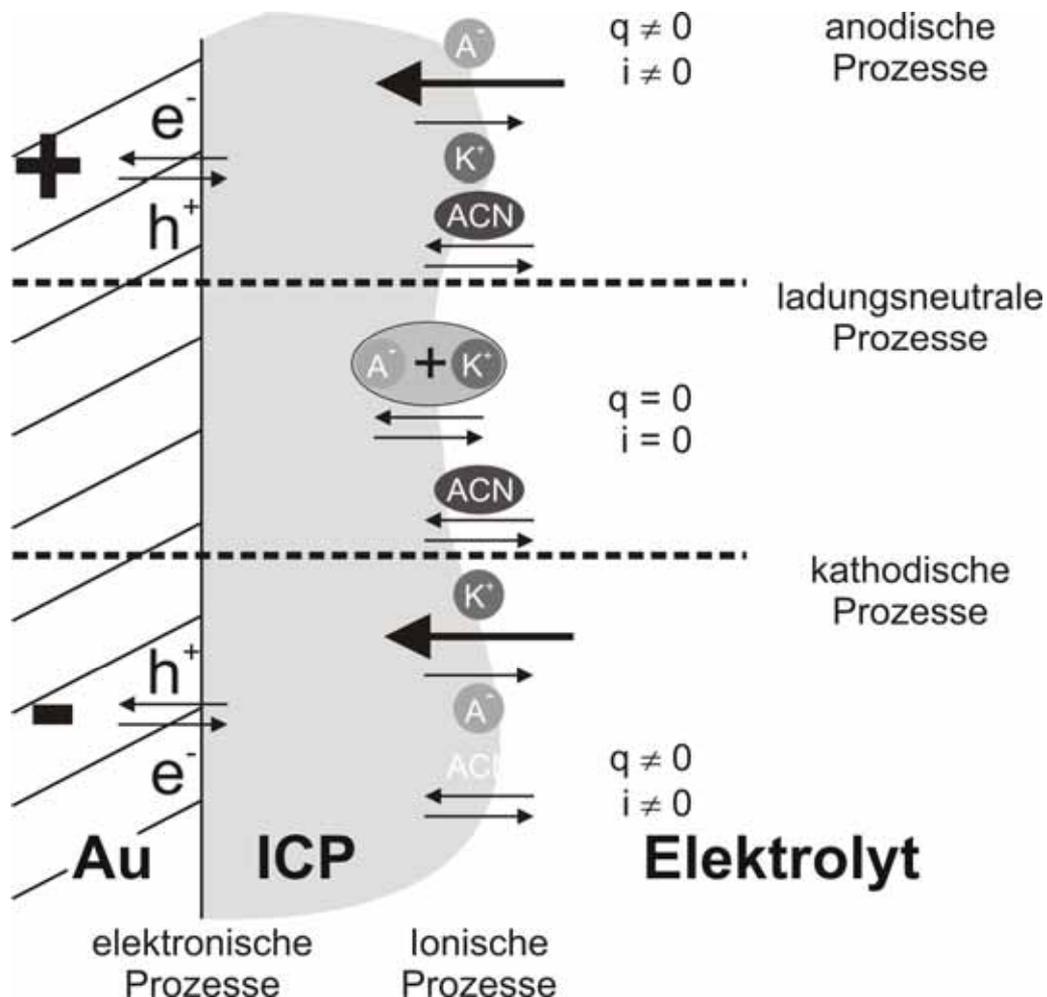


Abbildung 4.6: Elektronische Vorgänge und resultierende Interkalations- und Expulsions-Prozesse bei ICPs (K^+ =Kation; A^- =Anion; ACN=Acetonitril)

⁴ Dabei muss beachtet werden, dass sowohl Ionen-Interkalation als auch -Expulsion unter Mittransport der Solvathülle geschehen.

Die Massenänderung für den Fall des anodischen Dotierens des ICP-Films kann also folgendermaßen dargestellt werden:

$$\Delta m = (A^- + \text{Solvathülle})^\downarrow + (K^+ + \text{Solvathülle})^\uparrow \quad 4.9$$

Im Bereich des Kondensatorverhaltens sollte es aufgrund der Nullladung des ICP-Films⁵ zu keinerlei Massenänderung kommen. Denkbar sind jedoch Diffusionsprozesse aus der ICP-Schicht / dem Elektrolyten in den Elektrolyten / die ICP-Schicht.

Theoretisch sollte also gelten:

$$\Delta m = 0 \quad 4.10$$

Der Bereich des kathodischen Dotierens wird gekennzeichnet durch die Interkalation von Kationen. Dies geschieht aufgrund des angelegten kathodischen Potentials. Als Folge fließen Elektronen aus dem Metall in die Polymerschicht. Eventuell noch in der Polymerschicht vorhandene Anionen werden expulsiert. Die Gleichung für diesen Prozess lautet demnach:

$$\Delta m = (K^+ + \text{Solvathülle})^\downarrow + (A^- + \text{Solvathülle})^\uparrow \quad 4.11$$

Hier ist bereits mehrfach die Rede von „eventuell Vorhandenen Anionen bzw. Kationen“. Dass tatsächlich Anionen bzw. Kationen vorhanden sein müssen, belegen sowohl Abbildung 4.3 als auch Abbildung 4.5. Anhand der dargestellten CVs kann man das Vorhandensein der trapped charge nachweisen. Das Phänomen der „eingesperrten Ladung“ ist nichts anderes als eine jeweils nach einem abgeschlossenem Dotierungsprozess im ICP zurückbleibende Ladung. Diese drückt sich dann sowohl im CV als auch in der Massenbilanz aus. Wie unter 4.2 gezeigt wird, kann man die trapped charge mittels der EQMW durchaus auflösen

⁵ Wobei ebenfalls $i=0$ ist

4.2 Messungen mit der EQMW zur Aufklärung von Dotierungsprozessen

Die unter 4.1.3 angestellten Betrachtungen sollen in diesem Abschnitt mittels der elektrochemischen Quarzmikrowaage verifiziert werden⁶. Hierzu wurde als Ausgangsmonomer für die ICP-Schichten 3-Phenylthiophen verwendet. Grund hierfür ist seine nahezu perfekte Symmetrie bezüglich des anodischen und kathodischen Dotierens. In Abbildung 4.7 sind die verschiedenen Leitsalze, mit denen die EQMW-Messungen durchgeführt wurden, aufgeführt.

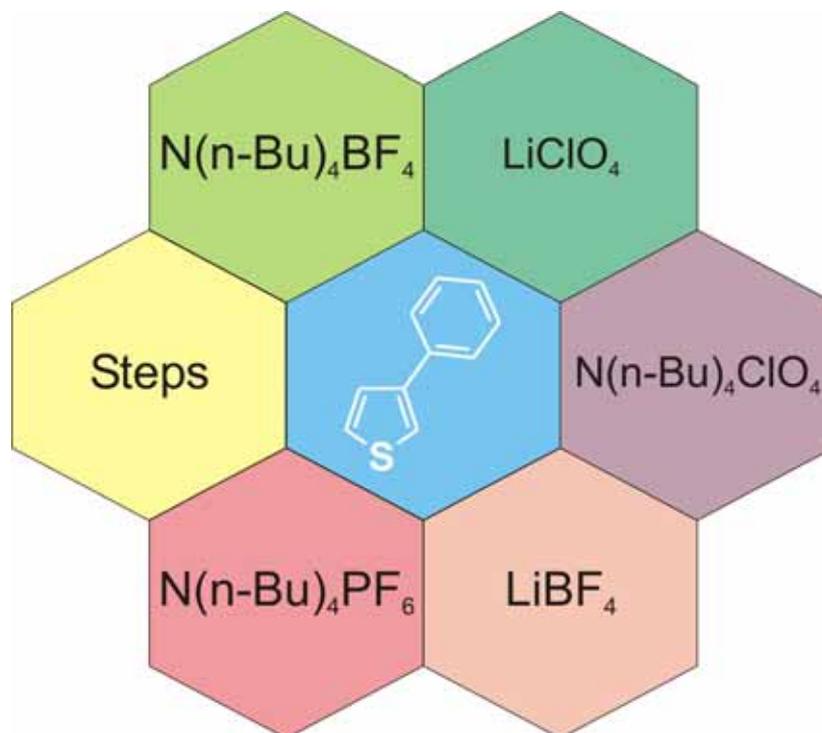


Abbildung 4.7: Übersicht der mit 3-Phenylthiophen durchgeführten EQMW-Experimente

Die Idee hinter den Experimenten ist, anhand des Einsatzes verschiedener Leitsalze aus den EQMW-Messungen Daten für die Massenänderung zu erhalten, aus denen sich dann Aussagen bezüglich der Schichtprozesse treffen lassen⁷.

Zusätzlich sollen Step-Programme Aussagen über Einzelprozesse liefern.

⁶ bzw. widerlegt werden.

⁷ Die hier vorgestellten Kreuzexperimente sollen anhand des simplen Prinzips des Dreisatzes Aussagen liefern. Da hier zwei verschiedene Kationen mit drei Anionen „gekreuzt“ werden, sollte dies möglich sein.

Anschließend werden an weiteren ICPs analoge EQMW-Messungen vorgenommen, um die Aussagekraft der Experimente zu erhöhen.

4.2.1 EQMW-Messungen an Poly-3-Phenylthiophen

4.2.1.1 P3PhT mit $N(n\text{-Bu})_4\text{BF}_4$

Wie bereits erwähnt, sind die anodischen und kathodischen Dotierungsprozesse bei Poly-3-Phenylthiophen (P3PhT) ungefähr ladungssymmetrisch. Dies soll dazu genutzt werden, die einzelnen Dotierungsprozesse aufzuklären. Abbildung 4.8 zeigt eine EQMW-Messung an P3PhT in Acetonitril.

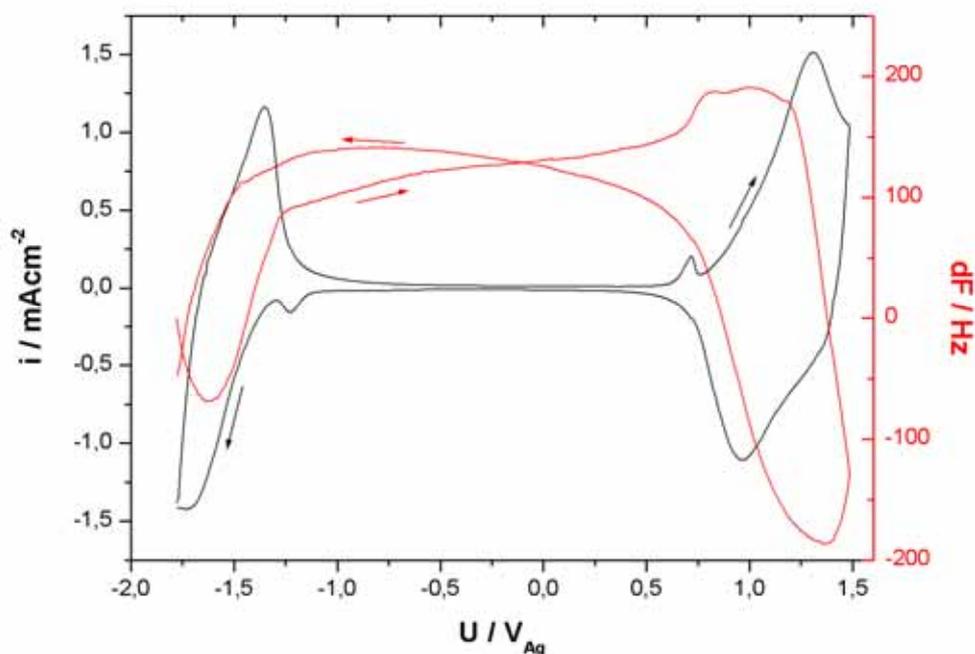


Abbildung 4.8: Zykelvoltamogramm und Frequenzänderung aus einer EQMW-Messungen an 3-Phenylthiophen (1,5 KHz-Film) in Acetonitril in monomerfreier Lösung; Leitsalz: $N(n\text{-Bu})_4\text{BF}_4$ ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$); Vorschub: 50 mVs^{-1}

Der hantelförmige Aufbau des CVs (schwarze Kurve) ist gut erkennbar. Sehr deutlich ausgeprägt sind auch die beiden Vorpeaks⁸ im anodischen und kathodischen Potentialbereich.

⁸ Nähme man nur das anodische bzw. nur das kathodische Dotieren auf, dann träten die Vorpeaks nicht auf, so das als Ursache für diesen Effekt die trapped charge angenommen werden.

4. Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten

Der aufgenommene Frequenzgang (rote Kurve) während des Zyklens in monomerfreier Lösung ist unmittelbar als Massenänderung interpretierbar. Hierbei ist ein Ansteigen der Frequenz mit einer abnehmenden Masse des ICP-Films korrelierbar, während eine Abnahme der Frequenz mit einem Massenzuwachs in der Polymerschicht einhergeht. Das bedeutet für die Messung in Abbildung 4.8, dass die größte Massenzunahme im Bereich des p- bzw. n-Dotierens stattfindet. Die große Sensibilität der Quarzmikrowaage⁹ lässt sich ebenfalls dem Bild entnehmen. Im Bereich von ca. 0,75 V_{Ag} lässt sich eine sprunghafte Massenzunahme detektieren, die dem Vorpeak, und damit der kathodischen trapped charge, zuzuordnen ist. Fraglich bei der Interpretation ist lediglich, ob die Massenänderungen durch Ladungsänderungen induziert werden, oder ob sie ladungsunabhängig ablaufen. Eine Antwort hierauf gibt Abbildung 4.9.

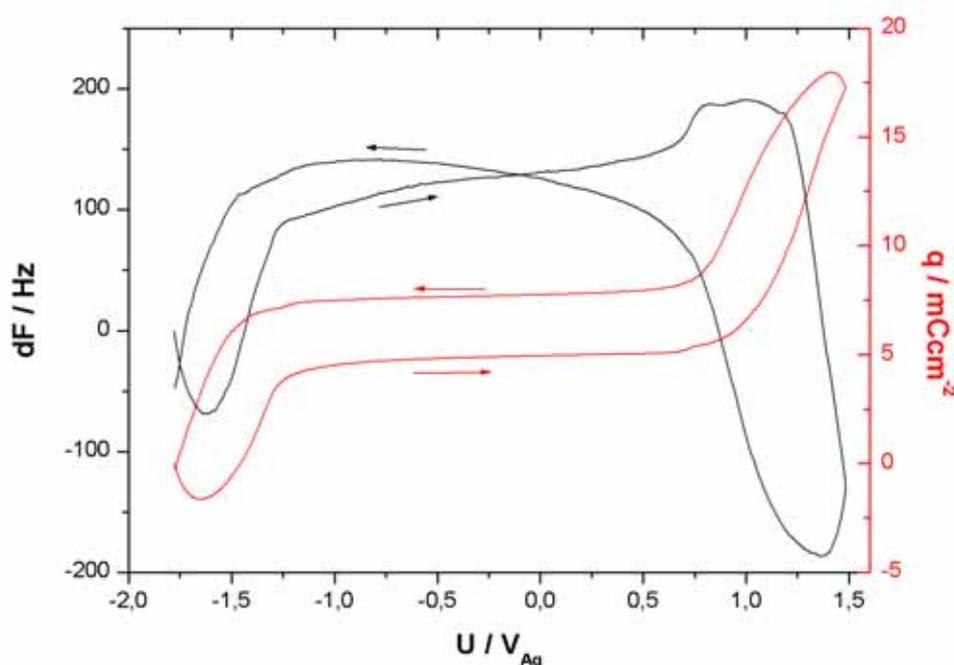


Abbildung 4.9: Gegenüberstellung des Ladungs- und Frequenzverlaufes der Messung aus Abbildung 4.8 (an 3-Phenylthiophen (1,5 KHz-Film) in Acetonitril in monomerfreier Lösung; Leitsalz: N(n-Bu)₄BF₄ (0,1 mol l⁻¹); Vorschub: 50 mVs⁻¹)

Sehr deutlich tritt hervor, dass der überwiegende Teil der Massenänderung einer simultanen Ladungsänderung in der Polymerschicht folgt.

⁹ Die EQMW erreicht bei den hier verwendeten Quarzen (5 MHz Grundschiwingung) eine Auflösung von 18 ngHz⁻¹. D.h. es lässt sich tatsächlich eine Massenänderung von 18 ng registrieren!

Der detektierte Frequenzgang weist jedoch zwei nicht direkt erklärbare Phänomene auf. Augenscheinlich ist die Massenänderung nicht reversibel¹⁰. Man kann nach einem abgeschlossenen Strom-Spannungs-Zyklus eine Massenzunahme des Polymerfilms von ca. 50 Hz feststellen (Abbildung 4.10).

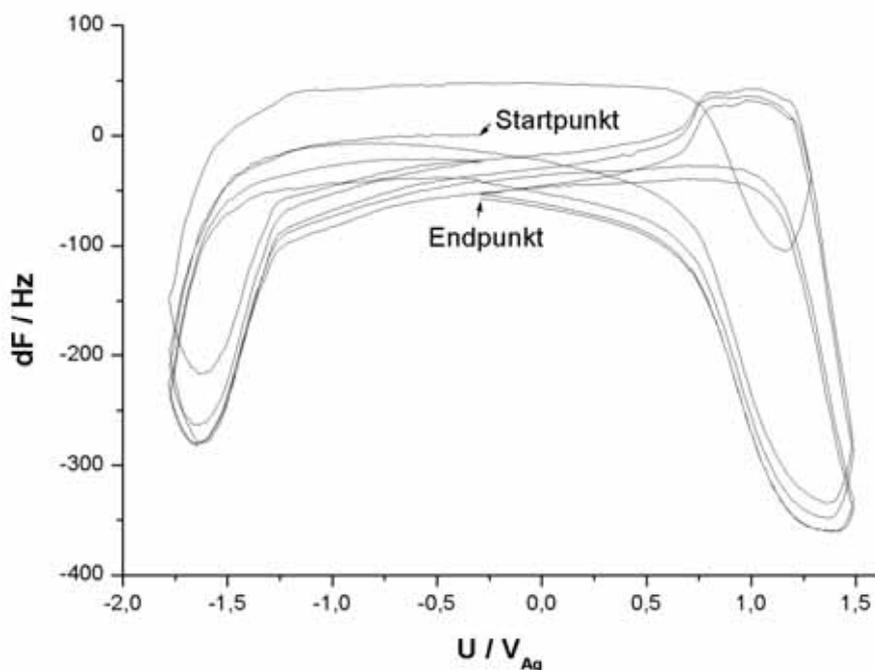


Abbildung 4.10: Massendrift bei der EQMW-Messung aus Abbildung 4.8. Dargestellt sind sowohl der Gesamtzyklus als auch die rein anodischen und kathodischen Dotierungsbereiche (an 3-Phenylthiophen (1,5 KHz-Film) in Acetonitril in monomerfreier Lösung; Leitsalz: $N(n\text{-Bu})_4\text{BF}_4$ ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$); Vorschub: 50 mVs^{-1}).

Eine Erklärung hierfür wird in Laufe der weiteren Ausführungen versucht.

Die andere Auffälligkeit bezieht sich auf die Massendrift während des CV-Bereichs (Halbleiterverhalten des Polymers) zwischen p- und n-Dotieren. Der in diesem Bereich nahezu ungeladene Polymerfilm unterliegt aufgrund eines Konzentrationsgefälles zum umgebenden Elektrolyten einer osmotischen Ausgleichsdiffusion.

Die bisherigen Betrachtungen der EQMW-Messung am System P3PhT/ $N(n\text{-Bu})_4\text{BF}_4$ sind rein qualitativer Natur. Dies ist jedoch aufgrund der Güte und des Potentials der experimentellen Daten eine nicht ausreichende Auswertung. Eine Möglichkeit zur halb-quantitativen Auswertung bietet die Auftragung der EQMW-Messungen, wie sie in Abbildung 4.11 dargestellt ist, die nach [Efim01] vorgenommen wurde.

¹⁰ Im Gegensatz zur Ladekurve.

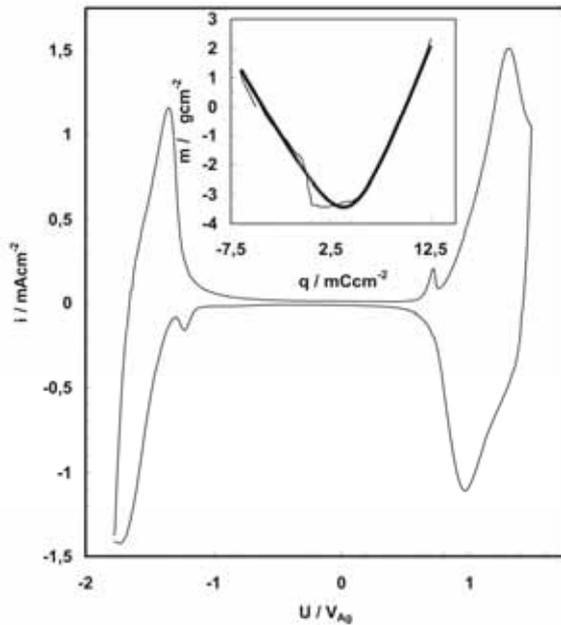


Abbildung 4.11: Auswertemethode zur EQMW-Messung aus Abbildung 4.8 [Efim01] (an 3-Phenylthiophen (1,5 KHz-Film) in Acetonitril in monomerfreier Lösung; Leitsalz: N(n-Bu)₄BF₄ (0,1 mol⁻¹); Vorschub: 50 mVs⁻¹)

Diese Methode muss als halb-quantitativ klassifiziert werden, da sie lediglich relative Aussagen der EQMW-Experimente untereinander zulässt.

Eine bessere - weil quantitativ absolute - Methode zur Interpretation der Dotierungsprozesse auf Basis von Molmassenberechnungen der interkalierten bzw. expulsierten Moleküle liefert die Auftragung in Abbildung 4.12.

Durch auftragen der Frequenzänderung dF (und nicht der Masse) gegen die Ladung lässt sich die Molmasse der am Dotierungsprozess beteiligten Spezies über folgende Zusammenhänge herstellen:

$$M = \frac{df \cdot K_q \cdot F}{q} \quad 4.12$$

mit: Quarzsensitivität	$K_q = 18 \text{ ngHz}^{-1}$
Faraday Konstante	$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$
Ladung	q

Grafisch kann über die Bestimmung der Steigung eines linearen Bereiches aus der Auftragung von dF gegen q die gesuchte Molmasse der jeweiligen Spezies bestimmt werden.

4. Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten

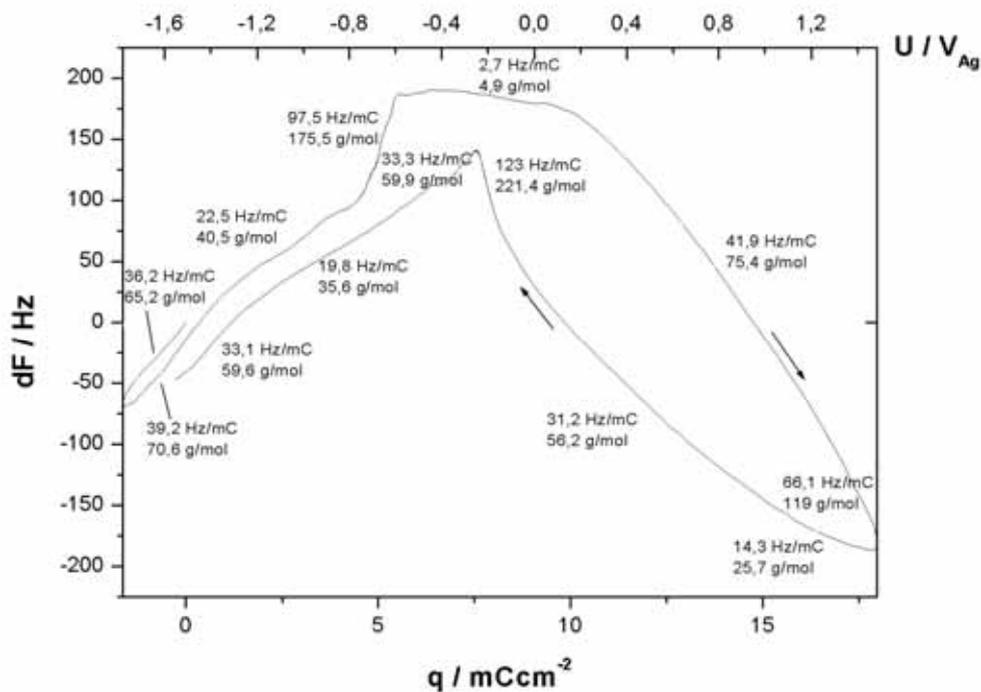


Abbildung 4.12: Auswertemethode zur Quantifizierung der am Dotierungsprozess beteiligten Molekülmassen (EQMW-Messung aus Abbildung 4.8 / an 3-Phenylthiophen (1,5 KHz-Film) in Acetonitril in monomerfreier Lösung; Leitsalz: $N(n-Bu)_4BF_4$ ($0,1 \text{ mol}^{-1}$); Vorschub: 50 mVs^{-1}).

Aus der Auftragung in Abbildung 4.12 lässt sich somit ein sehr detailliert aufgelöstes Bild der Einzelprozesse gewinnen. Hierzu ist jedoch die Kenntnis der Massen der Moleküle vonnöten, die an den jeweiligen Dotierungsprozessen teilnehmen. Diese sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Massenänderungen bei den jeweiligen Dotierungsprozessen bei der Verwendung von $(n-Bu)_4NBF_4$ als Leitsalz in Acetonitril

anodisches Dotieren	kathodisches Dotieren
Interkalation BF_4^- ($86,8 \text{ g mol}^{-1}$) ACN (41 g mol^{-1})	Interkalation TBA (242 g mol^{-1}) ACN (41 g mol^{-1})
Expulsion TBA (242 g mol^{-1}) ACN (41 g mol^{-1})	Expulsion BF_4^- ($86,8 \text{ g mol}^{-1}$) ACN (41 g mol^{-1})

Anhand von Tabelle 4.2 und Abbildung 4.12 kann nun eine Zuordnung der jeweiligen Prozesse versucht werden (Tabelle 4.3).

4. Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten

Tabelle 4.3: Dotierungsprozesse aus Ergebnissen der EQMW-Messung aus Abbildung 4.8

Potentialbereich V_{Ag}	Massenänderung $g\text{mol}^{-1}$	Prozess
-1,8 bis -1,4	-70	Exp. (TBA + ACN) Int. ACN
-1,4 bis -0,8	-41	Exp. (TBA + ACN) Int. ACN
-0,8 bis -0,6	-176	Exp. (TBA + ACN) Int. ACN
-0,6 bis +0,2	+5	Int. ACN Exp. ACN
+0,2 bis +1,5	+75	Exp. (TBA + ACN) Int. (BF ₄ + ACN)
+1,5 bis +1,1	-26	Exp. (BF ₄ + ACN) Int. ACN
+1,1 bis -0,2	-56	Exp. (BF ₄ + ACN)
-0,2 bis -0,3	-221	Exp. (BF ₄ + ACN) Int. (TBA + ACN)
-0,3 bis -0,5	+60	Exp. (BF ₄ + ACN) Int. (TBA + ACN)
-0,5 bis -1,2	+36	Exp. ACN Int. (TBA + ACN)
-1,2 bis -1,5	+60	Int. (TBA + ACN) Exp. ACN
-1,5 bis -1,8	+65	Int. (TBA + ACN) Exp. ACN

Die Zuweisung der Prozesse ist jedoch rein formal. Noch kann keine wirklich endgültige Aussage bezüglich der Dotierungsprozesse getroffen werden.

Aussagekräftiger ist jedoch Abbildung 4.13. Aufgetragen sind die dem jeweiligen Dotierungsprozess zugehörigen Molmassen und die Ladung gegen das Potential. Ersichtlich ist, dass die Prozesse eine gewisse Reversibilität aufweisen, d.h. jedem Dotierungsprozess kann ein Gegenprozess beim Rücklauf des CVs zugeordnet werden.

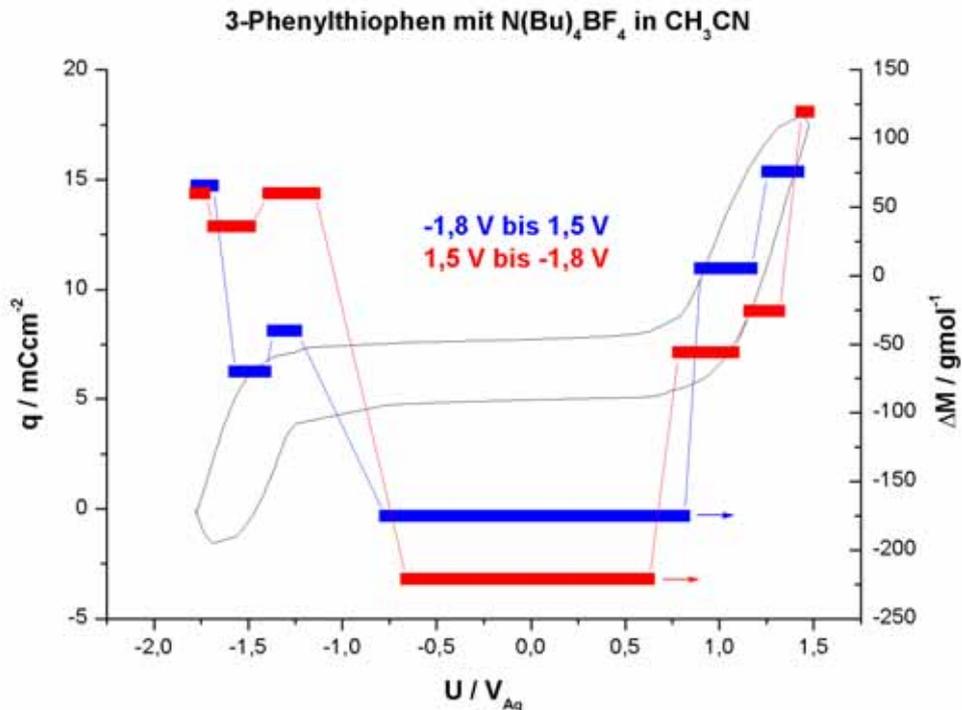


Abbildung 4.13: Aus der EQMW-Messung (Abbildung 4.8) erhaltene Molmassen der jeweiligen Dotierungsprozesse (an 3-Phenylthiophen (1,5 KHz-Film) in Acetonitril in monomerfreier Lösung; Leitsalz: $N(\text{n-Bu})_4\text{BF}_4$ ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$); Vorschub: 50 mVs^{-1}).

Der Auftragung lässt sich ebenfalls entnehmen, dass die größten Molmassen in dem Bereich umgesetzt werden, in dem das Polymer Halbleitereigenschaften aufweist. In diesem Bereich fließen jedoch kaum Ladungen. Nur den osmotischen Druck zur Erklärung dieses Effektes heranzuziehen ist somit nicht ausreichend. Vielmehr muss hier nach einem alternativen Erklärungsansatz gesucht werden. Eine Möglichkeit wäre, dass der Massenumsatz verzögert zum induzierenden Ladungsumsatz stattfindet. Die großen Molmassen können nur vom Tetrabutylammonium-Ion (TBA) mit einer Molmasse von 242 gmol^{-1} stammen. Dieser Effekt findet sich auch bei den weiteren Messungen, bei denen TBA als Kation eingesetzt wird. Nicht beobachten kann man diesen Effekt bei den Experimenten, in denen als Kationen Li^+ verwendet wurde.

4.2.1.2 P3PhT mit LiClO_4

Abbildung 4.14 zeigt eine solche Messung mit LiClO_4 als Leitsalz. Wiederum lässt sich eine simultane Änderung von Ladung und Masse feststellen. Man erkennt zusätzlich, analog zum CV von PBT in Abbildung 4.5, dass das Li-Kation das p-Dotieren des ICP verhindert. Im Gegensatz zu PBT kann man jedoch bei P3PhT eine

4. Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten

minimale p-Dotierung feststellen. Das bedeutet, dass der Effekt der Inhibierung des p-Dotierens durch das Li-Kation vom verwendeten ICP abhängt.

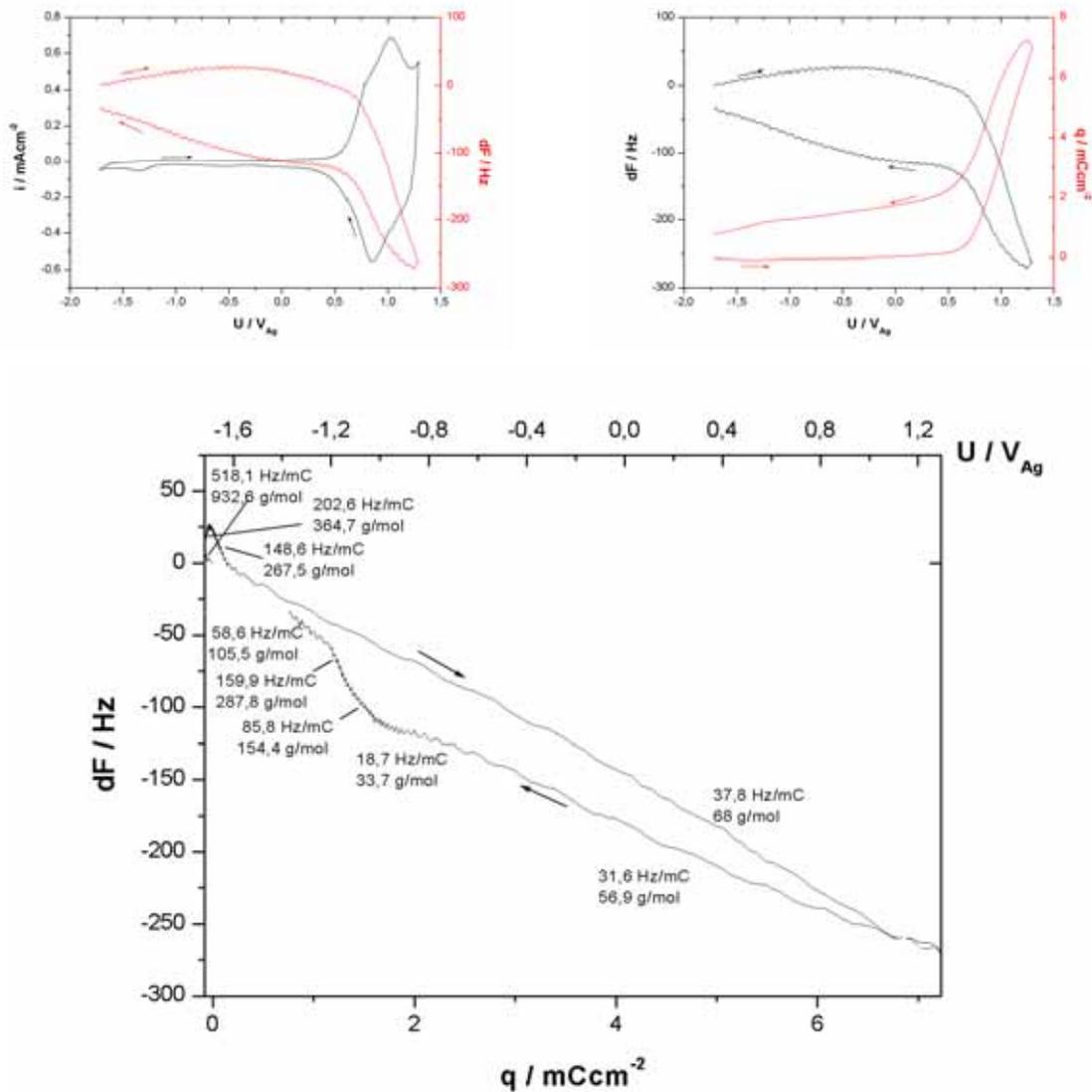


Abbildung 4.14: EQMW-Messungen an 3-Phenylthiophen (1,5 KHz-Film) in Acetonitril in monomerfreier Lösung; Leitsalz: LiClO₄ (0,1 mol⁻¹); Vorschub: 50 mVs⁻¹

Grund für die errechneten hohen Molmassen im kathodischen Bereich in Abbildung 4.14 ist, dass einem geringen Ladungsumsatz eine hohe Frequenzänderung gegenübersteht. Somit ist die Interpretation, wenn nicht ganz zulässig, zumindest mit Vorsicht zu genießen. Grund für die hohe Frequenzänderung dürfte in diesem Fall das Diffundieren von Lösemittelmolekülen sein. Somit wird hier nur der aussagekräftige Bereich der Auftragung ausgewertet.

4. Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten

Im Gegensatz zu Tabelle 4.2 muss bei dieser Messung statt TBA das Li-Kation ($6,9 \text{ g mol}^{-1}$) und statt des Tetrafluoroborat-Anions das Perchlorat-Anion ($99,5 \text{ g mol}^{-1}$) eingesetzt werden.

Tabelle 4.4: Dotierungsprozesse aus Ergebnissen der EQMW-Messung aus Abbildung 4.14

Potentialbereich V_{Ag}	Massenänderung g mol^{-1}	Prozess
-1,6 bis +1,3	+68	Int. ($\text{ClO}_4 + \text{ACN}$) Int. ACN
+1,3 bis -0,7	-57	Exp. ($\text{ClO}_4 + \text{ACN}$) Int. ACN
-0,7 bis -1	-34	Exp. ($\text{ClO}_4 + \text{ACN}$) Int. ACN

Analog zur vorhergehenden Messung muss bei jedem Prozess eine Überlagerung durch einen Gegenprozess angenommen werden. Für den Prozess im Bereich bis $+1,3 V_{Ag}$ kann man aus der Überlagerung der Perchlorat-Interkalation durch die ACN-Expulsion eine Molmassenzunahme von ca. 60 g mol^{-1} errechnen. Der Gegenprozess im Rücklauf liefert ebenfalls ca. 60 g mol^{-1} . Die gemessenen Werte stimmen also sehr gut mit den erwarteten überein.

Das man eine Überlagerung der Prozesse annehmen kann, lässt sich [Abd96] entnehmen. Der Autor weist dort nach¹¹, dass die Umladung des Polymers mit einer Volumenänderung der ICP-Schicht einhergeht. Die Volumenänderung wird durch die Streckung und Stauchung der Polymerketten verursacht. Dieser Effekt wiederum führt zur hier angenommenen Lösemittelinkorporation.

Auch bei dieser Messung lässt sich die zuvor beschriebene Massendrift nach dem Abschluss eines CVs erkennen. In diesem Fall liegt sie im Bereich von ca. 30-40 Hz.

¹¹ Der Nachweis gelang anhand von Ellipsometer-Messungen. Diese Methode erlaubt eine sehr genaue Bestimmung von Schichtdicken. Abd-El-Rahman et. al. haben Schichtdicken bei ICPs in verschiedenen Ladungszuständen ermittelt. Da die Schichtdicken variierten, gelangte man zur Erkenntnis, dass lediglich die beschriebene Streckung und Stauchung der Polymerketten hierfür verantwortlich sein konnte.

4.2.1.3 P3PhT mit $N(n-Bu)_4ClO_4$

Die EQMW-Messung mit Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAPC) liefert einen ähnlichen Verlauf wie bei der Messung mit TBATFB (4.2.1.1). Im CV bilden sich die Peaks der trapped charge jedoch wesentlich deutlicher heraus.

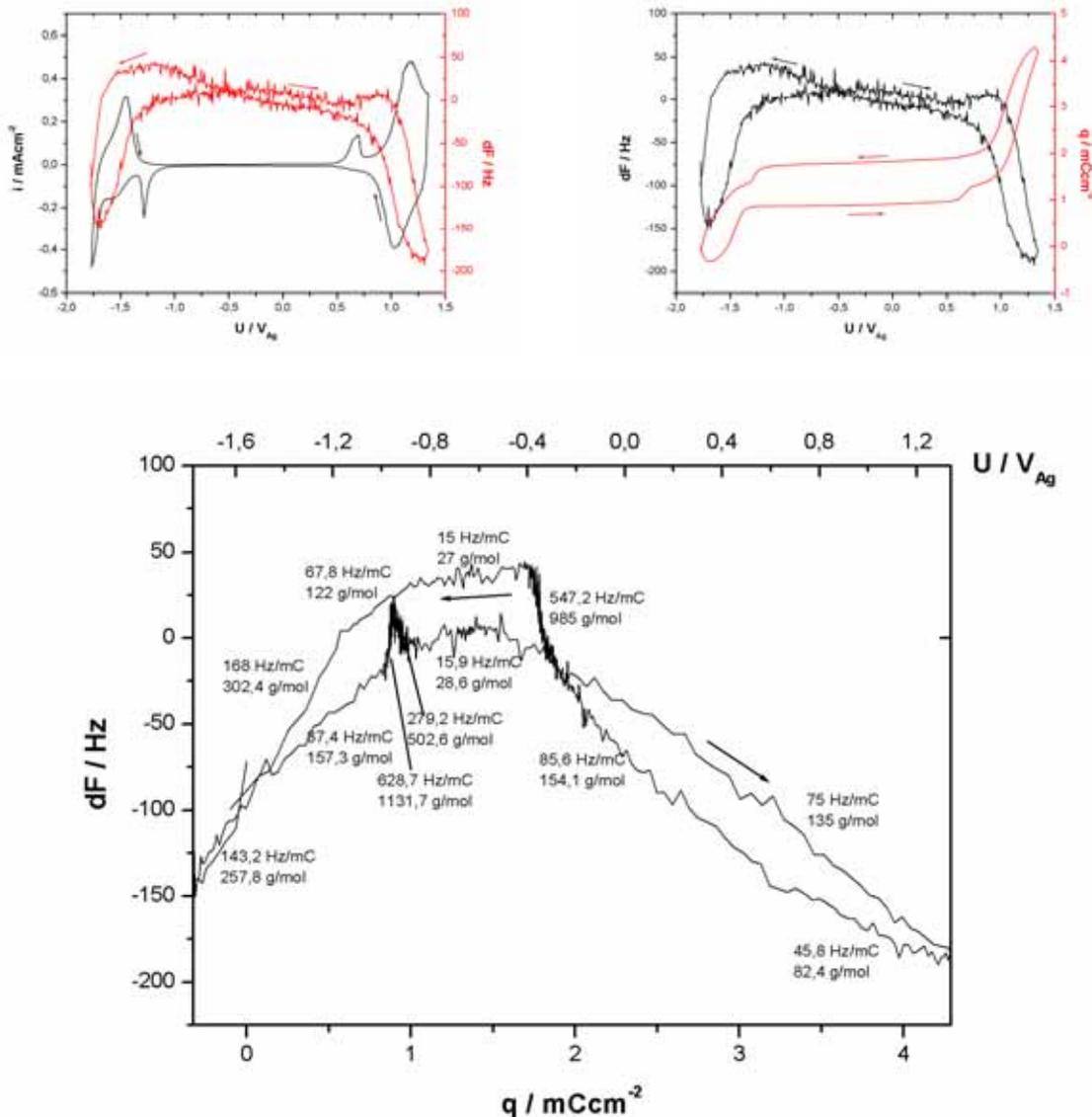


Abbildung 4.15: EQMW-Messungen an 3-Phenylthiophen (1,5 KHz-Film) in Acetonitril in monomerfreier Lösung; Leitsalz: $N(n-Bu)_4ClO_4$ (0,1 mol $^{-1}$); Vorschub: 50 mVs $^{-1}$

Wiederum lässt sich ein analoger Verlauf von Ladungs- und Massenänderung feststellen. Die Massendrift nach einem Strom-Spannungs-Zyklus tritt hier erneut auf und liegt im Bereich von ca. 30 Hz pro Zyklus.

Die Molmassen aus Abbildung 4.15 sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Wiederum müssen die Bereiche mit einem hohen Molmassenumsatz bei der Auswertung

4. Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten

weggelassen werden, da sie, wie unter 4.2.1.2 erwähnt, aufgrund der Massenänderung bei einem sehr geringen Ladungsumsatz zustande kommen.

Tabelle 4.5: Dotierungsprozesse aus Ergebnissen der EQMW-Messung aus Abbildung 4.15

Potentialbereich V_{Ag}	Massenänderung $g\text{mol}^{-1}$	Prozess
-1,8 bis -1,5	-258	Exp. (TBA + ACN) Int. ACN
-1,5 bis -1,05	-157	Exp. (TBA + ACN) Int. ACN
-0,9 bis -0,4	+29	Int. ACN
-0,4 bis +1,4	+135	Int. ClO_4^- (PC) Int. ACN
+1,4 bis +0,5	-82	Exp. (PC + ACN) Int. ACN
+0,5 bis -0,2	-154	Exp. (PC + ACN) Int. ACN
-0,4 bis -0,9	+27	Int. ACN
-0,9 bis -1,2	+122	Int. (TBA + ACN) Exp. ACN
-1,2 bis -1,5	+302	Int. (TBA + ACN) Exp. ACN
-1,5 bis -1,8	+258	Int. (TBA + ACN) Exp. ACN

Die Massenänderungen laufen in den gleichen Potentialbereichen wie bei der Messung mit TBATFB ab. Somit kann man davon ausgehen, dass die Prozesse zwar dieselben sind, dass aber aufgrund des differierenden Kations die Massenänderungen unterschiedlich sind.

Somit lässt sich bereits ein sehr wichtiges Ergebnis der Kreuzexperimente feststellen. Die Interkalation (und auch Expulsion) im kathodischen wie auch im anodischen Bereich hängen auch stark vom im jeweiligen Bereich eigentlich nicht interkalierten (bzw. expulsierten) Leitsalz-Ion ab. Das bedeutet, dass z.B. die TBA-Interkalation im kathodischen Dotierungsbereich auch vom Anion abhängt. Diese Schlussfolgerung ist zulässig, da sich die Experimente mit TBATFB und TBAPC nur in der Art des verwendeten Anions unterscheiden. Da die Ergebnisse mehrfach reproduziert werden konnten, kann ein Einzelphänomen ebenfalls ausgeschlossen werden. Bisher war davon ausgegangen worden, dass die jeweilige Ionenspezies nur im zugehörigen Dotierungsbereich wirkt. Als Folge dieser Ausführungen muss das

unter Abbildung 4.6 vorgestellte Modellbild einer grundlegenden Revision unterzogen werden!

4.2.1.4 P3PhT mit LiBF_4

In Abbildung 4.16 ist die EQMW-Messung von P3PhT mit Lithiumtetrafluoroborat (LiTfB) als Leitsalz dargestellt.

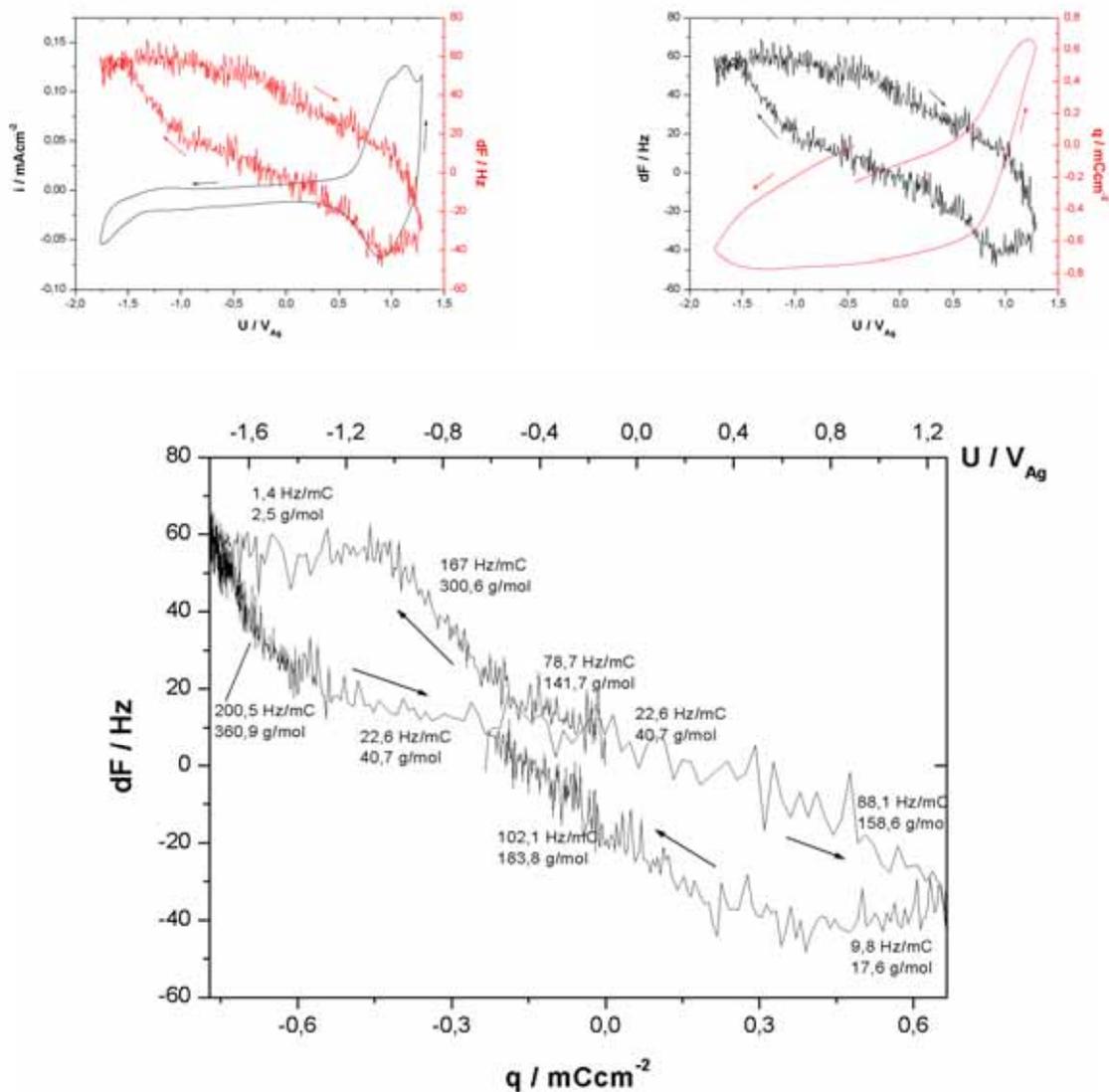


Abbildung 4.16: EQMW-Messungen an 3-Phenylthiophen (1,5 KHz-Film) in Acetonitril in monomerfreier Lösung; Leitsalz: LiBF_4 ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$); Vorschub: 50 mVs^{-1}

Bei dieser Messung ist leider der Einfluss des Wassergehaltes des Lösemittels sichtbar. Im Bereich des eigentlichen Kondensatorverhaltens des Polymers (0 V_{Ag} bis $-1,5 \text{ V}_{\text{Ag}}$) lässt sich ein nicht unerheblicher Ladungsbeitrag feststellen. Dieser

4. Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten

Ladungsbeitrag führt dazu, dass sich diese Messung nur qualitativ interpretieren lässt¹². Ohne den Einfluss des Wassers, würde man einen ähnlichen Verlauf der Massenänderung erwarten, wie in die Messung mit dem LiClO₄ liefert.

Wieder lässt sich eine Frequenzdrift feststellen (in diesem Fall normiert ca. 15 Hz). Auch das n-Dotieren tritt wieder auf, obwohl Lithium als Kation verwendet wurde. Es ist sogar stärker ausgeprägt (zumindest relativ) als bei der Kombination P3PhT/LiClO₄. Es bestätigt sich auch am Punkt des kathodischen Dotierens, dass die Schichtprozesse stark von der Kombination der verwendeten Ionen abhängen.

Die Massenänderung bei dieser EQMW-Messung verläuft wieder parallel zur Ladungsänderung. Die ermittelten Molmassen und die zugehörigen Schichtprozesse sind in Tabelle 4.6 dargestellt.

Tabelle 4.6: Dotierungsprozesse aus Ergebnissen der EQMW-Messung aus Abbildung 4.16

Potentialbereich V_{Ag}	Massenänderung $g\text{mol}^{-1}$	Prozess
-1,8 bis -1,3	+361	Exp. (TBA + ACN) Int. ACN
-1,3 bis +0,5	+41	Exp. (TBA + ACN) Int. ACN
+0,5 bis +1,3	+157	Int. ACN
+1,3 bis +0,5	+18	Int. ClO ₄ ⁻ (PC) Int. ACN
+0,5 bis -0,2	-184	Exp. (PC + ACN) Int. ACN
-0,2 bis -0,6	-142	Exp. (PC + ACN) Int. ACN
-0,6 bis -1	-301	Int. ACN
-1 bis -1,8	-3	Int. (TBA + ACN) Exp. ACN

Im Gegensatz zu den Messungen zuvor sind bei dieser Messung die großen Molmassenänderungen reversibel. Beim Prozess mit der Massenabnahme von 301 $g\text{mol}^{-1}$ (-0,6 V bis -1 V) findet im CV-Rücklauf der Rückprozess mit 361 $g\text{mol}^{-1}$ statt (-1,8 V bis -1,3 V). Auch die Massenänderung von -184 $g\text{mol}^{-1}$ (+0,5 V bis -0,2 V) findet ihren Rückprozess bei der Massenänderung von 157 $g\text{mol}^{-1}$ (+0,5 V bis +1,3 V). Es lässt sich also feststellen, dass die zugehörigen Prozesse verzögert

¹² Trotz mehrfacher Wiederholung des Experimentes, gelang es nicht, eine ausreichend gute (wasserfreie) Messung zu realisieren. Es scheint, dass gewisse Polymer-Leitsalz-Kombinationen sehr empfindlich auf den Einfluss schon geringer Mengen Wasser reagieren.

reversibel stattfinden. Die Abweichungen bei der jeweiligen Molmasse sind auf gleichzeitig stattfindende Prozesse zurückzuführen. Diese führen zu einer leicht abweichenden Massenänderung.

4.2.1.5 P3PhT mit $N(n\text{-Bu})_4\text{PF}_6$

Abbildung 4.17 zeigt eine EQMW-Messung mit $N(n\text{-Bu})_4\text{PF}_6$ (TBAHFP) als Leitsalz. Das Hexafluorophosphat-Anion hat eine Molmasse von 145 g mol^{-1} . Das CV unterscheidet sich stark von den CVs der Messungen mit TBATFB und TBAPC. Es lassen sich neue Peaks im CV registrieren (sowohl im anodischen als auch im kathodischen Dotierungsbereich). Im Hinlauf finden sich bei der anodischen Ladung des anodischen Dotierens zwei kleine Vorpeaks. Zusätzlich tritt ein Nachpeak bei der kathodischen Ladung des anodischen Dotierens auf. Auch die kathodische Ladung des kathodischen Dotierens zeigt einen zusätzlichen Vorpeak.

Die Massenänderung verläuft wieder parallel zum Ladungsverlauf. Hierbei ist der Frequenzverlauf ähnlich wie bei den anderen Messungen mit TBA. Obwohl das verwendete Anion eine nicht wesentlich höhere Molmasse als das Perchlorat- oder das Tetrafluoroborat-Anion besitzt, sind die Massenänderungen im kathodischen Dotierungsbereich wesentlich größer. Das bestätigt die zuvor gewonnene Erkenntnis, dass das Dotierungsverhalten des ICPs vom verwendeten Leitsalz abhängt. Zusätzlich muss festgestellt werden, dass die Leitsalze nicht unerheblich die Oxidation bzw. die Reduktion des Polymers beeinflusst, wie die unterschiedliche Ausprägung der Strompeaks bzw. das Auftreten neuer Vorpeaks zeigt. Dass das Anion auch das kathodische Dotieren beeinflusst, zeigt sich an der hier vorgestellten Messung mit TBAHFP.

4.2.1.6 Verknüpfung der EQMW-Kreuzexperimente mit P3PhT

Bei der Betrachtung der EQMW-Experimente an P3PhT sind zunächst die jeweiligen Interkalations- und Expulsionsvorgänge zu unterscheiden. Abbildung 4.18 zeigt die beim p- und n-Dotieren ablaufenden Schichtprozesse.

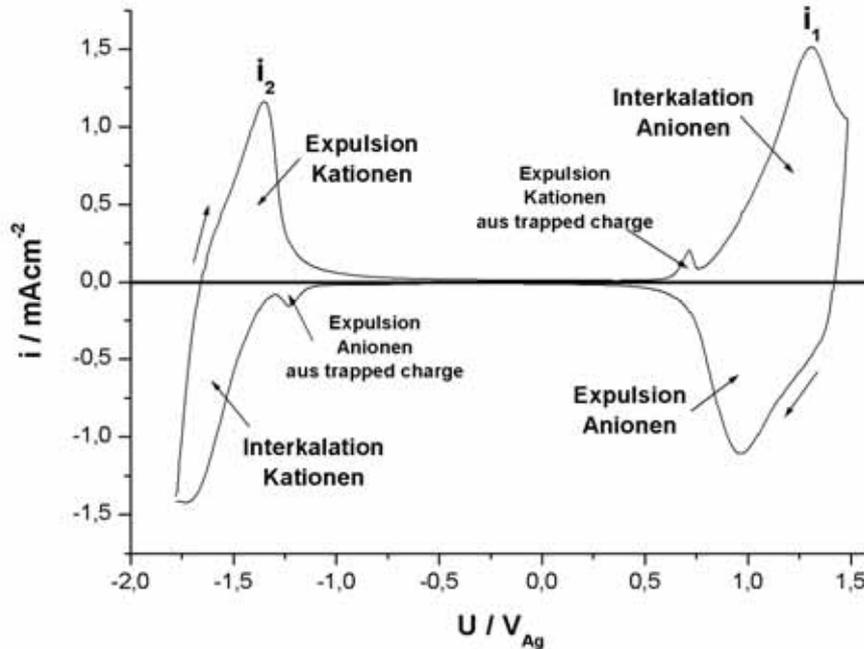


Abbildung 4.18: Interkalations- und Expulsionsvorgänge bei 3PhT

Beim anodischen Dotieren lässt sich die Ladung, wie bereits unter 4.1.2 und 4.1.3 gezeigt, in den anodischen und den kathodischen Bereich unterteilen. Im anodischen Bereich wird die Polymerschicht oxidiert, was wiederum zur Folge hat, dass Anionen in die Polymermatrix interkaliert werden. Im kathodischen Bereich des p-Dotierens wird das Polymer reduziert, was zur Expulsion der zuvor eingelagerten Anionen führt. Die kathodische Ladung des kathodischen Dotierens markiert den Bereich, in dem das Polymer kathodisch polarisiert (n-Dotiert) wird. Als Folge findet die Interkalation von Kationen statt. Im anodischen Bereich des kathodischen Dotierens wird die kathodische Polarisation des Polymers wieder ausgeglichen. Dies führt zur Expulsion der zuvor eingelagerten Kationen. Die Vorpeaks resultieren aus den trapped charges, die zur Expulsion von Anionen bzw. Kationen im jeweiligen Dotierungsbereich führen.

Bei der EQMW-Messung an P3PhT (Leitsalz TBATFB) kann man beim anodischen Dotieren die Prozesse nach obigem Muster anwenden. Bei der anodischen Ladung des anodischen Dotierens lässt sich für den Bereich von +0,2 V_{Ag} bis +1,3 V_{Ag} der

Molmasse von zunächst 75 g mol^{-1} die Interkalation (Massenzunahme) von Anionen ($\text{BF}_4^- = 86,8 \text{ g mol}^{-1}$) zuordnen. Da die gemessene Molmasse nicht der erwarteten entspricht, kann davon ausgegangen werden, dass die Interkalation der Anionen von einem Gegenprozess überlagert wird (Expulsion). Dieser Gegenprozess kann nur in der Expulsion von Kationen oder Lösemittelteilchen bestehen, da keine weiteren Prozesse denkbar sind. Aus den bisherigen bei den EQMW-Messungen gewonnenen Erkenntnissen geht hervor, dass es sich bei diesem Prozess um eine Restexpulsion von in der Matrix gebundenen Kationen handeln muss. Dies widerspricht jedoch der bisherigen Lehrmeinung. Das Vorhandensein der trapped charges deutet jedoch darauf hin, dass sehr wohl ein Vorhandensein von Kationen im anodischen Dotierungsbereich möglich ist. Ein weiteres Indiz für die hier vorgestellte Interpretation ist die in Abbildung 4.10 vorgestellte Massendrift. Mit jedem Durchlauf des CVs kann man eine irreversible Massenzunahme des Polymerfilms feststellen. Diese Massendrift kann demnach auf die nicht komplett reversible Interkalation von Leitsalz-Ionen zurückgeführt werden. Erreicht man jedoch - wie in diesem Fall - ein starkes anodisches Potential wird ein Teil der Kationen expulsiert und überlagert die Interkalation von Anionen. Die Menge der expulsierten Kationen kann aus der gemessenen Massendifferenz der Anionen-Interkalation abgeschätzt werden. Die fehlenden ca. 12 g mol^{-1} entsprechen demnach $0,05 \text{ mol}$ an TBA-Kationen. Erst im weiteren Verlauf der Anionen-Interkalation überlagert diese den Prozess der Rest-Kationen-Expulsion. Der Molmassenänderung von 120 g mol^{-1} lassen sich $1,5 \text{ Mol}$ des verwendeten Anions zuordnen.

Im Rücklauf (kathodische Ladung des anodischen Dotierens) kann man den Effekt der irreversiblen Ionen-Interkalation in die Polymermatrix erneut beobachten. Die Molmassenänderung von 26 g mol^{-1} (im weiteren Verlauf 56 g mol^{-1}) entspricht nicht der TFB-Anionen Molmasse ($86,6 \text{ g mol}^{-1}$). Das bedeutet, dass zunächst nur ein geringer Teil der Menge an Anionen wieder aus der Polymermatrix ausgelagert wird. Der Rest der in der Polymermatrix interkalierten Anionen wird im Bereich der kathodischen Ladung des kathodischen Dotierens wieder expulsiert¹³. Diese Anionen-Expulsion überlagert die gleichzeitig ablaufende Kationen-Interkalation. Die gemessenen 70 g mol^{-1} entsprechen der Interkalation von einem Mol TBA-Kationen

¹³ Ein geringer Teil dieser Anionen wird in Form der anodischen trapped charge (Vorpeak im kathodischen Dotierungsbereich) expulsiert.

($242,5 \text{ g mol}^{-1}$) bei gleichzeitiger Expulsion von zwei Mol TFB-Anionen. Die Molmasse der expulsierten Teilchen im Rücklauf ist wiederum niedriger, was, wie bereits erwähnt, auf die irreversible Einlagerung von Leitsalz-Ionen in die Polymermatrix zurückzuführen ist.

Der Vergleich der EQMW-Messungen mit den verwendeten Leitsalzen TBATFB und TBAClO₄ zeigt unerwartete Ergebnisse.

Die Molmasse bei der Anionen-Interkalation (anodische Ladung des anodischen Dotierens) beträgt 135 g mol^{-1} und ist damit fast doppelt so groß, wie bei der Verwendung von TFB als Anion. Das Perchlorat-Anion ist jedoch mit $99,5 \text{ g mol}^{-1}$ lediglich 13 g mol^{-1} schwerer als das TFB-Anion. Das bedeutet, dass die Anionen-Interkalation durch den Austausch des Leitsalzes (anderes Anion) verstärkt stattfindet. Gleichzeitig muss berücksichtigt werden, dass die zuvor erwähnte Kationen-Expulsion weiterhin parallel abläuft. Also lässt sich folgern, dass ungefähr zwei Mol Perchlorat-Anionen in die Polymermatrix eingelagert werden. Damit ist die Interkalationsfähigkeit im anodischen Dotierungsbereich des Polymers bei der Verwendung von Perchlorat-Anionen im Vergleich zur Verwendung von TFB-Anionen fast doppelt so groß. Die Expulsion der Anionen im Rücklauf (kathodische Ladung des anodischen Dotierens) läuft verzögert ab. Erst beim Übergang zu einem kathodischen Potential findet eine beschleunigte Anionen-Expulsion statt (0 V_{Ag} bis $-0,2 \text{ V}_{\text{Ag}}$). Ebenfalls beobachten lässt sich wieder die Massenzunahme des Polymerfilms während des Zyklens.

Das kathodische Dotieren (kathodische Ladung) läuft zwischen $-1,4 \text{ V}_{\text{Ag}}$ und $-1,8 \text{ V}_{\text{Ag}}$ ab. In diesem Bereich kann man eine Massenzunahme von 258 g mol^{-1} registrieren. Diese Massenänderung kann einem Mol an TBA-Kationen zugeordnet werden. Bis zu diesem Bereich ist die Massenzunahme geringer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die TBA-Interkalation - wie bei der EQMW-Messung mit TBATFB gezeigt - von der Anionen-Expulsion überlagert wird.

Die EQMW-Experimente mit dem TBA-Kation sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst. Tabelle 4.7 zeigt die Gegenüberstellung der Massendrift. Die Angabe der Massendrift muss auf den geflossenen Strom beim Potential i_1 (s. Abbildung 4.18) normiert werden, da die Schichten keine direkt vergleichbare Aktivität aufweisen. Diese Werte sind unter der Spalte dF_{MD}/i_1 angegeben.

4. Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten

Tabelle 4.7: Massendrift bei den verschiedenen EQMW-Messungen mit dem TBA-Kation an 1,5 KHz Schichten (dF_{MD} =Massendrift als Änderung der Frequenz)

	M / gmol^{-1}	dF_{MD}	dF_{MD} / i_1
BF_4^-	86,8	50	50
ClO_4^-	99,5	30	90
PF_6^-	145	100	200

Deutlich ist der Trend zu verfolgen, dass je schwerer das Anion ist desto größer ist die Massendrift der jeweiligen Polymerschicht. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Massendrift direkt auf eine irreversible Ionen-Interkalation zurückgeführt werden kann.

In Tabelle 4.8 sind die Massenänderungen während des anodischen Dotierens für die EQMW-Messungen mit den TBA-Kationen aufgelistet. Die Resultate aus Tabelle 4.7 lassen sich erneut nachvollziehen.

Tabelle 4.8: Massenänderung während des anodischen Dotierens bei den verschiedenen EQMW-Messungen mit dem TBA-Kation an 1,5 KHz Schichten (dF_X =Massenänderung der jeweiligen EQMW-Messung während des anodischen Dotierens; dF_{TFB} =Massenänderung des TFB-Anions)

	i_1	dF_X / dF_{TFB}	dF / i_1
BF_4^-	1	1	1
ClO_4^-	0,33	0,5	1,5
PF_6^-	0,5	1,75	3,5

Wiederum wird die Massenänderung in Form des Frequenzganges zunächst auf die Massenänderung der BF_4^- -Messung und anschließend auf den Strompeak i_1 (aus Abbildung 4.18) bezogen. Die Werte können direkt als Grad für die Interkalationsfähigkeit der Polymerschicht interpretiert werden. Das bedeutet, dass die Interkalationsfähigkeit sich ausgehend vom TFB-Anion über das ClO_4^- -Anion zum PF_6^- -Anion signifikant erhöht (auf das 1,5-fache bei der Verwendung von ClO_4^- anstatt BF_4^- und auf das 3,5-fache bei der Verwendung von PF_6^- anstatt BF_4^-). Somit kann gefolgert werden, dass nicht nur die Massendrift sondern auch die anodische Interkalationsfähigkeit der Polymerschichten vom verwendeten Anion abhängt.

Der analoge Zusammenhang für die kathodische Interkalationsfähigkeit ist in Tabelle 4.9 aufgelistet. Die Massenänderung wird zuerst auf die Massenänderung der BF_4^- -

4. Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten

Messung während des kathodischen Dotierens und anschließend auf den Strompeak i_2 (aus Abbildung 4.18) bezogen

Tabelle 4.9: Massenänderung während des kathodischen Dotierens bei den verschiedenen EQMW-Messungen mit dem TBA-Kation an 1,5 KHz Schichten (dF_X =Massenänderung der jeweiligen EQMW-Messung während des kathodischen Dotierens; dF_{TFB} =Massenänderung des TFB-Anions)

	i_2	dF_X / dF_{TFB}	dF / i_2
BF₄⁻	1	1	1
ClO₄⁻	0,25	1	4
PF₆⁻	0,5	6	12

Erneut lässt sich die gesteigerte Interkalationsfähigkeit beim Austausch des Anions beobachten. Sie ist bei der Verwendung von ClO₄⁻ vier Mal höher als beim Einsatz des TFB-Anions. Verwendet man anstatt BF₄⁻ das PF₆⁻-Anion verzweifelt sich die kathodische Interkalationsfähigkeit sogar. Wie bereits erwähnt sind diese Ergebnisse nicht mit den gängigen Modellen der Schichtprozesse bei leitfähigen Polymeren in Einklang zu bringen.

Abschließend für den Vergleich der TBA-Salze ist in Tabelle 4.10 die Gegenüberstellung der trapped charges aus den jeweiligen EQMW-Messungen gegenübergestellt. Die Normierung erfolgt in diesem Fall auf den Strompeak i_1 , da die kathodischen trapped charges verglichen werden (also die Ionen, die anodisch wieder expulsiert werden).

Erneut lässt sich konstatieren, dass die Massenänderung vom verwendeten Anion abhängt. In diesem Fall war dies jedoch zu erwarten, da auch tatsächlich Anionen in den Schichtprozess involviert sind.

Tabelle 4.10: Massenänderung aus den trapped charges bei den verschiedenen EQMW-Messungen mit dem TBA-Kation an 1,5 KHz Schichten (dF_{tc} =Massenänderung der jeweiligen EQMW-Messung während der trapped charges)

	dF_{tc}	dF_{tc} / i_1
BF₄⁻	50	50
ClO₄⁻	20	60
PF₆⁻	100	200

Zusammenfassend gilt für die Messungen mit den TBA-Salzen:

- Die Messungen (TBATFB, TBAClO₄, TBAPF₆) zeichnen sich bei der Auftragung von dF gegen q durch einen ähnlichen Verlauf aus. Die Auftragungen lassen sich in zwei (nahezu symmetrische) Äste unterteilen, die den kathodischen und anodischen Dotierungsbereich darstellen.
- Die jeweiligen Dotierungsprozesse werden nicht nur von einer Ionenspezies bestimmt. Im Gegenteil beeinflussen die Gegenionen die Dotierungsfähigkeit des Polymers auch in dem Bereich, in dem sie eigentlich nicht in die Polymermatrix interkaliert werden sollten.
- Man kann bei vergleichbaren Polymerschichten eine vom TFB-Anion über das Perchlorat-Anion bis hin zum Hexafluorophosphat-Anion ansteigende anodische und kathodische Massenänderung feststellen.
- Die Massendrift während des elektrochemischen Zyklens kann auf eine irreversible Ionen-Einlagerung in die Polymermatrix zurückgeführt werden.

Für die Messungen, in denen Lithium als Kation verwendet wurde, gelten prinzipiell dieselben Zusammenhänge. Der Massenumsatz ist jedoch kleiner, da der Beitrag des kathodischen Dotierens zur Massenbilanz entfällt. Die Massendrift verdoppelt sich beim Übergang vom BF₄-Anion zum ClO₄-Anion, was mit den Ergebnissen der TBA-Salze korreliert. Die beim anodischen Dotieren umgesetzten Massen sind im Gegensatz zu den EQMW-Messungen mit den TBA-Salzen jedoch nahezu gleich. Grund hierfür ist, dass der Einfluss der kathodischen Kationen-Interkalation bei der Verwendung von Li-Kationen ausgeschaltet wird. Somit wird die beim anodischen Dotieren sonst auftretende Kationen-Expulsion aus dem Wechselspiel der Expulsions- und Interkalations-Prozesse herausgenommen.

Die Ergebnisse der Kreuzexperimente sind umso erstaunlicher, da nach bisherigen Modellvorstellungen die Prozesse der Anionen-Interkalation im kathodischen Dotierungsbereich und der Kationen-Interkalation im anodischen Dotierungsbereich nahezu ausgeschlossen werden. Ein modifiziertes Modell für die Schichtprozesse bei ICPs wird bei der Zusammenfassung vorgestellt.

4.2.2 EQMW-Messungen an weiteren Thiophenderivaten

Hier sollen kurz EQMW-Messungen an Poly-Bithiophen (PBT) und Poly-3,4-Ethylendioxythiophen (PEDOT) vorgestellt und qualitativ interpretiert werden, da sie prinzipiell die gleichen Ergebnisse liefern, wie bei den EQMW-Messungen an P3PhT. Abbildung 4.19 zeigt eine EQMW-Messung an Poly-Bithiophen. Die Schicht wurde bei 1 mAcm^{-2} abgeschieden (1,5 KHz Film). Als Leitsalz wurde bei dieser Messung LiClO_4 verwendet. Analog zur Messung an P3PhT lässt sich feststellen, dass das kathodische Dotieren durch Verwendung des Li-Kations vollständig unterdrückt wird. Auch bei dieser Messung lässt sich die Massendrift feststellen. Sie liegt bei dieser Messung ebenfalls bei ca. 30 Hz pro CV-Zyklus. Der Unterschied zwischen beiden Messungen liegt lediglich im weiteren Stabilitätsbereich der PBTh-Schicht. Das Polymer lässt sich im Bereich von $-2,2 \text{ V}_{\text{Ag}}$ bis $+1,3 \text{ V}_{\text{Ag}}$ reversibel Zyklen.

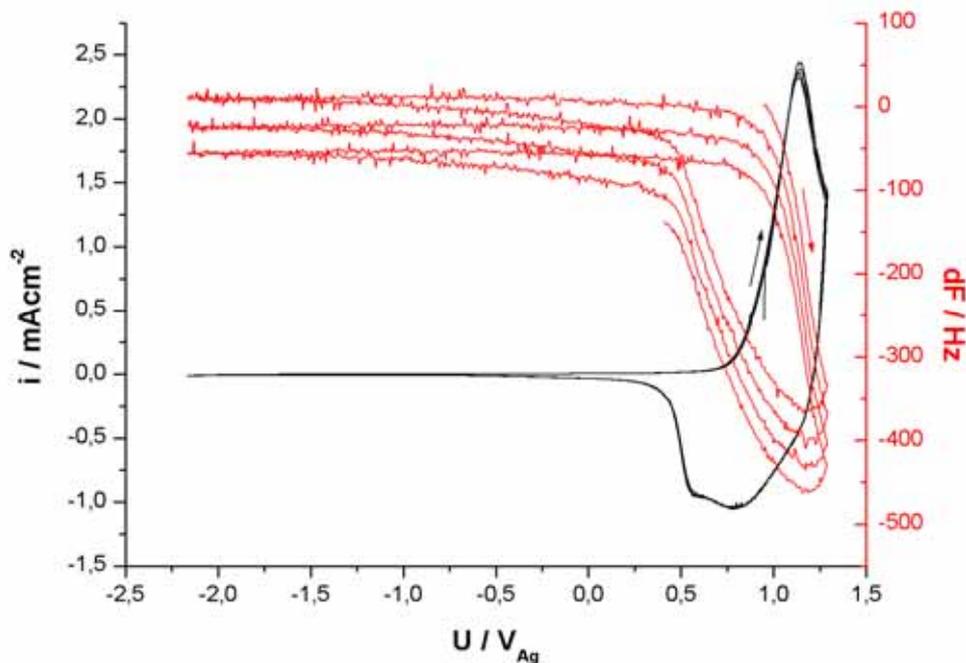


Abbildung 4.19: Zykelvoltamogramm und Frequenzänderung aus einer EQMW-Messungen an Poly-Bithiophen (1,5 KHz-Film bei 1 mAcm^{-2}) in Acetonitril (monomerfreie Lösung); Leitsalz: LiClO_4 ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$); Vorschub: 50 mVs^{-1}

Abbildung 4.20 zeigt eine EQMW-Messung an PEDOT (1,5 KHz Schicht bei 1 mAcm^{-2} abgeschieden). Als Leitsalz kommt TBATFB zum Einsatz. Auch hier lässt sich die Massendrift (ca. 70 Hz pro Zyklus) beobachten. Die Massenänderung verläuft analog zur Massenänderung bei der EQMW-Messung an P3PhT. Man kann

sowohl den anodischen als auch den kathodischen Dotierungsbereich anhand des Frequenzganges nachvollziehen. Aufgrund des geringeren kathodischen Ladungsumsatzes bei PEDOT fällt die Massenänderung im Bereich des n-Dotierens naturgemäß wesentlich kleiner aus als bei P3PhT.

Anhand dieser Messung lässt sich die Problematik der EQMW-Messungen an PEDOT nachvollziehen. Obwohl die Experimente auf dieselbe Art und Weise wie bei P3PhT und bei PBTh durchgeführt wurden, lässt sich feststellen, dass das Redox-Verhalten von PEDOT wesentlich empfindlicher auf die Anwesenheit von Wasser reagiert. Das kathodische Dotieren ist zwar vorhanden, wird aber durch die Anwesenheit von Wasser behindert. Dass Wasser hierfür verantwortlich ist, kann anhand des Bereiches zwischen anodischem und kathodischem Dotieren nachvollzogen werden. Abbildung 4.3 zeigt eine CV einer PEDOT-Schicht, die auf einer Mikroelektrode abgeschieden wurde. Der Zwischenbereich markiert den Bereich des Kondensatorverhaltens des Polymers, in dem nahezu kein Ladungsumsatz stattfindet. Da bei der EQMW-Messung an PEDOT dieser Bereich einen Ladungsumsatz aufweist, kann auf die Anwesenheit von Wasser geschlossen werden.

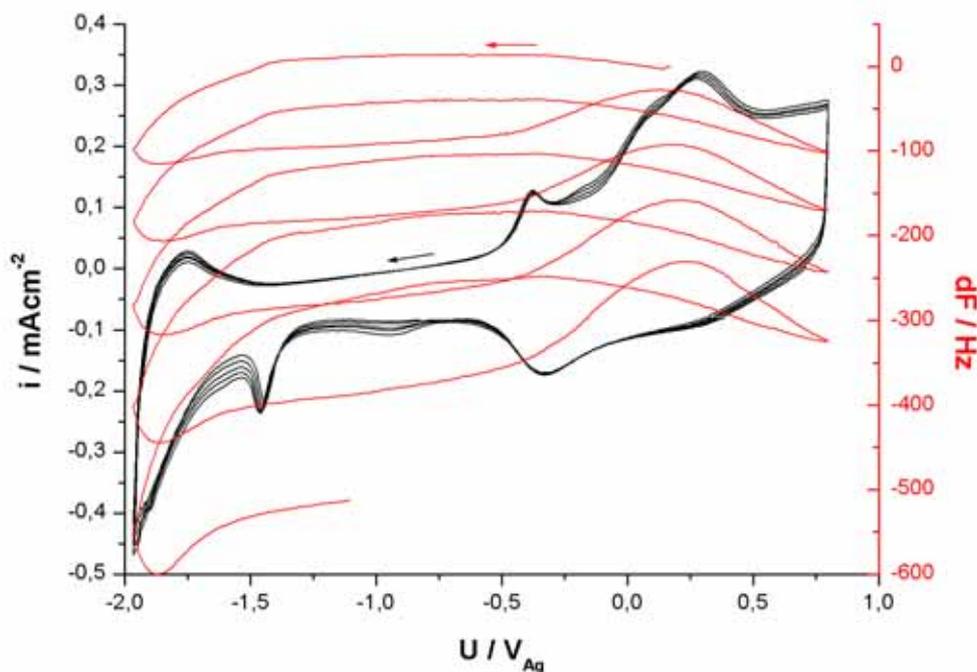


Abbildung 4.20: Zykelvoltamogramm und Frequenzänderung aus einer EQMW-Messungen an Poly-3,4-Ethylendioxythiophen (1,5 KHz-Film bei 1 mAcm^{-2}) in Acetonitril (monomerfreier Lösung); Leitsalz: TBATFB ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$); Vorschub: 50 mVs^{-1}

4.2.3 EQMW-Messungen mit Steps an P3PhT

Im Gegensatz zu den bisherigen EQMW-Messungen können als weitere Untersuchungsmethode Step-Programme angewandt werden. Hierbei wird nach einer Wartezeit von einem zu bestimmenden Potential zu einem Endpotential gesprungen. Abbildung 4.21 zeigt das Messschema für die am Poly-3-Phenylthiophen vorgenommenen Messungen.

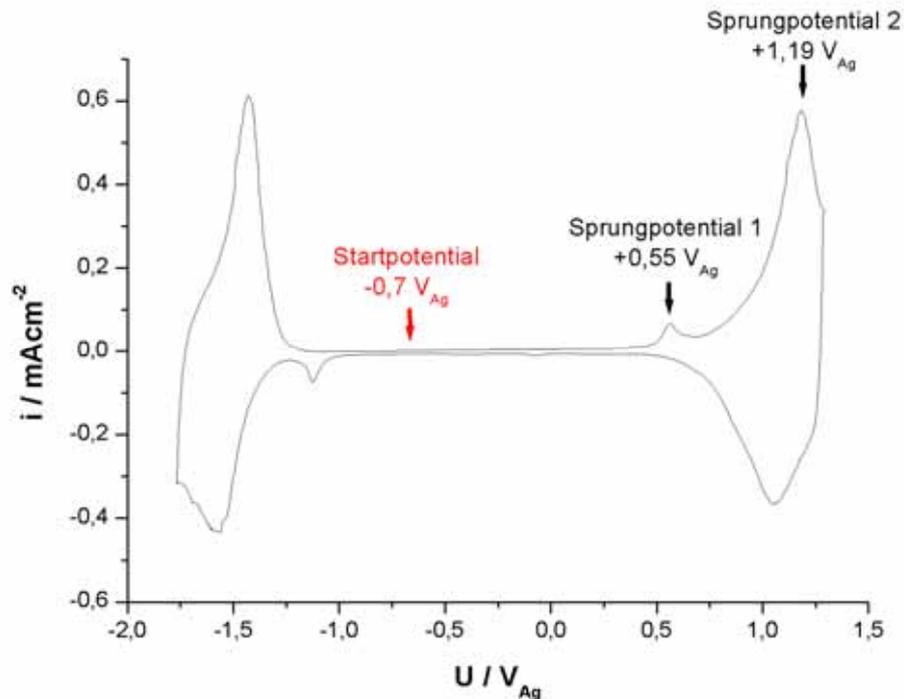


Abbildung 4.21: Schema für die Step-Messungen mit der EQMW an einem 1,5 KHz-Film (abgeschlossen bei 1 mAcm^{-2}) mit TBATFB (0,1 M)

Die Wahl des Startpotentials ($-0,7 \text{ V}_{\text{Ag}}$) soll gewährleisten, dass der Sprung auf das erste Potential von einem Potential aus erfolgt, an dem keinerlei Reaktionen das Gleichgewicht der Polymerschicht beeinflussen. Das erste Sprungpotential ($+0,55 \text{ V}_{\text{Ag}}$) dient dazu, die Interkalations- und Expulsionsvorgänge für den Vorpeak aufzuklären. Mit dem zweiten Sprungpotential ($1,19 \text{ V}_{\text{Ag}}$) soll selbiges für den anodischen Oxidationspeak gelingen.

Abbildung 4.22 und Abbildung 4.23 zeigen die Messungen für die beiden Step-Programme.

Der Vergleich der Ladungen zeigt, dass beim zweiten Programm der Ladungsumsatz ca. 17 Mal so groß ist. Die Frequenz ist beim zweiten Versuch aber nur ca. 10 Mal so groß. Grund hierfür ist, dass beim ersten Sprungpotential die Massenänderung des

4. Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten

Polymerfilms aufgrund der trapped charge zum Tragen kommt. Dies führt dazu, dass aus einem geringeren Ladungsumsatz die vergleichsweise größere Massenänderung resultiert.

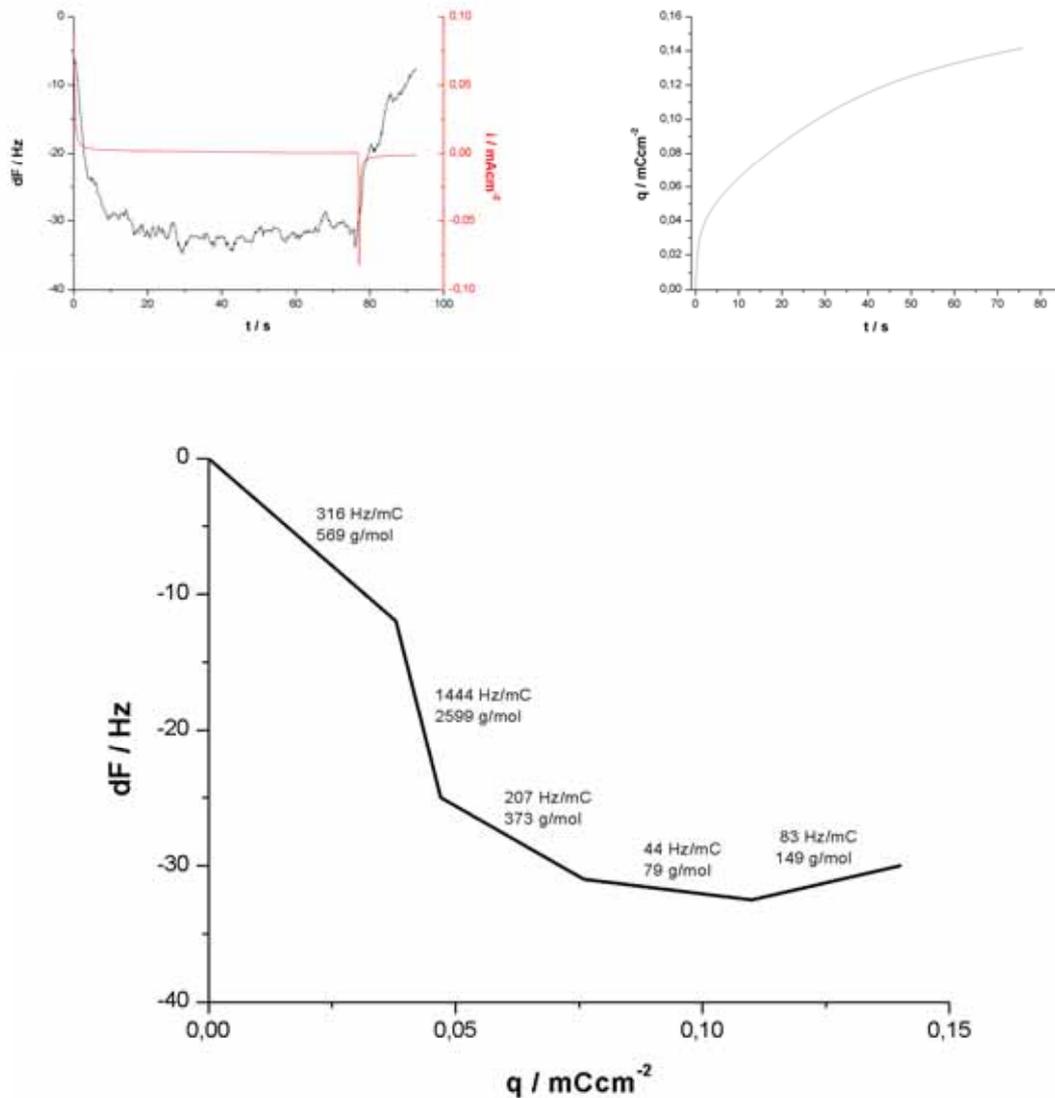


Abbildung 4.22: EQMW-Step von $-0,7 \text{ V}$ bis $+0,55 \text{ V}$ an P3PhT ($1,5 \text{ KHz}$ -Film bei 1 mAcm^{-2}) mit TBATFB ($0,1 \text{ M}$)

Beim Sprung auf $+0,55 \text{ V}_{\text{Ag}}$ kann man die Frequenzänderung in fünf Bereiche unterteilen. Dem ersten Abschnitt (Massenabnahme) lässt sich eine Molmasse von 569 g/mol zuordnen. Dies entspricht etwa der zweifachen Molmasse des Tetrabutylammonium-Kations. Diese TBA-Expulsion beschleunigt sich im nächsten Bereich, bevor sie abflacht. Der Verlauf der Kurve beschreibt zunächst einen Expulsionsvorgang. Anschließend folgt eine Massenzunahme (Interkalation), die dem Potential von $+0,55 \text{ V}_{\text{Ag}}$ geschuldet ist. Bei diesem Potential beginnt aufgrund

4. Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten

der positiven Aufladung der Polymerschicht die Interkalation von Tetrafluorborat-Anionen.

Das Step-Programm für die Messung bei +1,19 VAg ist in Abbildung 4.23 dargestellt.

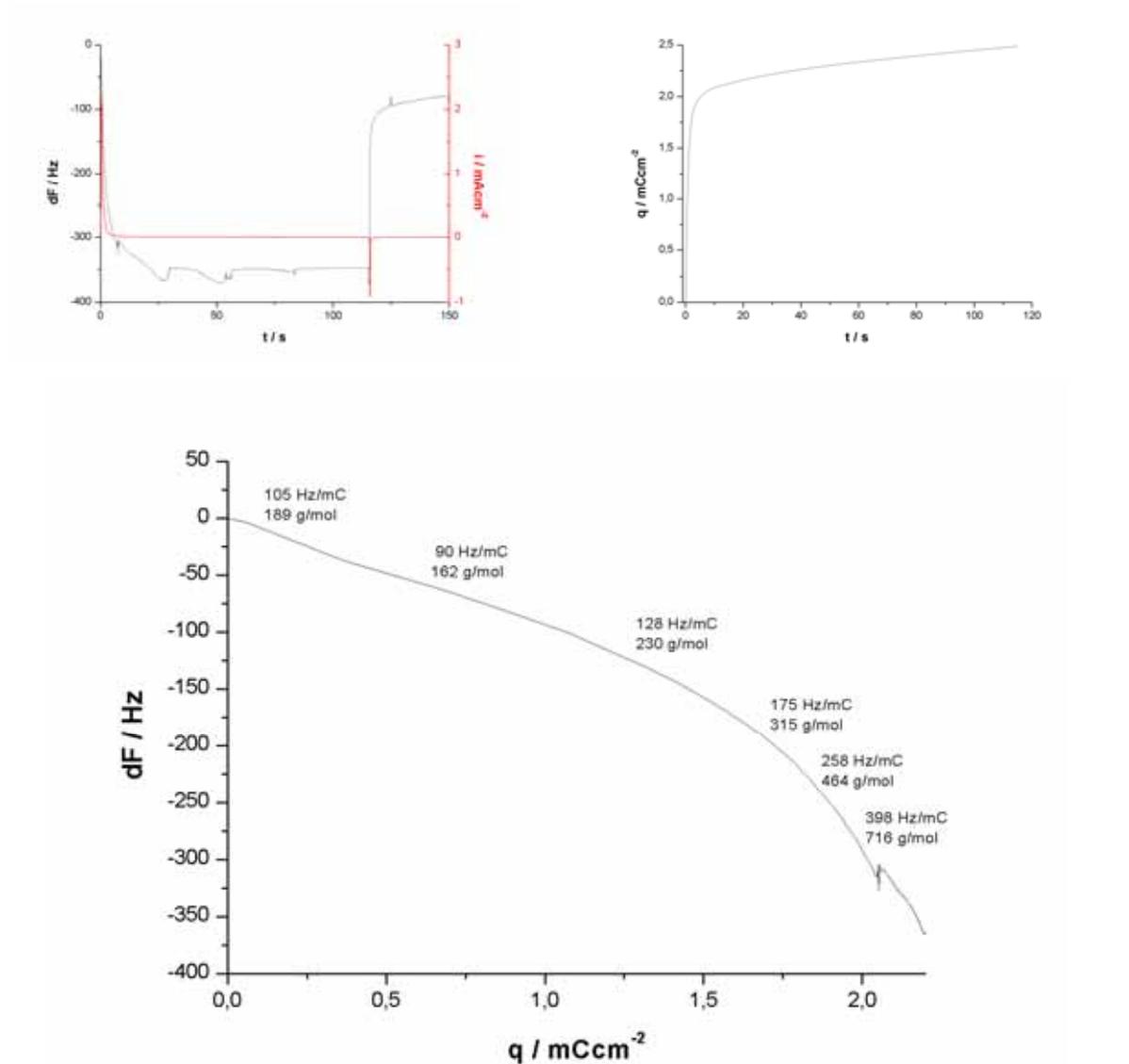


Abbildung 4.23: EQMW-Step von -0,7 V bis +1,19 V an P3PhT (1,5 KHz-Film bei 1 mAcm⁻²) mit TBATFB (0,1 M)

Im Verlauf des Sprungs beschleunigt sich die Massenzunahme von zunächst 189 g/mol auf zum Schluss 716 g/mol. Die Massenzunahme entspricht zunächst zwei Mol TFB-Anionen. Die Zunahme der Masse entspricht zum Ende des Messprogramms ca. neun Mol TFB-Anionen¹⁴.

¹⁴ Die Zuordnung der Massen erfolgt unter dem Ausschluss der Solvathülle. Da sowohl Anionen als auch Kationen diese Solvathülle aufweisen, ist diese Interpretation zulässig.

4.3 Oberflächenanalytik zur Aufklärung von Dotierungsprozessen

Die bisherigen Betrachtungen bezüglich der Schichtprozesse stützten sich lediglich auf elektrochemische Messungen (galvanostatische und potentiostatische Abscheidung, Zyklovoltammetrie, Ladungsbetrachtungen, Kapazitätsmessungen, Impedanzspektroskopie und elektrochemische Quarzmikrowaage).

Diese Methoden lassen jedoch keinerlei Rückschlüsse auf die tatsächliche quantitative Komposition der ICP-Schichten zu¹⁵.

Hierzu werden in diesem Kapitel EDX-Messungen und XP-Spektren vorgestellt.

4.3.1 EDX-Analytik

Anhand der EDX-Analytik lassen sich sowohl Oberflächen- als auch Tiefeninformationen bezüglich der Schichtkomposition des Polymers gewinnen.

Die Oberflächenkomposition lässt sich mittels eines EDX-Mappings ermitteln. Abbildung 4.24 zeigt ein solches EDX-Mapping einer PEDOT-Schicht ($d_{\text{PEDOT}}=1 \mu\text{m}$), bei deren Abscheidung (1 mAcm^{-2}) Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat als Leitsalz verwendet wurde. Es sollten sich also die entsprechenden Elemente bei dieser Messung finden lassen. Dargestellt sind neben dem REM-Bild die Scans von Kohlenstoff (grün), Schwefel (lila), Sauerstoff (blau), Fluor (gelb) und Bor (schwarz). Sämtliche untersuchten Elemente lassen sich auf diesem Wege auch nachweisen. Obwohl die Probe vor der Messung gründlich gespült wurde (zunächst mit Wasser und anschließend mit ACN) lässt sich also weiterhin die Anwesenheit von Tetrafluoroborat nachweisen. Das bedeutet, dass die Polymerschicht weiterhin mit Leitsalz belegt ist. Wahrscheinlich ist, dass auch das Tetrabutylammonium-Kation in diesem Leitsalzüberzug vorhanden ist [Kara01]. Es ist jedoch immer noch keine quantitative Aussage bezüglich der Schichtzusammensetzung möglich.

¹⁵ Ausnahme hiervon ist (mit Einschränkungen) die elektrochemische Quarzmikrowaage. Mit ihrer Hilfe lassen sich Interkalations- und Expulsionsvorgänge auflösen, die wiederum (indirekt) Rückschlüsse auf die Schichtzusammensetzung zulassen. Die EQMW ist jedoch nur eine relative Messtechnik und liefert keine Hinweise auf die quantitative Komposition der Polymerschichten.

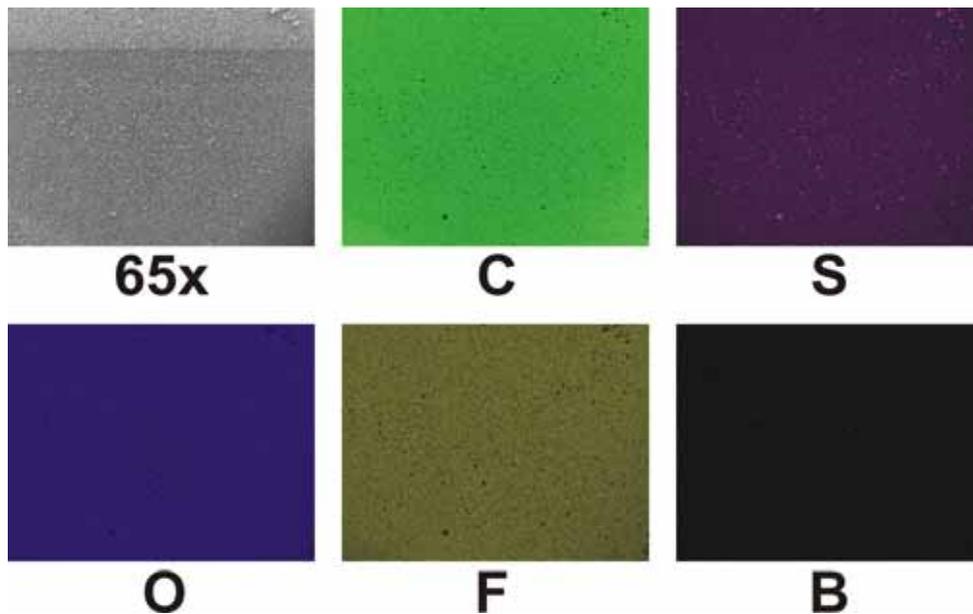


Abbildung 4.24: EDX-Mapping einer PEDOT-Schicht (1 μm) auf einem Goldblech.

Diese quantitative Aussage lässt sich mittel eines Tiefenscans gewinnen. Hierzu wurde die Intensität des Elektronenstrahls sukzessiv von 10 keV in 3 keV-Schritten auf 19 keV erhöht. Für die Messung wurden auf der PEDOT-Schicht 11 Punkte ausgewählt (Abbildung 4.25). Die Messwerte wurden über diese 11 Punkte gemittelt, um zufällige Abweichungen bezüglich der Zusammensetzung an einem einzelnen Messpunkt zu kompensieren.

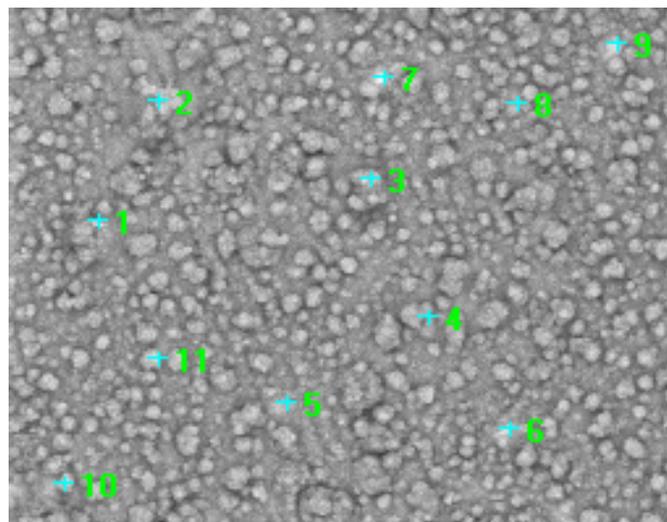


Abbildung 4.25: Messpunkte für die Tiefenscans auf der PEDOT-Schicht ($d_{\text{PEDOT}}=1 \mu\text{m}$)

Auf diese Weise lässt sich die Schichtzusammensetzung bis zu einer Tiefe von 1 μm ermitteln. Abbildung 4.26 zeigt das Resultat dieses EDX-Tiefenscans.

4. Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten

Dargestellt ist das gefittete Signal des prozentualen Gewichtsanteils des jeweiligen Elementes gegen die Intensität des Elektronenstrahls. Da über 20 keV die Polymerschicht zerstört wird, wurden die Messungen bis 19 keV durchgeführt.

Pro Erhöhungsschritt lässt sich aus dem Goldsignal die ungefähre Eindringtiefe ermitteln. Bei 19 keV beträgt der Anteil des Goldsignals ca. 30 Gew.-%. Da der Elektronenstrahl pro 10 keV um ca. 1 μm in die Polymerschicht eindringt und da die Gesamtschichtdicke 1 μm beträgt, sollte das Signal bei 19 keV also einer Eindringtiefe von ca. 900 nm entsprechen. Somit ergibt sich pro 3 keV eine Eindringtiefe von 300 nm.

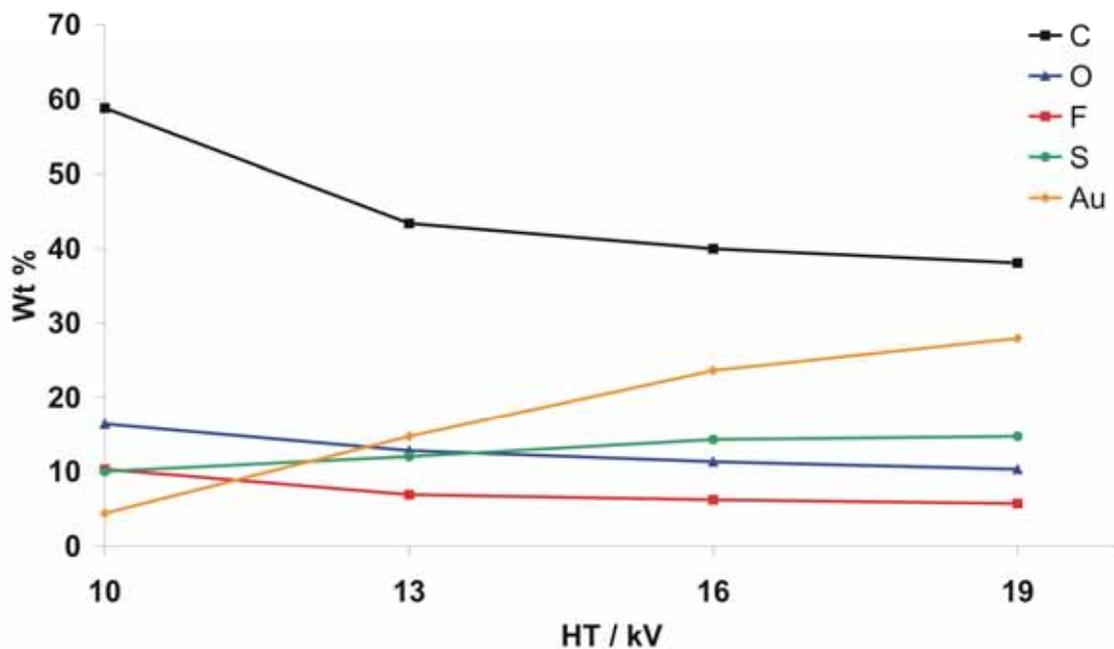


Abbildung 4.26: Ergebnis des EDX-Tiefenscans an einer PEDOT-Schicht ($d_{\text{PEDOT}}=1 \mu\text{m}$)

Das Kohlenstoffsignal geht von 60 Gew.-% bei 10 keV (0 nm Tiefe) auf 40 Gew.-% bei 19 keV (900 nm) zurück. Gleichzeitig steigt das Schwefelsignal von 10 Gew.-% bei 10 keV auf ca. 13 Gew.-% bei 19 keV. Während das Schwefelsignal einzig aus dem Thiophenring des Polymers resultiert, setzt sich das Kohlenstoffsignal anteilig aus dem Polymersignal und dem Signal des Leitsalzes (Tetrabutylammonium-Kation) zusammen. Das bedeutet, dass, wie bereits vermutet, der Polymerfilm tatsächlich auch mit dem Kation des Leitsalzes belegt ist. Diese bei den EQMW-Messungen bereits gefundene Tatsache lässt sich also auch anhand der EDX-Messung belegen. Sie widerspricht allerdings dem gängigen Modellbild der Schichtprozesse bei leitfähigen Polymeren. Bei der anodischen Abscheidung sollte sich demnach keine

kationische Ionenspezies in die Polymerschicht einlagern. Demnach ist das bisherige Modell zumindest korrekturbedürftig.

Die Konstanz des Kohlenstoff- und des Schwefelsignals ab 13 keV (300 nm Eindringtiefe) lässt auf die Abwesenheit des Tetrabutylammonium-Kations ab dieser Schichttiefe schließen. Das bedeutet, dass das Leitsalz bis maximal 300 nm in die Polymerschicht eindringen kann. Grund hierfür könnte die Größe des TBA-Kations sein.

Im Gegensatz hierzu scheint das kleinere Tetrafluoroborat-Anion weiter in die Schicht eindringen zu können. Das Signal nimmt von 10 Gew.-% bei 10 keV auf ca. 5 Gew.-% bei 19 keV ab.

Weiterhin lässt sich schlussfolgern, dass die oberste Schicht hauptsächlich aus dem TBA-Kation besteht. Da die Abnahme des Kohlenstoffsignals sich nach der Messung bei 13 keV merklich abschwächt, kann man diese obere TBA-Kation-Schicht auf 200 bis 300 nm extrapolieren.

Das gemessene Sauerstoffsignal ist gegen den Trend und die Erwartungen an der Oberfläche am größten. Grund hierfür ist, dass das Signal des Oberflächensauerstoffs sich sowohl aus dem PEDOT-Sauerstoff als auch aus ordinärem Luftsauerstoff zusammensetzt, der demnach auch durch das starke Vakuum nicht vollständig aus der Polymerschicht entfernt werden konnte.

4.3.2 XPS-Messungen

Mittels XP-Spektren kann eine weitere oberflächenanalytische Methode zur Untersuchung der Interkalations- und Expulsionsvorgänge an den Polymerschichten angewendet werden. Hier werden XPS-Messungen bei den verschiedenen Dotierungszuständen des Polymers vorgestellt. Mit einem ca. 250 nm dicken PEDOT-Film beschichtete Goldbleche wurden auf die zu erwartenden Elemente hin (C, S, O, F, N) untersucht. Abbildung 4.27 zeigt die zugehörigen XP-Spektren.

Das XP-Übersichtsspektrum der anodisch dotierten PEDOT-Schicht weist neben den Marker-Signalen S 2p und O 1s für das Polymer auch aus dem Leitsalz resultierende Signale wie N 1s und F 1s auf. Das atomare Verhältnis von Stickstoff zu Fluor beträgt ca. 1/18 was vier bis fünf mal niedriger ist als beim stöchiometrischen Einbau des Leitsalzes. Folglich ist ein beträchtlicher Anteil von ca. 80% der BF_4^- -Anionen in der Polymermatrix als Gegenion gebunden.

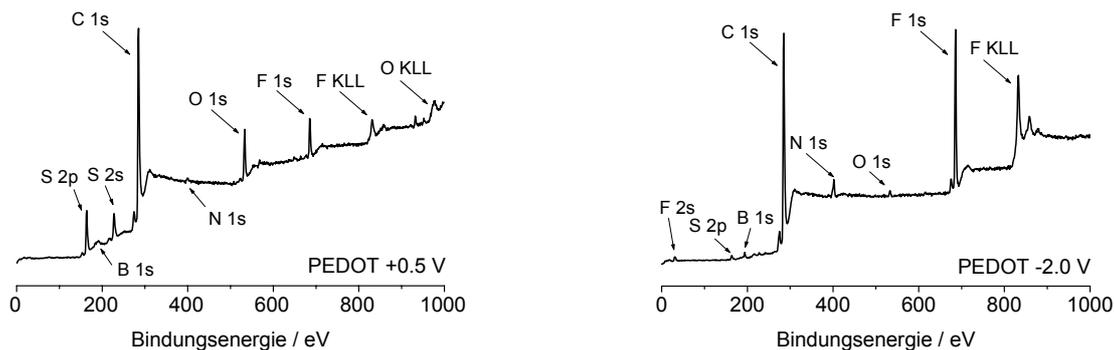


Abbildung 4.27: XP-Übersichtsspektren von PEDOT-Schichten ($U = 0.5 \text{ V}_{\text{SCE}}$ p-dotiert; $U = -2.0 \text{ V}_{\text{SCE}}$ n-dotiert; auf Au-Bleichen ($d_{\text{pol}} \sim 250 \text{ nm}$); Polarisation bei angegebenen Potentialen in $0.1 \text{ M TBABF}_4 / \text{ACN}$ -Elektrolyten)

Das XP-Übersichtsspektrum der kathodisch dotierten Polymer-Schicht lässt eine solche quantitative Betrachtung nicht zu. Grund hierfür ist, dass die Polymerschicht, wie bei den EDX-Messungen bereits gezeigt, mit einem Leitsalzüberzug bedeckt ist, was aus der hohen Intensität der Leitsalzsingale bei gleichzeitig nahezu verschwindenden Marker-Signalen des eigentlichen Polymers abzuleiten ist.

Aus dem XP-Detailspektrum des anodischen Dotierens (Abbildung 4.28) wird der Oxidationsgrad am S 2p-Signal der Polymerschicht an der energetischen Aufspaltung in zwei Einzelpeaks sichtbar. Aus dem Intensitätsverhältnis der gefitteten S 2p-Peaks erhält man einen Dotierungsgrad von $\gamma = 0.4$, der höher ist als der aus elektrochemischen Daten bestimmte Wert von $\gamma = 0.25-0.3$ [Kara01]. Eine oberflächenanalytische Abschätzung des kathodischen Dotierungsgrades hingegen ist anhand des Schwefel-Signals nicht bestimmbar, was zum einen in der geringen Dotierung und zum anderen auch in der zu erwartenden geringeren Stabilität¹⁶ des Radikal-Anions begründet ist.

Anhand des N 1s-Signal wird sowohl das Lösemittel (ACN) als auch das TBA-Kation nachgewiesen. Auch hier wird am atomaren Verhältnis beider stickstoffhaltigen Spezies der starke Anstieg des Leitsalzgehaltes beim kathodischen Dotieren des PEDOT Filmes sichtbar. Ist für das p-dotierte Polymer noch mindestens ein Molekül

¹⁶ Der während des Transfers in den Exsikator und letztendlich in die ESCA-Anlage erfolgende Kontakt der präparierten Bleche mit Luftsauerstoff kann eine Nivellierung der kathodischen Dotierung zur Folge haben.

4. Schichtprozesse bei technisch angewandten Thiophenderivaten

ACN pro TBA-Kation vorhanden, so liegt im kathodisch dotierten Zustand formal nur noch jedes dritte TBA-Kation assoziiert mit einem Lösemittelmolekül vor¹⁷.

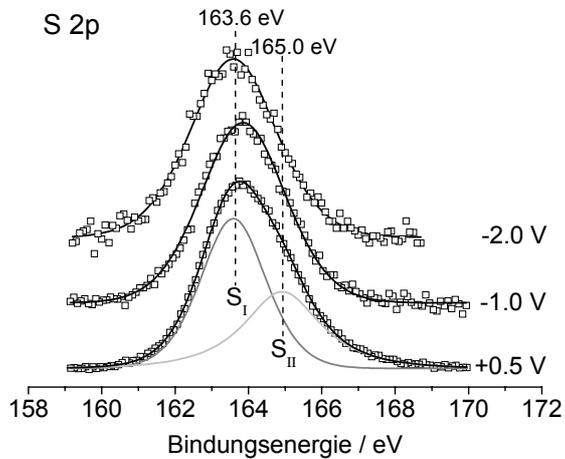


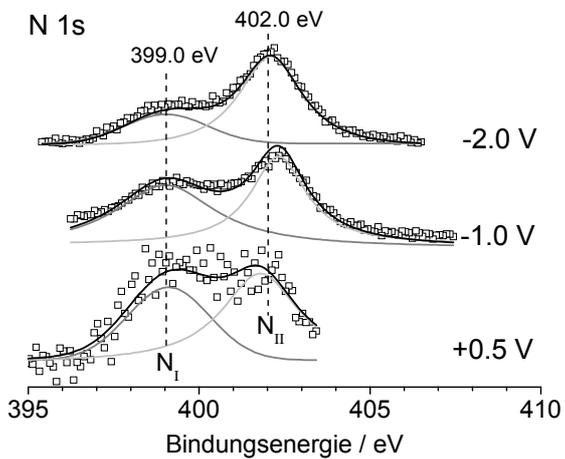
Abbildung 4.28: XP-Detailspektren des S 2p und des N 1s-Signals im p-dotierten (0.5 V), undotierten (-1.0 V) und "n-dotierten" (-2.0 V) Zustand der PEDOT Schicht

S_I: Thiophen-S⁰

S_{II}: Thiophen-S⁺

$$\gamma = \frac{S_{II}}{S_I + S_{II}} = 0.4$$

mit γ : Oxidationsgrad



N_I: ACN

N_{II}: N⁺(Butyl)₄

U (SHE)	N _I / N _{II}
+0.5 V	1.25
-1.0 V	0.70
-2.0 V	0.37

¹⁷ Das Verhältnis von TBA-Kationen zu ACN gibt keinen Solvatationsgrad an, sondern ist lediglich ein Maß für den gestiegenen Leitsalzanteil bei der kathodischen Dotierung von PEDOT.

5 PEDOT als Kathodenmaterial in Tantal-Kondensatoren

5.1 Voraussetzungen für die Elektropolymerisation

5.1.1 Modellvorstellung und Kenngrößen für die Tantal-Sinter-Anoden

Bei den Tantal-Anoden ist im Unterschied zu den Objektträgern die Oberfläche sehr porös, da es sich um eine Sinterelektrode handelt. Die Anoden werden in mehreren Schritten bis zum fertigen Kondensator präpariert. Die genauen Prozessparameter sind bei [Mich01] aufgeführt. Die Kenndaten der Sinteranoden sind unter 2.2.1 aufgeführt. Zunächst wird das Tantal-Pulver mit einem Draht zur Tantal-Anode gesintert (Abbildung 5.1).

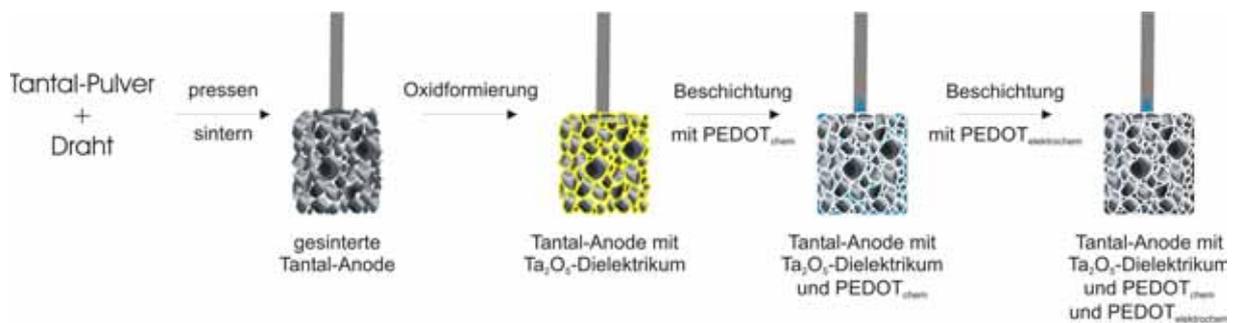


Abbildung 5.1: Workflow für Tantal-Kondensatoren mit chemisch und anschließend elektrochemisch abgeschiedenem PEDOT

Anschließend wird das Dielektrikum (Ta₂O₅) formiert. Als Nächstes wird die Anode mittels Tauchen chemisch mit einem PEDOT-Film beschichtet.

Hierbei ergeben sich aufgrund der porösen Strukturen der Tantal-Anode verschiedene Ausgangsbedingungen für die elektrochemische Beschichtung. Die Poren sind aufgrund des Sinterprozesses und der anschließenden Oxidformierung nicht einheitlich bezüglich Größe und Zugänglichkeit (Abbildung 5.2).

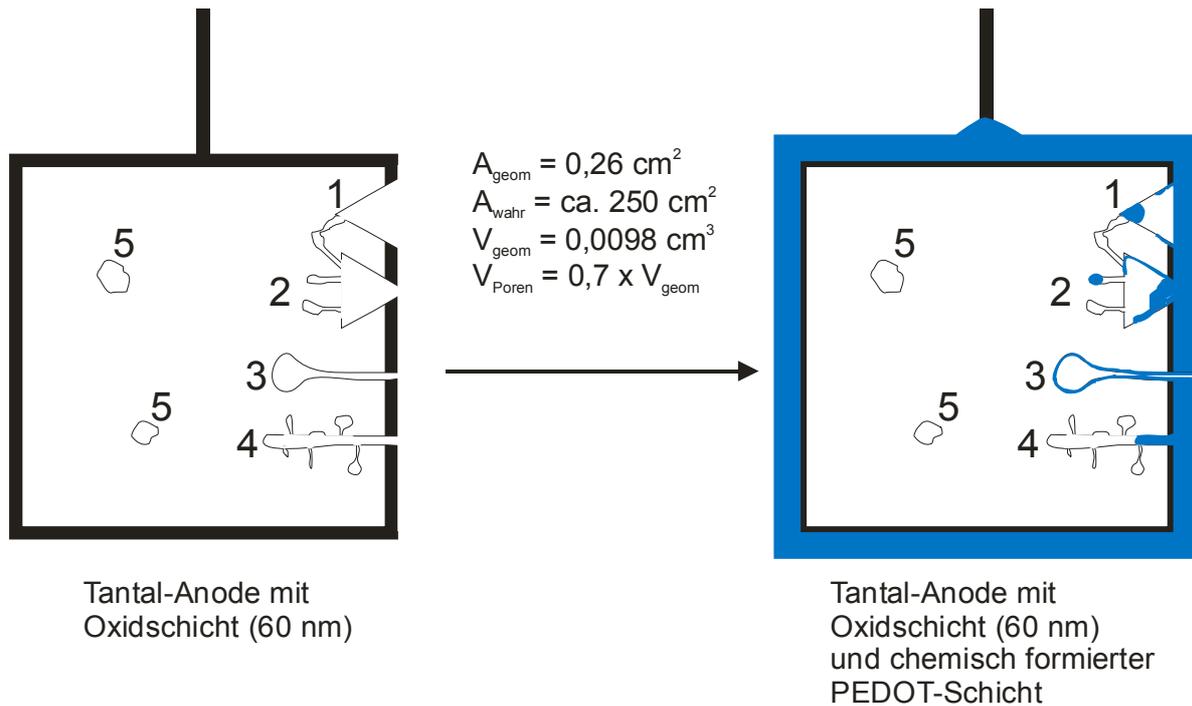


Abbildung 5.2: Vereinfachtes Modellbild der Porenstruktur einer Tantal-Sinter-Anode vor und nach der chemischen PEDOT-Formierung

Im linken Teil von Abbildung 5.2 sind einige denkbare Porenstrukturen dargestellt. Dabei sind Poren mit einer weiten Öffnung (1) ebenso denkbar wie solche mit einem verengten Zugang zur Oberfläche und einem Hohlraum dahinter (2). Diese Poren können weiterhin mit tiefer liegenden Poren vernetzt bzw. verbunden sein. Denkbar sind auch so genannte Sackporen (3) die über einen schmalen Kanal eine Verbindung zur Anoden-Oberfläche besitzen und damit elektrochemisch zugänglich sein könnten. Auch sind Poren denkbar die einen Mischtypus aus den vorhergehend beschriebenen Porentypen darstellen (4). Diese besäßen einen weiten Kanal zur Oberfläche, würden sich aber weiter verzweigen. Ein Teil der Poren wird isoliert im Inneren der Sinter-Anode liegen (5) und damit sowohl für die chemische als auch für die elektrochemische Beschichtung nicht zugänglich sein, so dass solche Poren die potentiell beschichtbare (und damit aktive) Oberfläche herabsetzen.

Der rechte Teil von Abbildung 5.2 zeigt die Porenbeschaffenheit nach der chemischen Beschichtung. Die chemische Beschichtung sollte im Idealfall die gesamte Oberfläche (auch die innere Oberfläche) mit einem homogenen PEDOT-Film überziehen. Hierbei kann es jedoch zu Verstopfungen und Versiegelungen von Poren und Kanälen kommen (1, 2, 4), die von der jeweiligen Porenstruktur und den Polymerisationsbedingungen abhängen. Somit ist die nicht vollständige

Beschichtung der inneren Oberfläche der Sinter-Anode nicht nur denkbar, sondern sehr wahrscheinlich.

Wünschenswert wäre jedoch - wie bereits erwähnt - eine durchgehende Beschichtung wie bei der Pore **(3)** rechts in Abbildung 5.2, wobei der Zugang zur Oberfläche weiterhin vorhanden sein sollte, um eine elektrochemische Beschichtung zu ermöglichen, da nur auf diesem Wege die Dicke der inneren Polymerschicht weiter gesteigert werden kann. Dies würde zu einer Verbesserung der elektrischen Kenndaten des Kondensators führen.

Somit ergeben sich mehrere Problembereiche, die die aktive Oberfläche verringern und die Eigenschaften des zu fertigenden Kondensators verschlechtern können.

Die nach diesem Schema gefertigten (halb-)fertigen Kondensatoren können nun für die Ermittlung erster elektrischer Kenndaten herangezogen werden.

5.1.2 Modellvorstellungen der elektrochemischen Polymerisation

Das Modellbild für die Polymerabscheidung kann aus [Kara01] übernommen werden (Abbildung 2.10) und wurde bereits unter 2.2.2 vorgestellt.

Bei der Abscheidung treten während mehrerer Teilschritte Nebenreaktionen auf, die die Stromausbeute herabsetzen können. Wie weiter unten unter 5.2 bei den Objektträgern gezeigt, sind dies vor Allem Diffusionseffekte, die zu dem blumenkohlartigen Wachstum (auch durch Überoxidation) führen.

Voraussetzung zur Ermittlung der nötigen Beschichtungsparameter für die Tantal-Anoden ist unter Anderem die Ermittlung des Schichtbildungsfaktors. Die Schichtdicke des Polymers kann mit der Annahme einer 100 %-igen Ladungsausbeute der Polymerisation anhand der Gleichungen 5.1 und 5.2 bestimmt werden [Elf88], [Stöck93]:

$$x = \frac{2 \frac{q_{Redox}}{q_{Pol}}}{1 - \frac{q_{Redox}}{q_{Pol}}} \quad 5.1$$

$$d = \frac{q_{Redox} \cdot M \cdot s}{x \cdot F \cdot \rho} \quad 5.2$$

Hierbei ist: d = Schichtdicke / nm; M = Molmasse / g mol⁻¹; s = Ladungsausbeute ≤ 1; ρ = Dichte / g cm⁻³; x = Oxidations- / Reduktionsgrad; q_{Redox} = Redoxladung / mC cm⁻²; q_{Pol} = Polymerisationsladung / mC cm⁻².

Man kann für jedes Monomer zur Schichtdickenberechnung eine spezifische Gleichung ermitteln [Genz96], bei der die einzelnen Größen zum Schichtbildungsfaktor k zusammengefasst werden:

$$d = k \cdot q_{Pol} \quad 5.3$$

Für PEDOT wurde aus Mikroemulsionen ein Schichtbildungsfaktor von $4 \mu\text{m}/\text{Ccm}^2$ ermittelt [Wink00]. Für eine $0,05 \text{ M}$ Acetonitrillösung beträgt der Schichtbildungsfaktor ca. $3 \mu\text{m}/\text{Ccm}^2$ [Kara01]. Im Fall der Tantal-Anoden wird die Ladungsausbeute niedriger liegen, da wesentlich mehr parasitäre Prozesse während der Elektropolymerisation auftreten. Im Fall der Sinteranoden dient der Schichtbildungsfaktor jedoch lediglich der Abschätzung der Schichtdicke und nicht der genauen Bestimmung.

5.1.3 Diffusionsprozesse bei den porösen Sinteranoden

Die Diffusion hängt von der Monomerkonzentration, von der Temperatur und vom Diffusionskoeffizienten in der jeweiligen Lösung ab. Hierbei ist der entscheidende Faktor jedoch die Stoffkonzentration. Bei der Migration kommt als entscheidender Faktor noch der Potentialgradient hinzu. Diese Annahmen gelten für nicht gerührte Lösungen.

Bei der Betrachtung des Polymerwachstums in den Poren müssen zunächst die Aspektverhältnisse der Poren berücksichtigt werden. Die Quecksilberporosimetrie liefert für die Poren eine Aufschlüsselung der Porengröße in der Sinterelektrode. Hierbei erhält man eine durchschnittliche Porengröße von 700 nm , wobei die Porengröße zwischen 100 nm und $1 \mu\text{m}$ variiert (Angaben: HC Starck). Zur vereinfachten Betrachtung (und Berechnung) werden im Folgenden Poren mit einem Durchmesser von $1 \mu\text{m}$ behandelt.

Hierbei kann man zunächst das stark vereinfachte Modell aus Abbildung 5.3 zu Grunde legen.

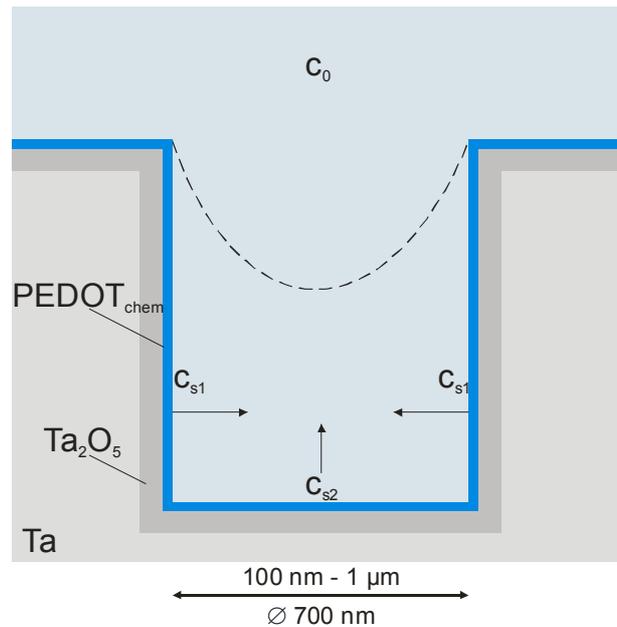


Abbildung 5.3: Vereinfachtes Modell für eine Oberflächenpore auf der Sinterelektrode

Schematisch ist der Aufbau der Sinter-Anode dargestellt (Tantal, Tantaloxid, chemisch polymerisiertes PEDOT). Vor der Oberfläche der Tantal-Anode herrscht während der Abscheidung die Konzentration c_0 im Elektrolyten. An der Anodenoberfläche geht die Konzentration auf c_s runter. In der Pore selber hat man - wiederum grob vereinfacht - zwei verschiedene Konzentrationsbereiche vorliegen (, wenn man einem zylindrischen Porenaufbau zu Grunde legt). An den Porenwänden liegt die Konzentration c_{s1} vor, während auf dem Grund der Pore die Konzentration c_{s2} zu finden ist. Für diese Betrachtung muss man annehmen, dass folgender Zusammenhang gilt:

$$c_{s1} > c_{s2} \quad 5.4$$

D.h. auf Grund des weiteren Abstandes des Porenbodens vom Elektrolyten ist die Konzentration hier geringer als an den Wänden. Zusätzlich würde während der Abscheidung Monomer zu den Wänden diffundieren, so dass die Monomermenge, die am Porenboden ankommt, schon während der Diffusion durch die Pore abnimmt. Die Pfeile in Abbildung 5.3 symbolisieren dies, indem sie die Wachstumsrichtung der Diffusionsschicht angeben.

5.1.4 Potentialverteilung und applizierte Stromdichte

Wichtiger für die Einschätzung und für das Verständnis der weiteren Ergebnisse sind jedoch die folgenden Betrachtungen.

Bei der Abscheidung kann man das vereinfachte Ersatzschaltbild aus Abbildung 5.4 annehmen. Hierbei kann man bei einem minimal benötigten Abscheidepotential für das Polymer von 1 V ($U_{\text{Pol-min}}$) [Kara01] die anzulegende bzw. die gemessene Spannung U_{Ref} ansetzen, die benötigt wird, um einen gewissen Spannungsabfall in den Poren zu kompensieren. Das heißt, man kann eine Einwirktiefe der elektrochemischen Polymerisation berechnen. Mit dieser kann man abschätzen, wie weit man von der Oberfläche der Tantal-Anode in die Poren herab eine ausreichende, d.h. kinetisch mindestens notwendige Spannung aufrechterhalten kann, um eine Polymerisation noch stattfinden zu lassen.

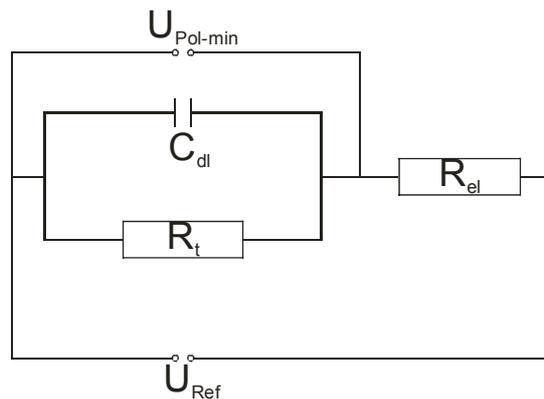


Abbildung 5.4: Vereinfachtes Ersatzschaltbild für die Abscheidung von Polymeren

In dieser Rechnung wird für einen Spannungsabfall über den Elektrolyten von 500 mV und einer Minimalstromdichte von $0,1 \text{ mAcm}^{-2}$ bei diesen Bedingungen gerechnet [Kara01]. Der Porenquerschnitt wird der Einfachheit halber mit $1 \mu\text{m}^2$ angenommen. Aus dem Elektrolytwiderstand (s. 2.2.3) ergibt sich der Wert für die spez. Leitfähigkeit κ . Dann erhält man mit

$$U = R \cdot I \quad 5.5$$

$$U = l \cdot \frac{\kappa}{A} \cdot I \quad 5.6$$

$$0,5 \text{ V} = l \cdot \frac{3000 \text{ } \Omega\text{cm}}{10^{-8} \text{ cm}^2} \cdot 10^{-12} \text{ A} \quad 5.7$$

$$l = 1,6 \text{ cm} \quad 5.8$$

somit für die Einwirktiefe in die Poren bei den oben genannten Bedingungen einen Wert von 1,6 cm. Dies bedeutet, dass man bei einem Spannungsabfall von 500 mV und der minimal benötigten Stromdichte von $0,1 \text{ mAcm}^{-2}$ maximal bis 1,6 cm in den Sinterkörper hinein polymerisieren könnte. Dies würde theoretisch ausreichen, um die meisten Poren mit leitfähigem Polymer zu füllen. Man kann, wie bei den Experimenten hier, die elektrochemische Einwirktiefe dadurch steigern, dass man die angelegte Spannung erhöht. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass eine zu hohe Spannung sich negativ auf die Polymerschicht auswirkt (Überoxidation). Nur von dieser Betrachtung ausgehend müsste es in den Poren zu einer ausreichenden Polymerisation kommen. Wenn man jedoch beachtet, dass die zugängliche Oberfläche der Anode bei 250 cm^2 liegt, gelangt man schnell zur Einsicht, dass lediglich ein Bruchteil davon mit der angelegten Spannung bzw. Stromstärke mit Polymer belegt werden kann. Da man die Stromdichte auf die geometrische Oberfläche der Anode ($0,26 \text{ cm}^2$) bezieht, erhält man mit der applizierten Stromdichte von $i=0,26 \text{ mA}$ statt

$$\frac{i}{A_{\text{geom}}} = \frac{0,26 \text{ mA}}{0,26 \text{ cm}^2} = 1 \text{ mAcm}^{-2} \quad 5.9$$

tatsächlich an der wahren Oberfläche (250 cm^2) eine anliegende Stromdichte von nur ca. $1 \mu\text{Acm}^{-2}$

$$\frac{i}{A_{\text{wahr}}} = \frac{0,26 \text{ mA}}{250 \text{ cm}^2} = 1 \mu\text{Acm}^{-2} \quad 5.10$$

Wollte man die kinetisch mindestens benötigten $0,1 \text{ mAcm}^{-2}$ an der gesamten Oberfläche der Sinteranode vorliegen haben, müsste man einen Mindeststrom von ca. 25 mA anlegen. Dies wäre jedoch utopisch, da es einerseits zu einer starken Überoxidation der Polymerschicht führen würde (Stromverteilung nicht homogen) und diese andererseits einem unkontrollierten Wachstum unterliegen würde. Umgekehrt kann man auf die tatsächlich bei 1 mAcm^{-2} mit Polymer beschichtbare Fläche schließen. Diese liegt bei ca. $2,5 \text{ cm}^2$ und damit weit unter der theoretisch adressierbaren Oberfläche. Bei einer Verdoppelung der Stromstärke auf 2 mAcm^{-2} könnte man zwar schon 5 cm^2 beschichten, dies wäre jedoch immer noch nur ein

5. PEDOT als Kathodenmaterial in Tantal-Kondensatoren

Bruchteil der Gesamtoberfläche der Tantal-Anode. Eine weitere Verdoppelung der Stromdichte ist aus oben genannten Gründen (Überoxidation; Schichtphänomenologie) nicht sinnvoll und würde den Einsatz des Polymers als Kathodenmaterial in Kondensatoren von vorneherein ausschließen.

Ein weiterer Effekt, der die Polymerisation in den Poren als fraglich erscheinen lassen müsste, ist das Zuwachsen der Poren mit leitfähigem Polymer (Abbildung 5.5 und Abbildung 5.6).

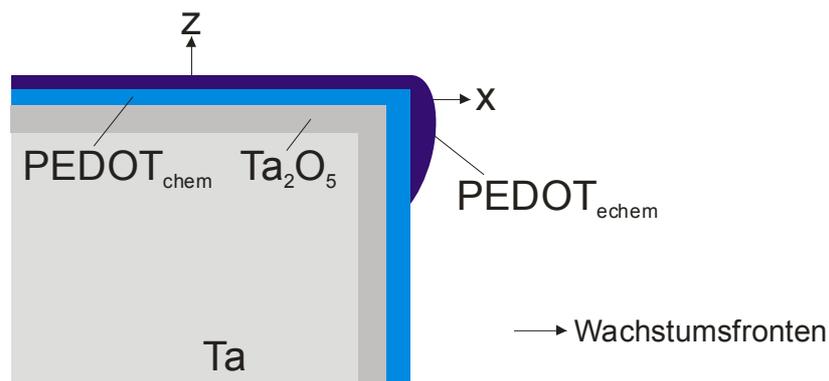


Abbildung 5.5: Wachstumsfronten auf der Sinter-Elektrodenoberfläche bzw. in den Poren

Bei einem Schichtbildungsfaktor von $4 \mu\text{m}/\text{Ccm}^2$ kann man für einen Porendurchmesser von $1 \mu\text{m}$ und eine Abscheidungsstromdichte von 1mAcm^{-2} für eine Oberflächenpore berechnen, dass solch eine Pore bereits nach 125s zugewachsen wäre (s. Gleichung 5.3), (Abbildung 5.6).

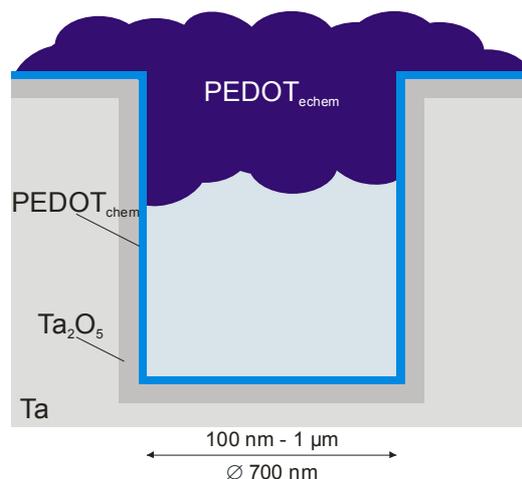


Abbildung 5.6: Modell für das Polymerwachstum in bzw. auf den Poren

5.2 Polymerisation auf dem Modellsystem „Objektträger“

Die Objektträger wurden zunächst verwendet, um ein Modell für die weitere Abscheidung zu erhalten. Da sie prinzipiell dem Aufbau der Tantal-Anoden entsprechen (Abbildung 5.7), sind sie hierzu gut geeignet. Hierbei findet die Ta₂O₅-Schicht ihre Entsprechung im Glaskörper, während die Polymerschichten auf den Objektträgern und den Sinterelektroden sich nur marginal unterschieden.

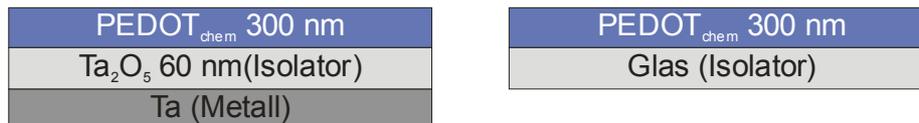


Abbildung 5.7: Schematischer Aufbau der Tantal-Anoden und der als Modellsystem verwendeten Objektträger

Die elektrochemischen Abscheidungen wurden aus den unter 3.2 beschriebenen Lösungen vorgenommen. Hierbei wurde zunächst galvanostatisch aus 0,05 M Acetonitrillösung abgeschieden und anschließend mit der Abscheidung aus der Mikroemulsion (ca. 1,7 M EDOT) verglichen (Abbildung 5.8).

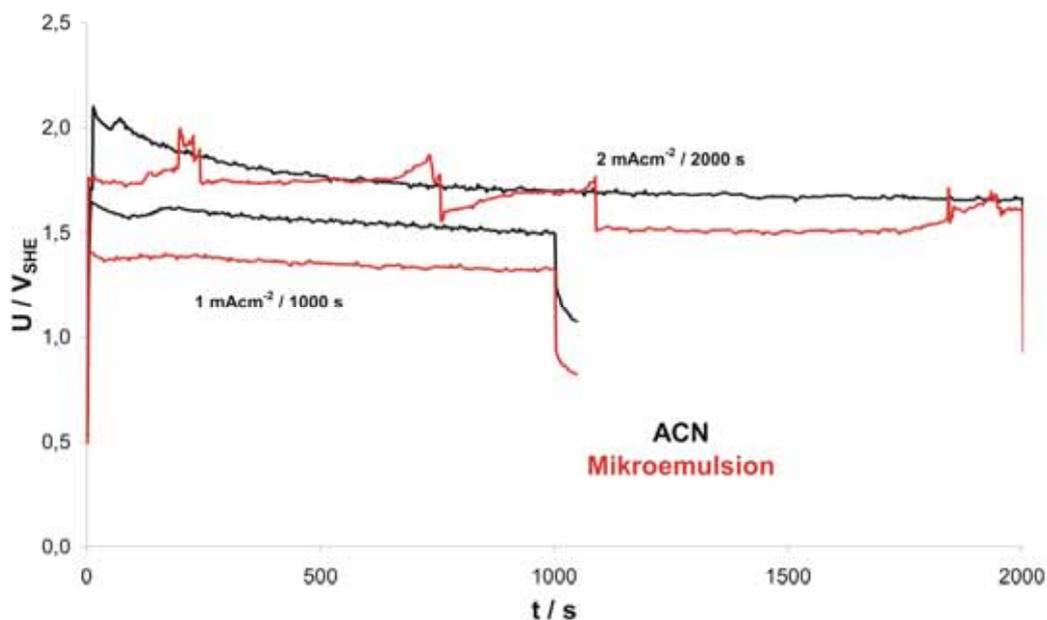


Abbildung 5.8: Galvanostatische Abscheidung von PEDOT auf Objektträger mit ca. 350 nm PEDOT-Schicht (chem. polymerisiert); ACN-Lösung mit 0,05 M EDOT und 0,1 M TBATFB; Mikroemulsion mit 26 Gew.-% EDOT, 34 Gew.-% Lutensol ON110, 40 Gew.-% 0,5 M LiClO₄-Lösung

Wie erwartet zeigt die Abscheidung bei 2 mAcm^{-2} ein höheres Abscheidungspotential als bei 1 mAcm^{-2} . Bei der Abscheidung aus der Mikroemulsion (2 mAcm^{-2}) fallen zackenartige Ausschläge auf, die auf eine beobachtete Gasentwicklung zurück zu führen sind (Sauerstoff). Die Gasentwicklung scheint durch das gegenüber der Abscheidung bei 1 mAcm^{-2} erhöhte Abscheidungspotential stark begünstigt. Der Abfall des Potentials mit der Zeit kann auf die Vergrößerung der Oberfläche während der Abscheidung zurückgeführt werden.

Aus diesen Daten lässt sich entnehmen, dass eine potentiostatische Abscheidung bei $1,74 \text{ V}_{\text{SHE}}$ gleiche Resultate liefern sollte (Abbildung 5.9).

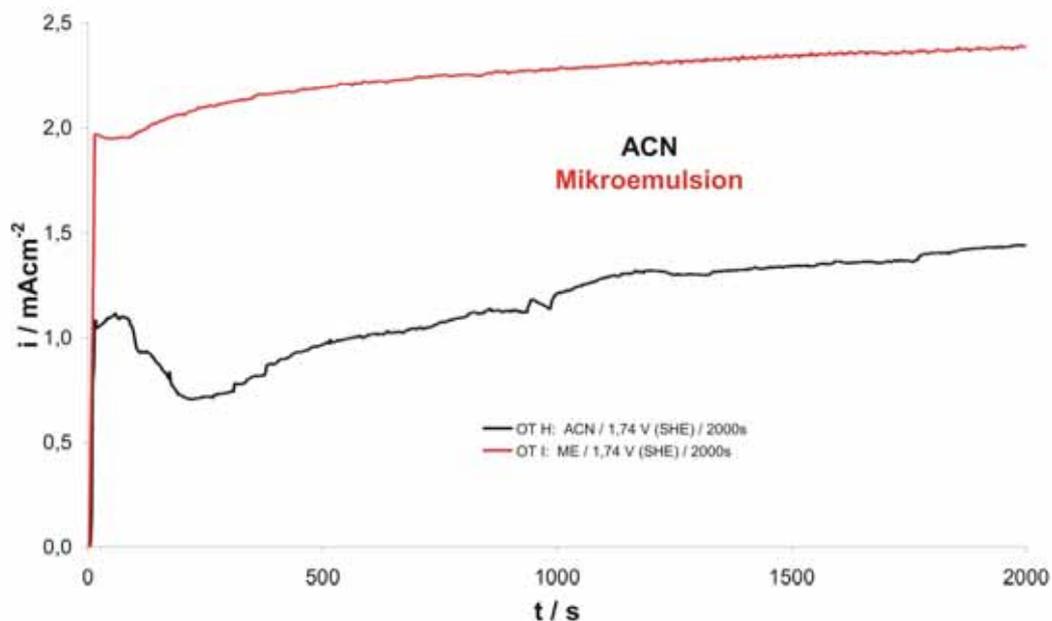


Abbildung 5.9: Potentiostatische Abscheidung von PEDOT auf Objektträger mit ca. 350 nm PEDOT-Schicht (chem. polymerisiert); ACN-Lösung mit 0,05 M EDOT und 0,1 M TBATFB; Mikroemulsion mit 26 Gew.-% EDOT, 34 Gew.-% Lutensol ON110, 40 Gew.-% 0,5 M LiClO_4 -Lösung

Analog zur galvanostatischen Abscheidung vergrößert sich auch bei der potentiostatischen Abscheidung die Oberfläche, so dass es in diesem Fall zum Anstieg des Absolutstromes führt (Abbildung 5.9). Diese Tatsache kann bei den Tantalanoden zur Begutachtung der Abscheidungskurven herangezogen werden (Abscheidung bzw. keine Abscheidung kann bereits während des Versuches festgestellt werden). Wie erwartet ist bei der Abscheidung aus der Mikroemulsion in diesem Fall keine Gasentwicklung zu beobachten, da man analog zu Abbildung 5.8 die Bedingungen entsprechend gewählt hat (entspricht Abscheidung bei 1 mAcm^{-2}).

5. PEDOT als Kathodenmaterial in Tantal-Kondensatoren

Um die unter 5.1.2 dargelegten Zusammenhänge der Polymerabscheidung (Schichtdicke) für die Mikroemulsion und die Acetonitrillösung auf die Tantalanoden übertragen zu können, wurde eine Reihenuntersuchung mit mehreren Objektträgern durchgeführt. Diese wurden unter verschiedenen Abscheidebedingungen mit einem PEDOT-Film beschichtet, um die Einflüsse auf den Schichtbildungsfaktor zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 und Tabelle 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.1: Eigenschaften aus Reihenuntersuchung der Objektträger (s gemessen mittels Tencor Surface Profiler; Diamantennadel, die nach dem AFM-Prinzip funktioniert)

	Lösung	i_{geom} [mAcm ⁻²]	U [V _{SHE}]	$t_{Abscheidung}$ [sec.]	$s_{erw.}=k \cdot q$ [μm]	s [μm]	Rauhigkeit [μm]	$s_{Baytron}$ [nm]	Rauhigkeit _{Baytron} [nm]
A	ACN	1		1000	3	2,8	1	293	120
B	ACN	2		2000	12	4	3	272	73
C	ME	1		1000	4	10		263	52
D	ME	2		2000	16	15		280	48
E	ME	1		2000	8	15		300	57
F	ACN	1		2000	6	2,5	2	260	45
K	ACN	1		4000	12	5	5	315	117
G	ACN		1,342	2000	3	0,65	0,28	380	125
H	ACN		1,742	2000	12	2,8	2,7	295	45
I	ME		1,742	2000	16	80		300	70

Tabelle 5.2: Eigenschaften aus Reihenuntersuchung der Objektträger (R gemessen mittels Vier-Punkt-Methode)

	Lösung	s [10 ⁻⁶ m]	$R_{gem.}$ [Ω]	Ω / square	$R_{spez.}$ [10 ⁻⁴ Ω*m]	S cm ⁻¹
A	ACN	2,8	10	45,3	1,27	79
B	ACN	4	10	45,3	1,81	55
C	ME	1	10	45,3	4,53	22
D	ME	1,5	7	31,71	4,76	21
E	ME	1,5	10	45,3	6,80	15
F	ACN	2,5	17	77,01	1,93	52
K	ACN	5	28	126,84	6,34	16
G	ACN	6,5	3000	13590	8,83	1
H	ACN	2,8	18	81,54	2,28	44
I	ME	8	10	45,3	3,62	3

Man erkennt deutlich die teils starken Abweichungen von den erwarteten Schichtdicken. Während bei Polymerschichten aus ACN für kurze Abscheidungszeiten eine sehr gute Übereinstimmung mit der erwarteten Schichtdicke vorliegt (Probe A / Tabelle 5.1), weichen die Dicken der Polymerschichten bei langen Abscheidungszeiten um 200 % ab (Probe B / Tabelle 5.1). Ein entscheidender Faktor scheint auch die applizierte Stromdichte zu sein. Bei der Abscheidung aus der Mikroemulsion erhält man durchgängig eine dickere Schicht als erwartet.

Tendenziell lassen sich folgende Zusammenhänge für die Schichten auf den Objektträgern festhalten (Abbildung 5.10):



Abbildung 5.10: Tendenzeller Zusammenhang zwischen Abscheidungsbedingungen und resultierenden Eigenschaften der Polymerschicht

Diese Zusammenhänge müssen jedoch nicht zwangsläufig für die Schichten auf den Tantalanoden gelten. Bei den Objektträgern liefert die Vier-Punkt-Methode ein verzerrtes Bild, da Risse in der Polymerschicht den Schichtwiderstand stark erhöhen und damit die Leitfähigkeit nominell herabsetzen. Man sollte also beachten, dass die Mikroemulsionen tatsächlich wesentlich leitfähigere Schichten ergeben, was aus den Werten für die Leitfähigkeit auch hervorgeht.

Um den Einfluss der Wachstumsbedingungen auf die Phänomenologie der Schicht (besonderes Augenmerk auf Porosität) zu untersuchen, wurden REM-Aufnahmen von einer Probe aufgenommen. Der Objektträger wurde hierbei aus der ACN-Lösung mit PEDOT bei 1 mAcm^{-2} mit ca. 300 nm beschichtet.

Wie aus Abbildung 5.11a hervorgeht, kann man deutliche Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit der Polymerschichten feststellen. Die Schicht, die mittels chemischer Polymerisation (per Spincoating) aufgebracht wurde, zeigt keinerlei Unebenheiten bei der ersten Vergrößerungsstufe. Schon hier offenbart sich beim

5. PEDOT als Kathodenmaterial in Tantal-Kondensatoren

elektrochemisch abgeschiedenen Polymerfilm eine sehr poröse, blumenkohlartige Struktur, die in der nächsten Vergrößerungsstufe noch deutlicher hervortritt. Man erkennt in diesem Bild (Abbildung 5.11a, unten links) die dendritenförmigen Auswüchse des Polymerfilmes, die durch die Abscheidebedingungen aus der Acetonitrillösung hervorgerufen werden.

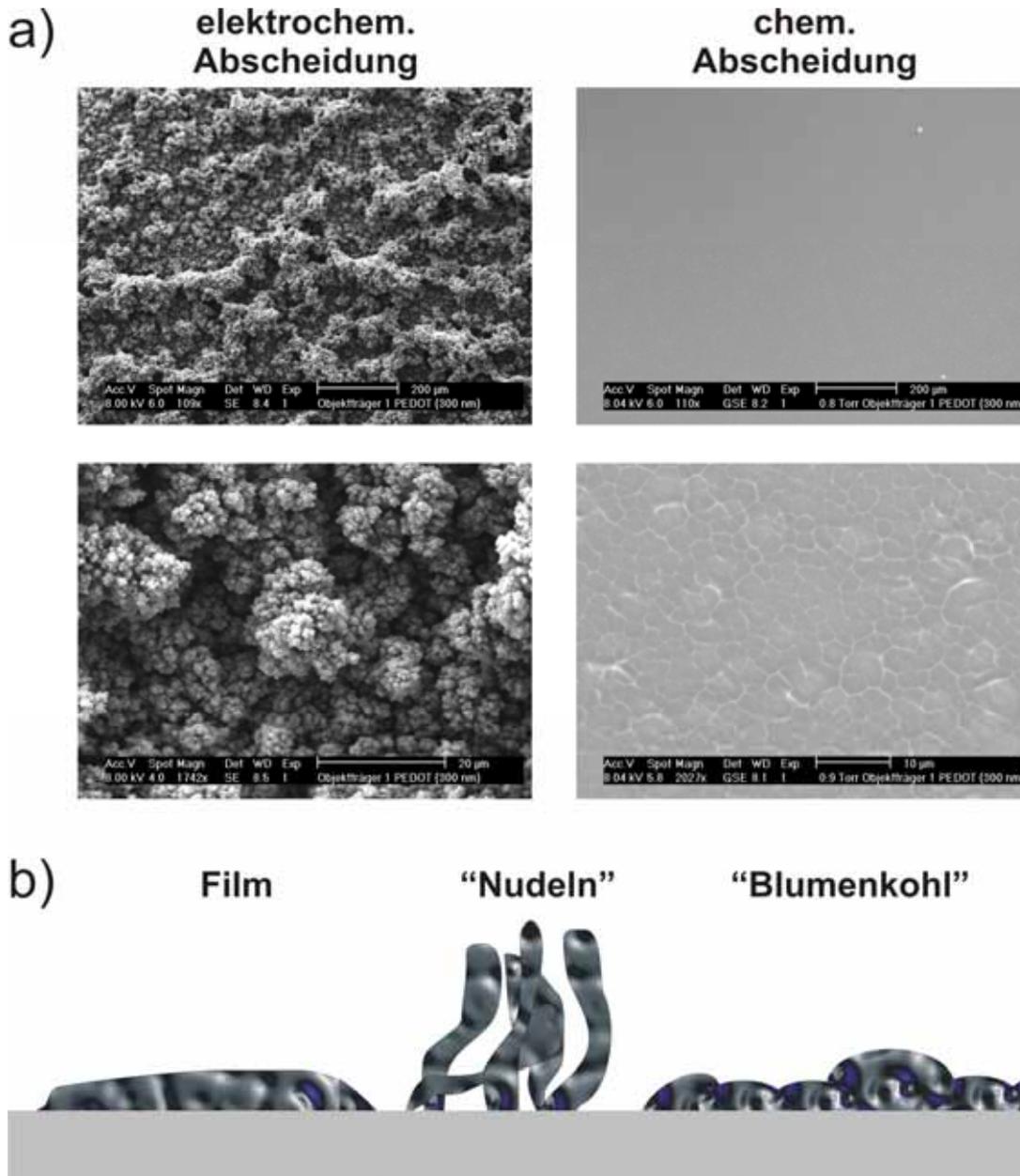


Abbildung 5.11: Vergleich von PEDOT aus chemischer (300 nm per „Spincoating“) und elektrochemischer Abscheidung (300 nm bei 1 mAcm^{-2} aus 0,05 M Acetonitrillösung) auf Objektträgern

Unter Abbildung 5.11b sind die verschiedenen möglichen Schichtstrukturen modellhaft skizziert. Die Struktur der elektrochemisch abgeschiedenen Polymerschicht aus der ACN-Lösung (300 nm $\text{PEDOT}_{\text{chem}}$ + 300 nm $\text{PEDOT}_{\text{echem}}$)

setzt sich aus der „Nudel- und Blumenkohlstruktur“ zusammen. Die verdünnte Acetonitrillösung (Monomerkonzentration lediglich 0,05 M) begünstigt das hier dargestellte verzweigt-sphärische Polymerwachstum durch die Ausbildung einer stark ausgeprägten Diffusionsschicht.

Beim chemisch abgeschiedenen Polymerfilm erkennt man erst bei der zweiten hier dargestellten Vergrößerungsstufe eine Struktur, die auf einen leicht aufgeplatzten Film schließen lässt.

Man kann also für die geplante Abscheidung auf den beschichteten Tantal-Anoden folgende Erkenntnisse zusammenfassen:

- Die Abscheidung aus der Mikroemulsion ist dazu geeignet, Schichtdicken zu erzeugen, die bis zu 20 μm betragen (höhere Konzentration der Mikroemulsion gegenüber der Acetonitrillösung bedingt stärkeres Wachstum)
- Auf Grund der höheren Konzentration eignet sich die Mikroemulsion besser für kompaktere (d.h. weniger poröse) Polymerschichten (Transportprozesse wegen geringerer Diffusionseffekte begünstigt)

5.3 Polymerisation auf den Tantal-Anoden

Aufgrund der Ergebnisse des Modellsystems „Objektträger“ aus 5.2 werden für die weiteren Beschichtungen auf den Tantalanoden ausschließlich Mikroemulsionen verwendet. Hierbei sollen potentiostatische Abscheidungen aus der Mikroemulsion kombiniert mit puls-potentiostatischen Methoden zum Ziel führen.

Die puls-potentiostatischen Methoden sollen helfen einen kompakten, weniger porösen Polymer-Film zu generieren, da durch geeignete Wahl der Pulsparameter die Diffusionseffekte reduziert werden können.

5.3.1 Potentiostatische Abscheidung

Wie bereits erwähnt, wurden die Abscheidungen zunächst hauptsächlich potentiostatisch durchgeführt. Abbildung 5.12 zeigt die resultierenden Messkurven für eine 1000 s bzw. 2000 s dauernde Abscheidung.

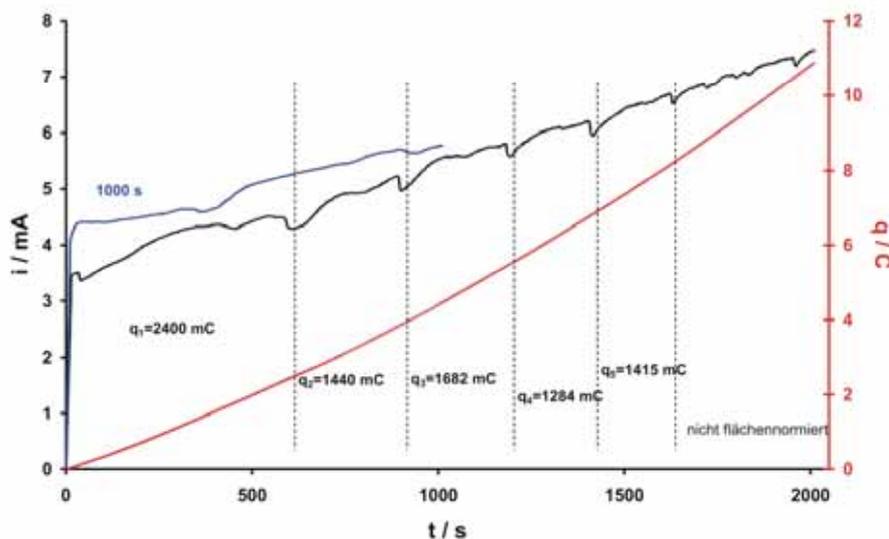


Abbildung 5.12: Elektrochemische Abscheidung von PEDOT bei 1,74 V (SHE) aus Mikroemulsion mit 26 Gew.-% EDOT (s. Abbildung 2.13)

Die 2000 s - Abscheidung zeigt Einbrüche im Stromtransienten. Die berechneten Ladungen in den entsprechenden Abschnitten variieren um ca. 200 mC. Der Effekt (Bildung von Gas möglich; aufgrund des wässrigen Elektrolyten könnte man von Sauerstoff ausgehen) scheint sukzessiv aufzutreten, was zu dem dargestellten Stromrückgang führt. In blau ist eine Abscheidung aus dem gleichen Elektrolyten

ohne diesen Effekt dargestellt. Grund für das Abweichende Verhalten ist die unterschiedlich gute Kontaktierung des Polymerfilms.

5.3.2 Puls-potentiostatische Abscheidung

Die puls-potentiostatische Abscheidung ist eine Methode, mit der sich kompaktere, d.h. weniger poröse Polymerschichten erzeugen lassen. Hierbei wurden die Pulsparameter - wie z.B. das Tastverhältnis (Dauer des anodischen bzw. kathodischen Pulses) und das kathodisch bzw. anodisch angelegte Potential - variiert, um den Einfluss der jeweiligen Pulsparameter näher zu untersuchen (s. Verfahrensdiagramm in Abbildung 3.3).

Während des Pulsprogramms folgt auf einen anodischen Polymerisationspuls ein kathodischer Umladungspuls (s. Abbildung 5.13).

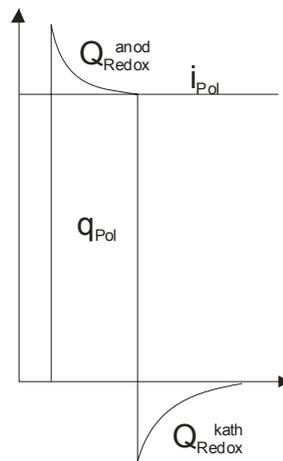


Abbildung 5.13: Schematische Darstellung eines puls-potentiostatischen Programms

Dies soll einerseits den sich ausbildenden Diffusionsgradienten verhindern, wodurch sich die Oberfläche weniger rau gestalten soll, und andererseits durch die Aktivierung und das nachgeschaltete „Auspolymerisieren“ einen kompakteren Polymerfilm liefern. Die aufgezwungene Streckung und Stauchung während der Umladung („Nanomechanik“) des Polymerfilmes ist die Ursache für die resultierende kompaktere Schichtausprägung [Abd96].

Hierbei ist die kathodische Ladung des Pulses mit dem kathodischen Umladevorgang der Polymerschicht verbunden (kein Polymerisationsbeitrag). Der Peak im anodischen Pulsbereich setzt sich aus der Polymerisationsladung und dem Betrag der anodischen Umladung der Polymerschicht zusammen.

Normalerweise gilt:

$$Q_{\text{Redox}}^{\text{anod}} = Q_{\text{Redox}}^{\text{kath}}$$

5.11

Abbildung 5.14 zeigt eine typische puls-potentiostatische Messung an den Tantal-Anoden. Hierbei wurde über die gesamte Pulsprogrammmdauer von 1000 s der jeweilige Zustand des Polymers während des Pulsens durch Messungen nach 20 s, 500 s und 900 s festgehalten. Die jeweiligen Messkurven zeigen das Wachstum und die entsprechende Zunahme der Pulsladung. Diese Ladungszunahme kann auf eine korrespondierende Oberflächenvergrößerung während des Polymerwachstums zurückgeführt werden. Man kann jedoch nicht den in Formel 5.11 dargelegten Zusammenhang finden. Diese Abweichung lässt entweder auf einen Beitrag von Nebenreaktionen zur jeweiligen Teilladung oder auf eine nicht vollständige Schichtumladung schließen.

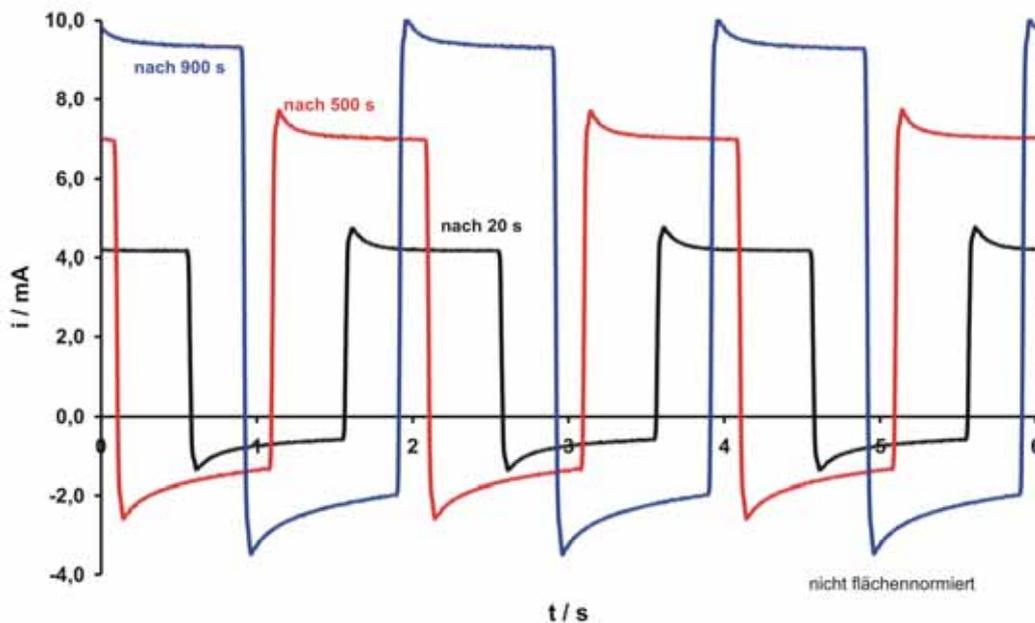


Abbildung 5.14: Puls-potentiostatische Abscheidung aus Mikroemulsion mit 26 Gew.-% EDOT (s. Abbildung 2.13); Gesamtdauer 1000 s: 1 s 1,1 V; 1 s 0 V (Hg_2SO_4)

Als Nebenreaktion ist z.B. die Gasentwicklung an der Polymeroberfläche denkbar (s. Abbildung 5.12). Diese dürfte jedoch nur eine untergeordnete Rolle spielen, da sie erst nach mehreren hundert Sekunden sichtbar in Erscheinung tritt und somit bei den kurzen Pulsen nicht ins Gewicht fallen dürfte.

Betrachtet man hingegen die Ladungen, so erkennt man, dass die Schicht während des Pulsens nur zu einem sehr kleinen Teil umgeladen wird.

Bei 500 Polymerisationspulsen des Pulsprogramms aus Abbildung 5.14 resultiert für die Polymerschicht eine Gesamtschichtdicke von 4,3 μm (bezogen auf die äußere Oberfläche von 0,26 cm^2):

$$500 \cdot [q_{\text{Pol}}/\text{Puls}] \cdot k = 10800 \text{ mCcm}^{-2} \cdot 4 \text{ nm/mCcm}^2 = 4,32 \text{ } \mu\text{m} \quad 5.12$$

Hierbei ist q_{Pol} die Polymerisationsladung, die in diesem Fall der Messung bei 500 s entnommen wird (21,6 mCcm^{-2}), da das Schichtwachstum linear ist. Der Schichtbildungsfaktor k wurde bereits in Gleichung 5.3 eingeführt.

Der kathodische Umladungspuls liefert jedoch lediglich eine Ladung von ca. 7 mCcm^{-2} . Bezieht man den Oxidationsgrad von 0,3 für PEDOT mit ein (s. Gleichungen 5.1 und 5.2), so lässt sich ausrechnen, dass lediglich 7 nm der Polymerschicht (bei 4,32 μm Gesamtschichtdicke) mit der hier umgesetzten Ladung umgeladen werden können.

Abbildung 5.15 und Abbildung 5.16 zeigen die Teilladungen der verschiedenen Pulsprogramme. Die Oberfläche der Tantal-Anoden ist nicht bekannt. Geometrisch beträgt sie zwar 0,26 cm^2 , aufgrund der Rauigkeit der Sinter-Elektrode jedoch ist die wahre Oberfläche, die während der elektrochemischen Polymerisation zur Verfügung steht nicht bekannt (vor der chemischen Polymerisation beträgt die zugängliche Oberfläche - wie bereits erwähnt - 250 cm^2). Geht man jedoch von einer gleich bleibenden Rauigkeit der Proben aus, kann man den gemessenen Absolutstrom als Vergleichsgröße heranziehen.

Bei den Pulsprogrammen fällt zunächst der unterschiedlich hohe Polymerisationsstrom i_{Pol} zu Anfang auf. Zumindest in den ersten Sekunden der Pulsprogramme sollten die Ströme in einem vergleichbaren Bereich liegen. Dass dies jedoch nicht der Fall ist, kann man wiederum auf die bereits oben erwähnten Probleme mit den Tantal-Anoden zurückführen. Die Tantal-Anoden sind leider nicht quantitativ miteinander zu vergleichen, da die Kontaktierung bei gleichem angelegtem Potential einen von Anode zu Anode abweichenden

5. PEDOT als Kathodenmaterial in Tantal-Kondensatoren

Polymerisationsstrom liefert. Somit lässt sich lediglich der tendenzielle Verlauf der anodischen bzw. kathodischen Ladungen vergleichen.

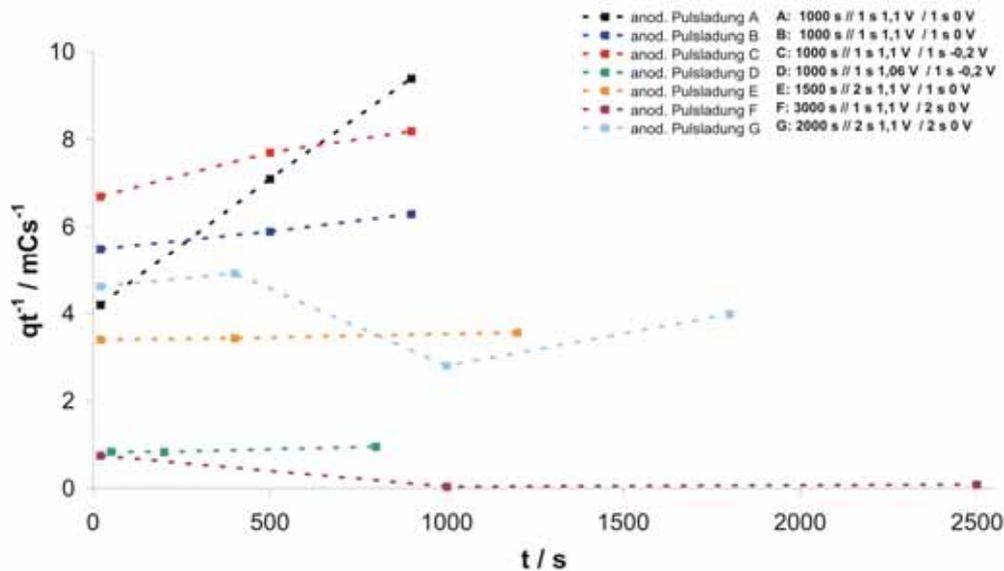


Abbildung 5.15: Anodische Pulsladungen aus ähnlichen Pulsprogrammen für Abscheidung von PEDOT auf Tantal-Anoden (Bezeichnung der Proben: Gesamtdauer//Puls 1/Puls 2)

Bei nahezu allen Pulsprogrammen lässt sich ein Anstieg sowohl der anodischen als auch der kathodischen Teilladungen beobachten. Lediglich die Tantal-Anoden, die im kathodischen Bereich zwei Sekunden lang gepulst wurden (F und G) zeigen eine Abnahme der Ladung. Wie bereits erwähnt, ist die in diesem Fall betrachtete Ladung als Gradmesser für die Oberflächenveränderung zu sehen. Dies bedeutet, dass lediglich die beiden Proben F und G eine Abnahme der Oberfläche aufweisen. Bei den anderen Proben führt das Polymerwachstum zu einer Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Polymeroberfläche.

Dies ist jedoch nur bedingt gewünscht. Aufgrund der Vorgaben (kompaktere und dichtere Polymerschicht) kann man zunächst davon ausgehen, dass eine kathodische, zwei Sekunden andauernde Umladung im Pulsprogramm sich im Gegensatz zur ein Sekunden Umladung positiv auf die Oberflächenbeschaffenheit auswirkt.

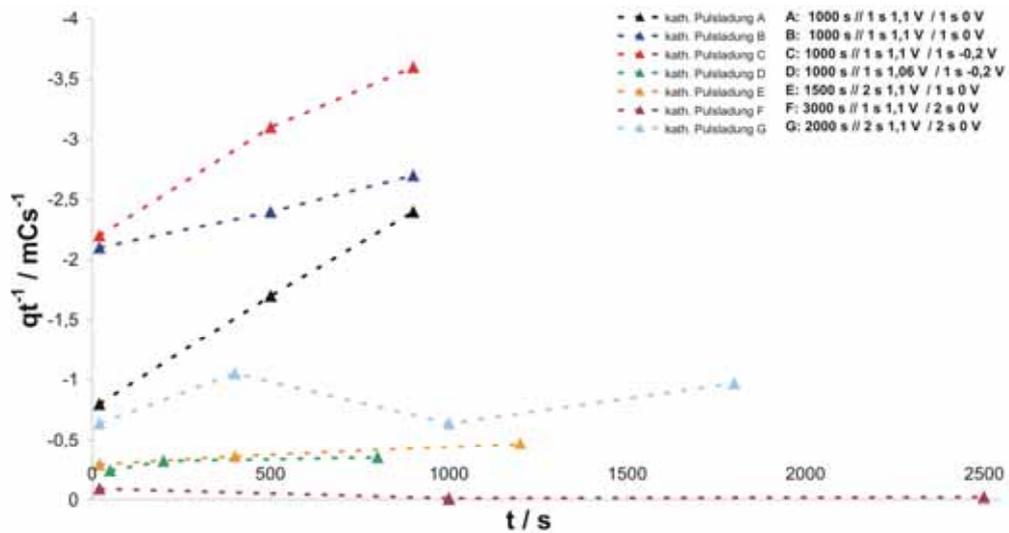


Abbildung 5.16: Kathodische Pulsloadungen aus ähnlichen Pulsprogrammen für Abscheidung von PEDOT auf Tantal-Anoden

Man kann nun den Einfluss der Kontaktierungsprobleme der Tantal-Anoden auf die quantitative Aussagekraft der Messungen durch die Bildung des Ladungsquotienten aus anodischer und kathodischer Pulsloadung umgehen (s. Abbildung 5.17).

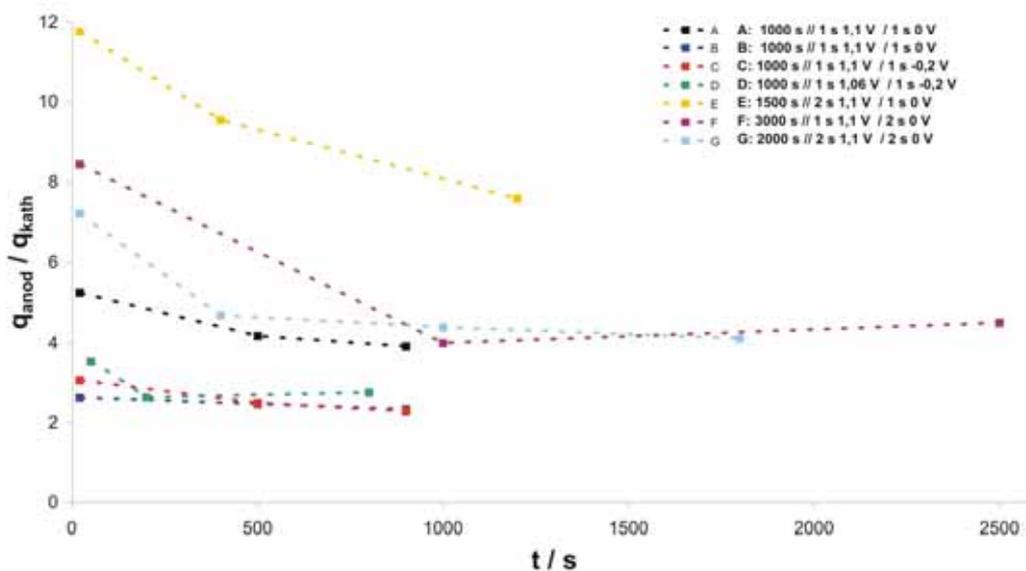


Abbildung 5.17: Ladungsquotienten aus anodischer und kathodischer Pulsloadung aus ähnlichen Pulsprogrammen für Abscheidung von PEDOT auf Tantal-Anoden

Hierdurch lässt sich jedoch lediglich eine Tendenz zur Abnahme des Betrags der Ladungsquotienten feststellen. Dies bedeutet durchgehend, dass die kathodische Pulsladung stärker wächst als die anodische, was auf eine zunehmende kathodische Umladung der Polymerschicht schließen lässt.

5.4 Charakterisierung der Tantal-Kondensatoren

5.4.1 Makroskopischer Vergleich

Abbildung 5.18 zeigt die Gegenüberstellung von Tantal-Anoden in unterschiedlichen Prozessstadien. Ausgehend von der „nackten“ Tantal- / Tantaloxid-Anode, über den chemisch beschichteten Zwischenprozessschritt, hin zum elektrochemisch mit PEDOT beschichteten Endprodukt (jeweils aus ACN und aus der Mikroemulsion).

Beim Vergleich des Beschichtungsproduktes aus der ACN-Lösung und der Mikroemulsion (Lösungen nach 3.2) lässt sich deutlich der Einfluss des eingesetzten Lösemittels erkennen. Während die Anode, die aus ACN beschichtet wurde, eine sehr raue Oberfläche aufweist, zeigt die aus der Mikroemulsion erhaltene Polymerschicht - wie erwartet - ein wesentlich gleichmäßigeres Erscheinungsbild.

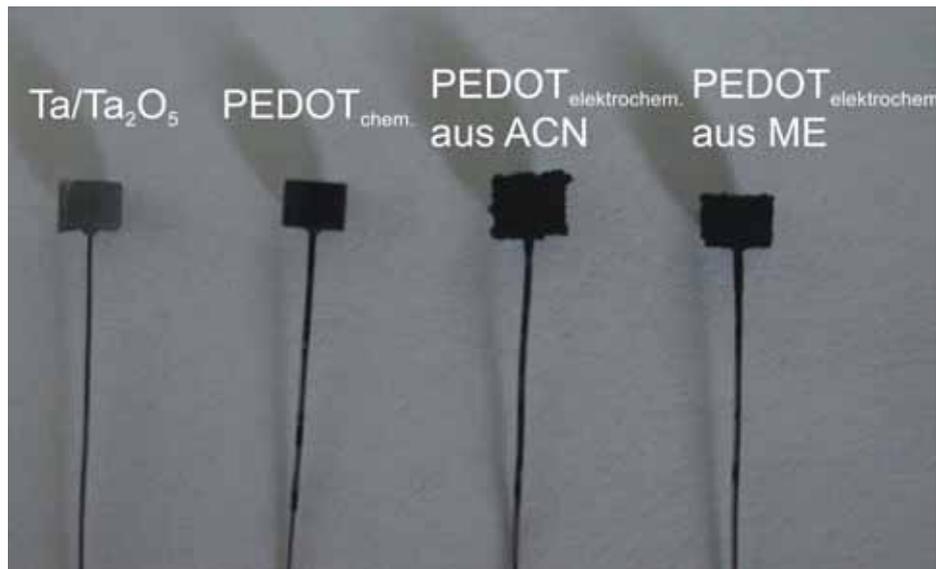


Abbildung 5.18: Vergleich der Tantal-Anoden nach den jeweiligen Prozessschritten (s. Abbildung 5.1)

5.4.2 Mikroskopischer Vergleich

Der mikroskopische Vergleich der Oberflächen der jeweiligen Anoden ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Bei der 10-fachen Vergrößerung kann man, ausgehend von der Tantaloxid-Oberfläche, eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit verfolgen. Die Oxidoberfläche zeigt noch eine körnige, metallisch glänzende Oberfläche. Bei der chemisch mit PEDOT beschichteten Oberfläche verändert sich

5. PEDOT als Kathodenmaterial in Tantal-Kondensatoren

die Struktur schon deutlich zu einem metallischen Schwarzton. Die elektrochemisch beschichteten Anoden sind tiefschwarz und sehr homogen in ihrer Oberflächenstrukturierung.

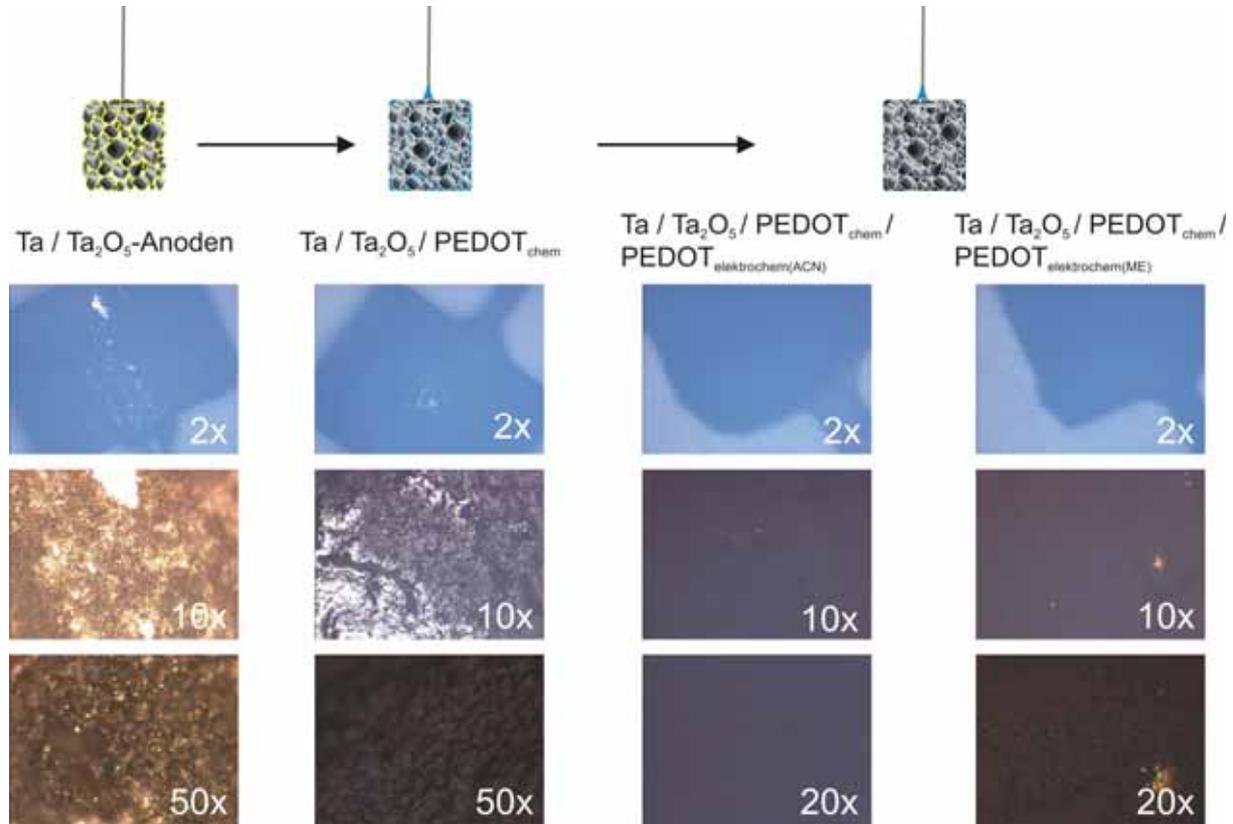


Abbildung 5.19: Mikroskopischer Vergleich der Tantal-Anoden bei verschiedenen Prozessschritten; elektrochemische Abscheidungen aus 0,05 M ACN-Lösung und einer 1,7 M Mikroemulsion (26 Gew.-% EDOT); jeweils 1000 s bei 1 mAc^{m-2}

Betrachtet man die stärkeren Vergrößerungsstufen, erkennt man bei der Tantaloxidoberfläche eine sehr feine, goldfarbene Körnung (50 x), während die PEDOT_{chem}-Oberfläche eine tiefschwarze, aufgeraute Struktur offenbart (50 x). Im Gegensatz hierzu ist die Strukturierung der Anode, die elektrochemisch aus der Mikroemulsion beschichtet wurde, wesentlich feiner (schon bei 20 x). Eine Aufnahme der Anode, die elektrochemisch aus ACN beschichtet wurde war bei stärkeren Vergrößerungsstufen nicht möglich, da keinerlei Oberflächenstruktur mehr zu erkennen war.

5.4.3 REM-Aufnahmen

Daher wurde die Oberflächenbeschaffenheit der beschichteten Tantal-Anoden durch REM-Aufnahmen weiter aufgelöst. Abbildung 5.20 zeigt die beiden PEDOT-Schichten im Vergleich.

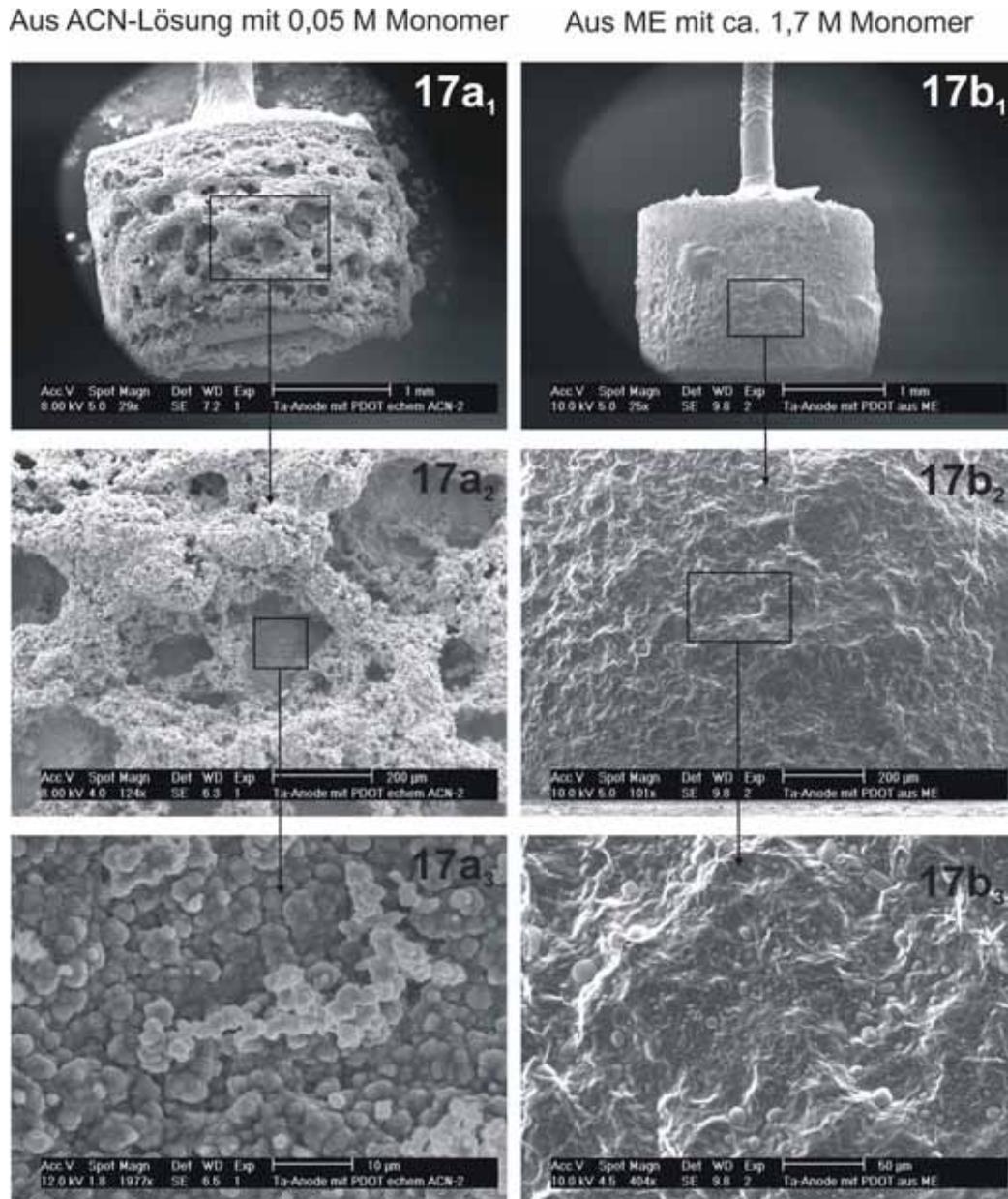


Abbildung 5.20: Vergleichende REM-Aufnahmen der Abscheidung aus einer 0,05 M ACN-Lösung und einer 1,7 M Mikroemulsion (26 Gew.-% EDOT); jeweils 1000 s bei 1 mAcm^{-2} beschichtet

Schon in der makroskopischen Aufnahme (17a₁ und 17b₁) lassen sich die stark porösen Strukturen auf der aus ACN beschichteten Anode feststellen, während die aus der Mikroemulsion beschichtete Anode eine wesentlich homogenere

Oberflächenbeschaffenheit aufweist. Diese Eindrücke verstärken sich bei Betrachtung der Detailaufnahmen noch weiter. Bei der aus ACN beschichteten Anode lassen sich unter den grob porösen Strukturen die hinlänglich bekannten „Blumenkohlstrukturen“ beobachten. Dagegen verliert die aus der ME beschichtete Anode kaum etwas von ihrem homogenen Erscheinungsbild. Es lassen sich lediglich bei der stärksten Vergrößerung Rückstände feststellen (17b₃), die wahrscheinlich vom Leitsalz des eingesetzten Elektrolyten stammen (LiClO₄-Kristalle durch nicht ausreichendes Spülen mit Wasser).

Bis zu diesem Punkt stand lediglich die äußere Beschaffenheit der Tantal-Anoden nach der elektrochemischen Beschichtung im Fokus. Um Näheres über die Beschaffenheit des Polymers in den porösen Strukturen der Sinterelektrode herauszufinden, wurden Schliffprofile der beschichteten Anoden angefertigt und auch die Ermittlung der elektrischen Kenndaten mittels Impedanzspektroskopie herangezogen.

5.4.4 Schliffprofile

Die Schliffprofile wurden für unter verschiedenen Abscheidebedingungen beschichtete Anoden angefertigt. Exemplarisch soll hier nur eine Probe näher erläutert werden. Wie bereits bei den Objektträgern und den Pulsprogrammen gezeigt, reichen schon Beschichtungszeiten von 500 s bei 1,74 V (SHE) aus, um ausreichend dicke Schichten an PEDOT aufzubringen. Abbildung 5.21 zeigt das Schliffprofil einer bei diesen Bedingungen beschichteten Anode.

Zu erkennen ist die in Orange eingefärbte PEDOT-Schicht (Schwefel-Signal des Thiophenringes), die eine durchgehende Schicht auf der Anode bildet. Durch die mechanische Belastung des Einharzens und Abschleifens ist der Film jedoch an einigen Stellen aufgerissen. Man erkennt im Schliffquerschnitt auch die PEDOT-Einlagerungen innerhalb des Sinterkörpers. Diese treten besonders in den größeren Poren auf, wobei eher die Porengröße anstatt die Entfernung zur Oberfläche der Anode entscheidend ist.

Dass das PEDOT nicht durch den Schleifvorgang in die Poren gelangt sein kann, sieht man an der in Abbildung 5.21 mit „A“ markierten Pore. Man kann bei dieser

Pore eine durchgehende PEDOT-Beschichtung am Porenrand ausmachen, die nicht durch das Einschleifen entstanden sein kann.

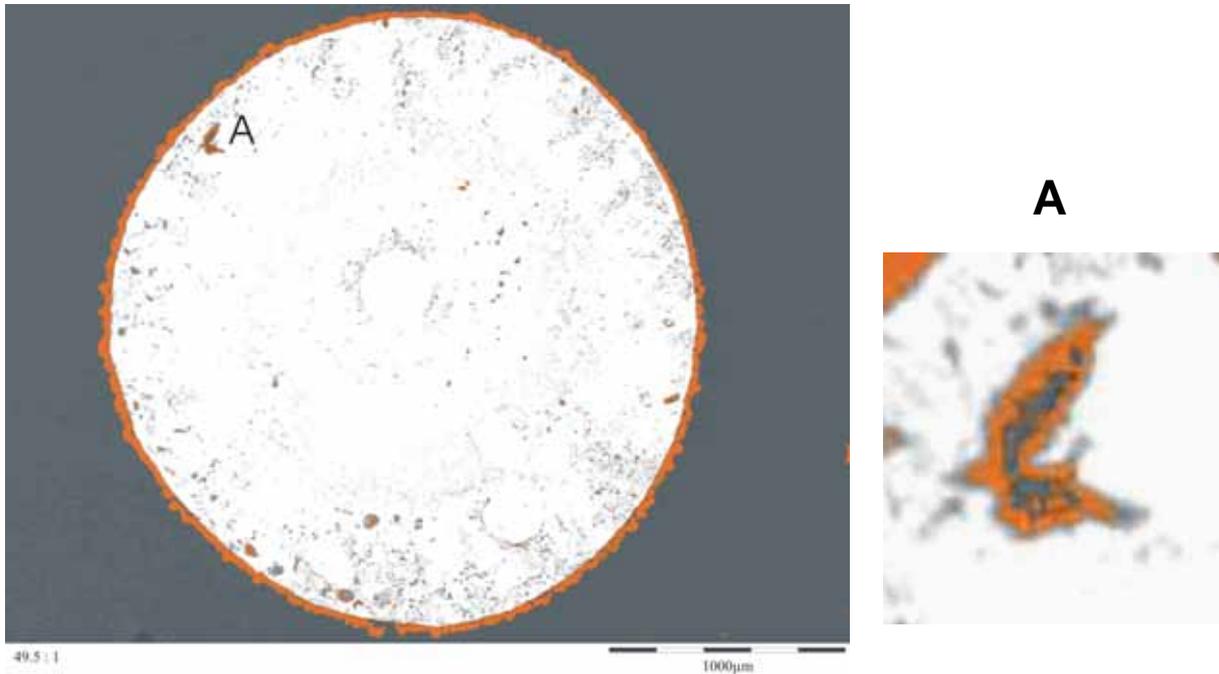


Abbildung 5.21: Schliﬀprofil einer bei 1,7 V (SHE) 500 s lang aus MEm (26 Gew.-% EDOT) beschichteten Ta-Anode; Orange eingefärbt ist das Schwefelsignal von PEDOT

Bei der Betrachtung stärkerer Vergrößerungsstufen an verschiedenen Aufnahmepunkten (Abbildung 5.22) kann man eine durchschnittliche Schichtdicke von ca. 25 µm abschätzen. Damit wäre eine der Hauptanforderungen an die elektrochemisch abgeschiedene PEDOT-Schicht (C) erfüllt.

Schemenhaft bildet sich im Schliﬀprofil auch der chemisch abgeschiedene PEDOT-Film ab (B), dem man eine durchschnittliche Schichtdicke von 1-2 µm zuordnen kann. Im linken Teil von Abbildung 5.22 erkennt man einen Riss in der PEDOT-Schicht, der sich jedoch bis in das Einharzmittel (D) hineinzieht, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die mechanische Belastung für diesen Riss verantwortlich ist.

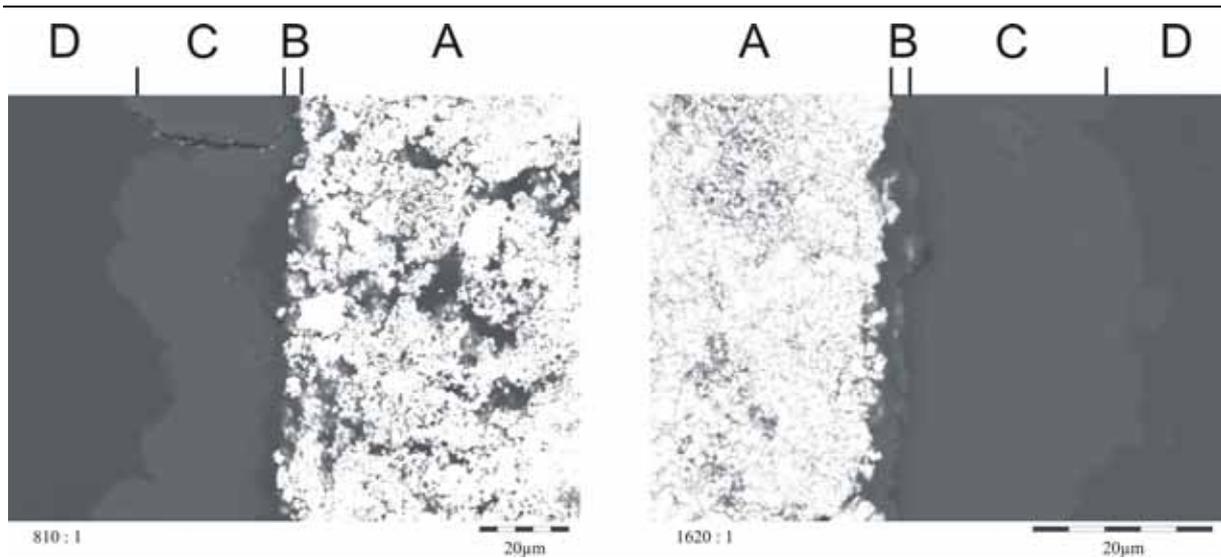


Abbildung 5.22: Schliffprofil einer bei 1,7 V (SHE) 500 s lang aus ME (26 Gew.-% EDOT) beschichteten Ta-Anode; unterschiedliche Aufnahmepunkte und -vergrößerungen; A=Sinterkörper, B=PEDOT_{chem}, C=PEDOT_{echem}, D=Einharzmittel

In Abbildung 5.22 erkennt man die verschiedenen Porentypen (Abbildung 5.23). Es lassen sich Sackporen (3 in Abbildung 5.23), Poren mit weiter und enger Öffnung (1 und 2) und verzweigte Poren (4) erkennen. Auch Poren ohne Verbindung zum Äußeren der Anode treten auf (5).

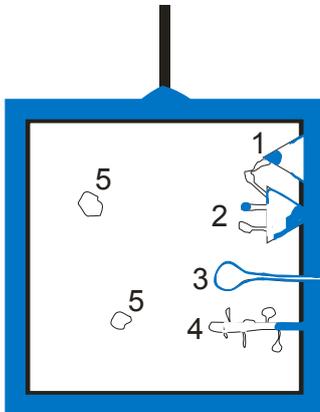


Abbildung 5.23: Modellbild einer mit PEDOT beschichteten Tantal-Anode mit verschiedenen Porentypen mit $d(\text{Ta}_2\text{O}_5)=60\text{nm}$ und $d(\text{PEDOT}_{\text{echem}})=25\ \mu\text{m}$

5.4.5 Impedanzspektren

Um nun die elektrischen Eigenschaften der elektrochemisch beschichteten Tantal-Anoden einordnen zu können, müssen deren relevante Kenndaten ermittelt werden. Dies geschieht hier durch die Aufnahme von Impedanzspektren, wodurch eine Information bezüglich des seriellen Widerstandes erhalten wird. Dies ist jedoch nur eine vereinfachte Betrachtungsweise. Bei den Kondensatoren handelt es sich real

um ein Netzwerk von Kapazitäten und Widerständen. Zur Vereinfachung wird jedoch eine Kapazität mit einem Ohmschen Widerstand in Reihe angenommen.

Die Proben müssen für diese Messungen entsprechend vorbereitet werden. Die beschichteten Anoden werden zunächst mittels Tränken mit einer Graphit- und anschließend mit einer Silberschicht überzogen (ebenfalls durch Tränkung). Anschließend werden die so präparierten Proben bei 150 °C getrocknet. Das Vermessen geschieht mittels der 4-Punkt-Methode.

Abbildung 5.24 zeigt den Verlauf der seriellen Kapazität für zwei verschiedene Tantal-Anoden, die lediglich chemisch mit PEDOT beschichtet wurden.

Man kann erkennen, dass bereits zwischen 10^3 und 10^4 Hz die serielle Kapazität stark zurück zu gehen beginnt. Bei 10^5 Hz beträgt die serielle Kapazität mit ca. 40 μF nicht mal 50 % des Wertes bei 10^1 Hz.

Ebenfalls ersichtlich ist, dass bei diesen beiden Sinter-Elektroden die Reproduzierbarkeit der Messung durchaus gegeben ist.

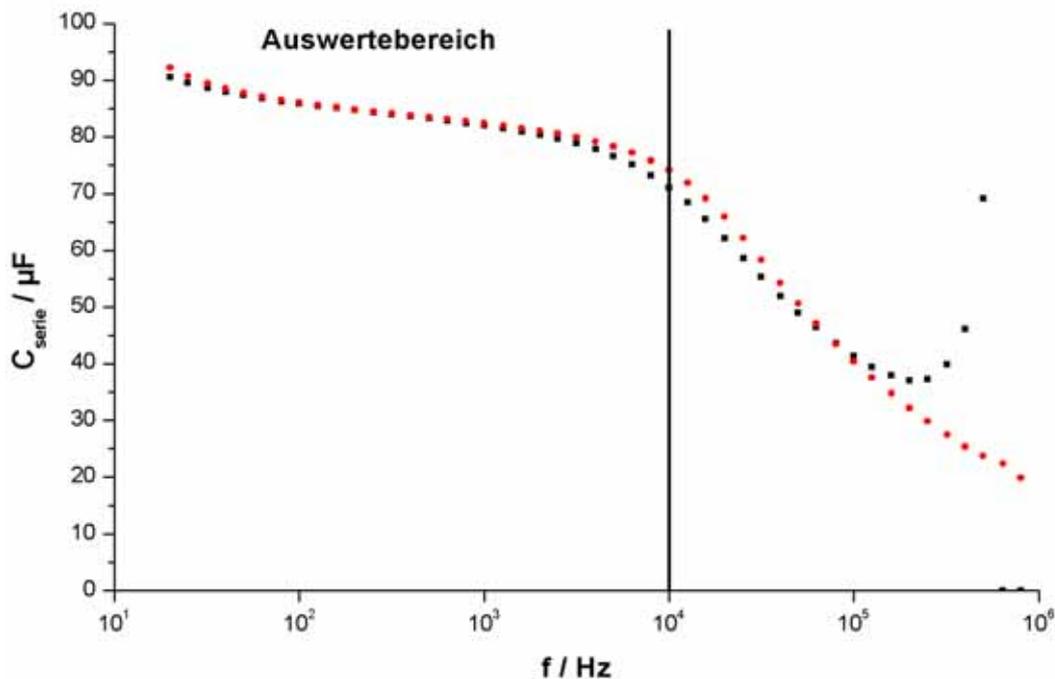


Abbildung 5.24: C_{serie} aus Impedanzspektren für chemisch mit PEDOT beschichtete Tantal-Anoden

Erst bei hohen Messfrequenzen erhält man eine weite Streuung für die serielle Kapazität der verschiedenen Proben. Dies ist jedoch eindeutig auf die Messmethodik zurückzuführen. Im Bereich der hohen Messfrequenzen versagt das angenommene, vereinfachte Ersatzschaltbild. Dieser Messbereich ist demnach nicht mehr

aussagekräftig in Bezug auf die elektrischen Kenndaten und kann vernachlässigt werden.

In Abbildung 5.25 sind die Kurven für eine erste Serie von elektrochemisch mit PEDOT beschichteten Anoden dargestellt. Bis auf eine Probe zeigen alle Proben einen nahezu identischen Kurvenverlauf. Dies deutet darauf hin, dass sich die elektrischen Eigenschaften des Kondensators durch eine längere elektrochemische Beschichtung mit PEDOT nicht mehr signifikant ändern. Bereits eine 500 Sekunden dauernde Abscheidung ist ausreichend, um die maximal erreichbare Kapazität zu liefern.

Das Abweichen der einen Probe in Bezug auf Ihre elektrischen Kenndaten kann als Folge der bereits erwähnten Kontaktierungsprobleme gesehen werden.

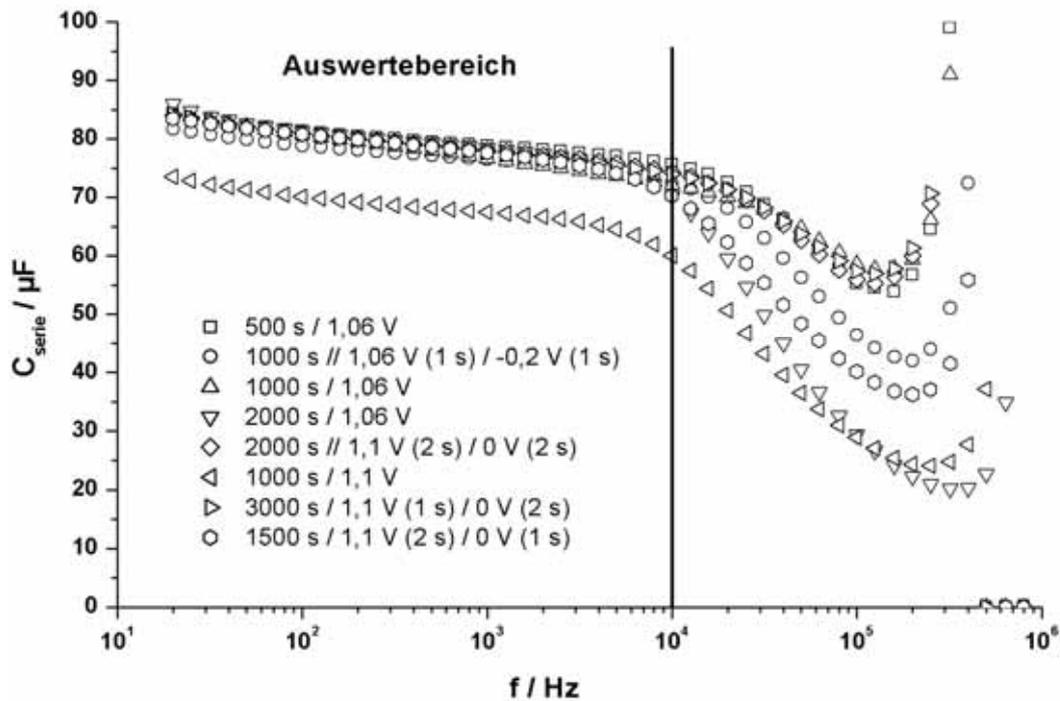


Abbildung 5.25: C_{serie} aus Impedanzspektren für mit PEDOT unter verschiedenen Bedingungen beschichtete Tantal-Anoden (aus Mikroemulsion mit 26 Gew.-% EDOT)

Abbildung 5.26 schließlich zeigt die Impedanzspektren einer weiteren Serie von elektrochemisch mit PEDOT beschichteten Tantal-Anoden.

Auch hier erhält man wieder eine sehr gute Übereinstimmung in den Kurvenverläufen für Messfrequenzen bis 10^4 Hz. Wiederum zu beobachten ist die große Streuung der Messwerte im Bereich über 10^4 Hz, die bereits bei der vorherigen Messserie erklärt wurde.

Beide Messreihen zeigen jedoch nicht die erhoffte Zunahme der Kapazität in Bezug auf die lediglich chemisch beschichteten Proben (Abbildung 5.24).

Zusammenfassend lassen sich folgende Erkenntnisse aus den Impedanzspektren gewinnen:

Es scheint nicht weiter möglich, eine wesentliche Verbesserung der elektrischen Kenndaten mittels der elektrochemischen Polymerisation zu erreichen. Dies ist auf die bereits unter 5.1 erwähnten Bedingungen bei der Abscheidung zurückzuführen (geometrisch ungünstige Oberfläche, inhomogene Belegung der inneren Oberfläche der Sinter-Anoden mit PEDOT_{chem}).

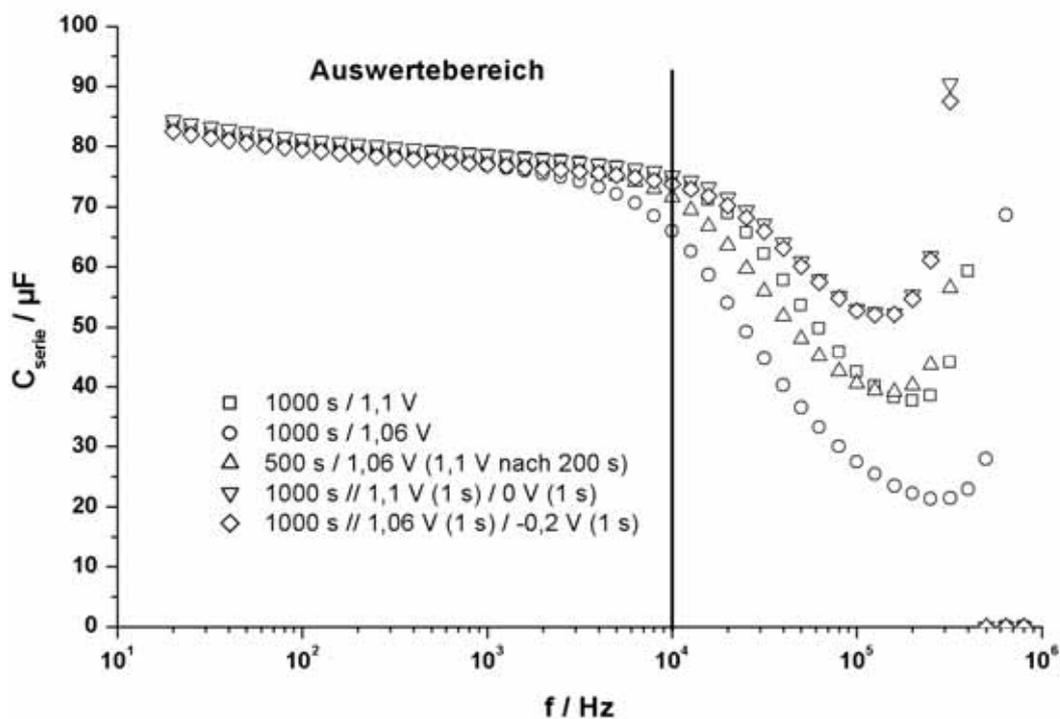


Abbildung 5.26: C_{serie} aus Impedanzspektren für mit PEDOT unter verschiedenen Bedingungen beschichtete Tantal-Anoden (aus Mikroemulsion mit 26 Gew.-% EDOT)

Ziel war jedoch nicht nur die Verbesserung der elektrischen Kenndaten des Kondensators, sondern Ziel war es auch, eine homogen geschlossene äußere Polymerschicht zu erzeugen. Rein chemisch ist dies aufgrund des Herstellungsprozesses nicht möglich. Elektrochemisch lassen sich jedoch gerade die Problemzonen (Kanten) des Kondensators mit einem mehr als ausreichend dicken Polymerfilm beschichten. Somit kommt es zu einer Herabsetzung der Leckströme des Kondensators, was ein weiteres Ziel der Untersuchungen war.

5.5 Kupferabscheidung auf die Polymerschicht

Bei elektrochemisch beschichteten Tantal-Anoden handelt es sich um ein System mit stark poröser Oberfläche. Das PEDOT hat bei den betrachteten Polymerschichten eine Schichtdicke von ca. 25 μm . Da eine Abscheidung in dieses poröse System (in die Polymerschicht) möglichst unterbunden werden soll (, um die Leckströme möglichst niedrig zu halten), wurden zunächst Abscheidungen aus möglichst verdünnten Lösungen vorgenommen. Somit konnte man unter Grenzstrombedingungen die Kupferkeimbildung bevorzugt auf der Oberfläche stattfinden lassen. Anschließend können diese Keimzentren in konzentrierter Lösung genutzt werden, um eine möglichst geschlossene Schicht zu erhalten.

Zunächst wurde das Kupfer jedoch nur auf der chemisch polymerisierten PEDOT-Schicht abgeschieden, um zu prüfen, ob überhaupt auf dem Polymer eine geschlossene Metallschicht erzeugt werden kann.

Hierzu wurde der Abscheidung aus einer 0,1 M CuSO_4 -Lösung diejenige aus einer 0,5 M CuSO_4 -Lösung gegenübergestellt (beide Lösungen wurden mit 1 N Schwefelsäure hergestellt)(Abbildung 5.27).

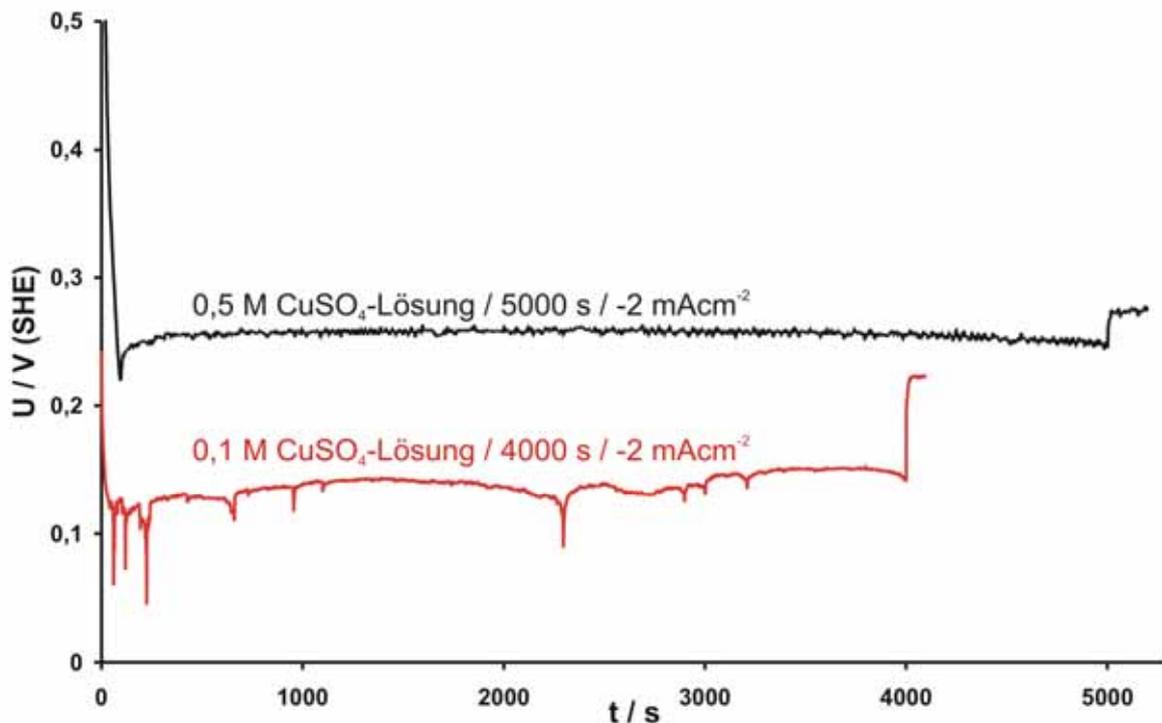


Abbildung 5.27: Kupferabscheidung aus einer 0,1 M bzw. 0,5 M CuSO_4 -Lösung (4000 s bzw. 5000 s) bei -2 mAcm^{-2} auf der PEDOT-Schicht (chem. polymerisiert; ca. 1-2 μm) der Tantal-Anoden

5. PEDOT als Kathodenmaterial in Tantal-Kondensatoren

Man kann aus Abbildung 5.27 entnehmen, dass die Abscheidung aus der 0,1 M CuSO_4 -Lösung bei größeren Überspannungen stattfindet, was auf die geringere Kupferkonzentration zurückgeführt werden kann.

Es stellte sich heraus, dass erst bei langen Abscheidezeiten (1000 - 2000 s) eine Kupferkeimbildung sichtbar wurde. Erst bei sehr langen Abscheidezeiten (5000 s) war es bei einer Stromdichte von -2 mAcm^{-2} möglich, aus der 0,5 M CuSO_4 -Lösung einen geschlossenen, homogenen Kupferfilm auf der Polymerschicht zu erzeugen.

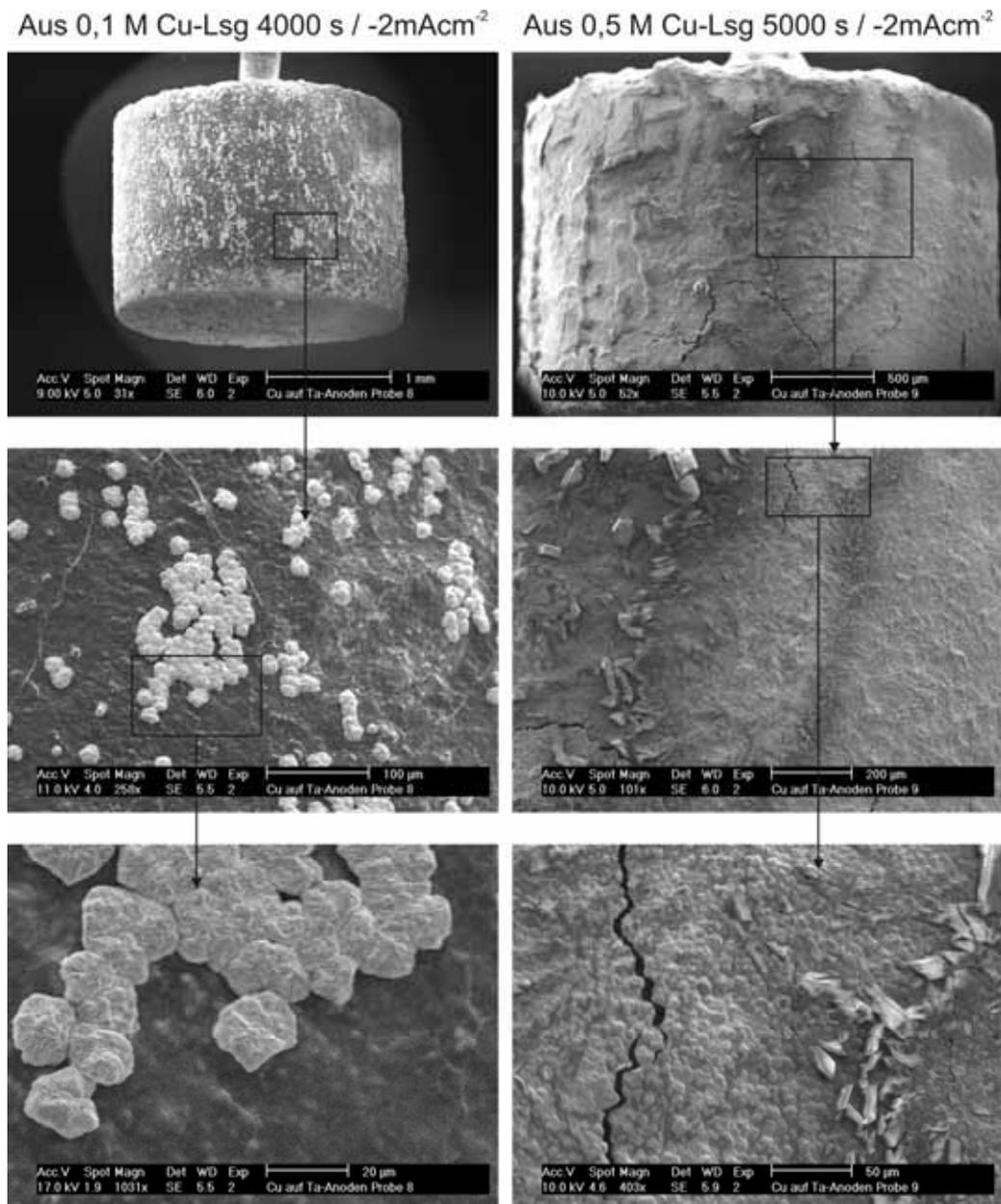


Abbildung 5.28: Kupferkeime bzw. -schicht aus 0,1 M CuSO_4 -Lösung (links) bzw. 0,5 M CuSO_4 -Lösung (rechts) auf Tantalanode mit chemisch abgeschiedenem PEDOT (ca. 1-2 μm)

Abbildung 5.28 zeigt REM-Aufnahmen der chemisch mit PEDOT beschichteten Tantal-Anoden, auf denen die Kupferabscheidung (Abbildung 5.27) vorgenommen wurde. Die linke Bilderserie zeigt die Aufnahmen der aus der verdünnten Kupfersulfat-Lösung beschichteten Anode. Schon makroskopisch lassen sich in den REM-Aufnahmen die Keimzentren ausmachen. Bei weiteren Vergrößerungsstufen erkennt man die schuppenartige Ausprägung dieser Keimzentren auf dem chemisch gebildeten PEDOT. Leider erhielt man aber keine ausreichende Bedeckung der Oberfläche der Sinterelektrode mit Kupfer.

Die aus der konzentrierteren Lösung mit Kupfer beschichtete Tantal-Anode hingegen zeigte eine homogene, geschlossene Kupferschicht (rechte Bilderserie aus Abbildung 5.28). Diese Kupferschicht weist jedoch immer noch einen Schichtwiderstand von ca. 250 m Ω cm auf, was für das angestrebte Einsatzgebiet eindeutig (noch) zu hoch ist.

Auch hier tritt bei der stärkeren Vergrößerung das schuppenartige Erscheinungsbild der Kupferschicht wieder auf (s. auch Abbildung 5.29). Man kann auch Kristalle auf der Oberfläche der Anode ausmachen, die sich - wie erwartet - durch eine EDX-Analyse als CuSO₄-Kristalle nachweisen lassen (Abbildung 5.29). Zudem erkennt man Risse in der Oberfläche (Abbildung 5.28), die wahrscheinlich durch das Anlegen des Vakuums in der Analysechamber des REMs und das dadurch bedingte Austreten von weiterem Elektrolyt aus dem Inneren der Sinteranode hervorgerufen werden.

Wie bereits erwähnt, scheiden sich auf der Oberfläche - trotz minutenlangem Spülen mit Wasser - nach der Anoden-Beschichtung Kupfersulfatkristalle ab. Somit muss man annehmen, dass erst eine gründliche Spülung/Reinigung der Anoden (ca. 30 min in Wasser) zu ausreichend kupfersulfatfreien Oberflächen führt.

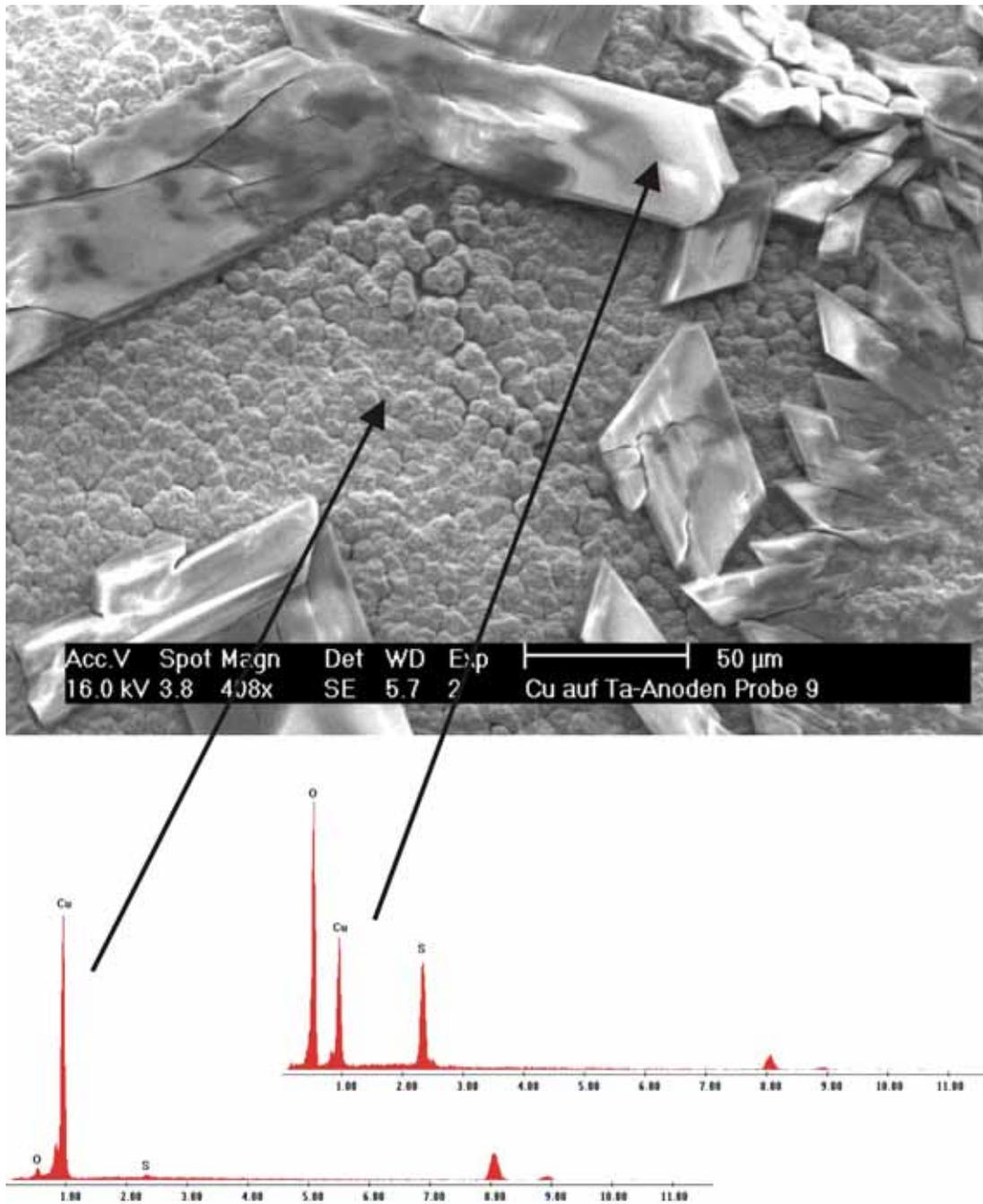


Abbildung 5.29: EDX-Nachweis von CuSO_4 -Kristalliten auf der Kupferoberfläche der Tantal-Anode

6 Zusammenfassung

Zum grundlegenden Verständnis der Anwendung von leitfähigen Polymeren der Thiophenklasse wurden in dieser Arbeit Polymerschichten bezüglich ihrer Abscheidecharakteristika, der ablaufenden Dotierungsprozesse und der Schichtzusammensetzung untersucht. Diese Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, dass die bisherigen Modellvorstellungen bezüglich der Schichtprozesse bei ICPs verworfen werden müssen. Stattdessen konnte ein neues Modellbild erarbeitet werden, das die Resultate dieser Arbeit befriedigend erklären kann.

Die Schichtprozesse bei ICPs spielen eine wichtige Rolle bei den Anwendungen dieser funktionalen Stoffklasse. Als Anwendungsbeispiel wurde der Einsatz von PEDOT als Kathodenmaterial in Tantalkondensatoren vorgestellt. Hierbei war das Ziel, die ICP-Schicht durch elektrochemische Abscheidung mechanisch resistenter zu realisieren als es auf chemischem Wege möglich ist. Ein weiteres Ziel bestand in der Verbesserung der elektrischen Eigenschaften des Kondensators. Abschließend konnte die Metallabscheidung auf ICPs demonstriert werden. Diese dient der Vervollständigung des elektrochemischen Fertigungsprozesses bei der Herstellung von Tantalkondensatoren.

Schichtprozesse bei Thiophenderivaten

Bei den Untersuchungen zu den Schichtprozessen bei ICPs wurden zunächst Stromausbeuten mittels EQMW-Messungen bestimmt. Hierbei konnte nachgewiesen werden, dass PEDOT und PBTh mit einer Ausbeute von 90-95 % abgeschieden werden können. Bei P3PhT kann eine Polymerisationseffizienz von lediglich 38 % ermittelt werden (Tabelle 4.1).

Anhand der EQMW-Messungen an P3PhT konnte die hohe Sensitivität der Methode demonstriert werden. Hierbei war es wichtig nachzuweisen, dass die Massenänderung durch die Umladung des Polymerfilms induziert wird (Abbildung 4.9). Es konnte nachgewiesen werden, dass der Polymerfilm während des elektrochemischen Zyklus in monomerfreier Lösung einer kontinuierlichen Massendrift unterliegt (Abbildung 4.10 und Abbildung 4.19). Die Massendrift ist dabei von der verwendeten Leitsalzkombination abhängig (4.2.1.6). Sie verdoppelt sich ausgehend von den Messungen mit TBATFB bei der Verwendung von TBAClO₄ als

Leitsalz. Setzt man anstatt TBATFB TBAPF_6 ein, so erreicht man sogar eine Steigerung der Massendrift um 400 %.

Die Auftragung der Masse gegen die Ladung lässt jedoch nur eine halbquantitative Auswertung der EQMW-Messungen zu. Eine komplette quantitative Auswertung der EQMW-Experimente ist erst bei der Auftragung der Frequenzänderung dF gegen die Ladungsdichte q möglich (Abbildung 4.12). Diese Methode erlaubt die detaillierte Auflösung der Dotierungsprozesse mittels Zuordnung von Molmassen zum jeweiligen Prozess.

Anhand der Auftragung in Abbildung 4.13 konnte nachgewiesen werden, dass die Massenänderungen verzögert der Polarisierung der Polymerschicht folgen.

Die EQMW-Messungen, bei denen Li-Kationen im Leitsalz zum Einsatz kamen (Abbildung 4.14 und Abbildung 4.19), belegen, dass die kathodisch inhibierte Dotierung bei der Verwendung von Li-Kationen sich auch darin ausdrückt, dass keine Massenänderungen während des n-Dotierens auftreten.

Die Verknüpfung der EQMW-Experimente an P3PhT mit verschiedenen Leitsalzen zeigt, dass bei der Messung, bei der TBATFB verwendet wurde, während der anodischen Polarisierung der Polymerschicht auf ein Mol interkalierte TFB-Anionen 0,05 Mol an in der Polymermatrix interkalierten TBA-Kationen expulsiert werden (4.2.1.6). Daraus und aus der festgestellten Massendrift lässt sich folgern, dass es während des Zyklus der Polymerschicht zur teilweise irreversiblen Einlagerung von Leitsalz-Ionen kommt.

Die nähere Untersuchung der kathodischen Dotierungsprozesse bestätigt diese Beobachtung. Hier werden bei der Interkalation von einem Mol TBA-Kationen zwei Mol an TFB-Anionen expulsiert.

Die EQMW-Experimente, bei denen TBAClO_4 als Leitsalz eingesetzt wird (Abbildung 4.15), belegen, dass die Interkalationsfähigkeit des Polymers nicht nur von Parametern wie Schichtdicke und Vorschub abhängt, sondern auch durch die Wahl des Leitsalzes beeinflusst wird. Im Anodischen wird bei der Verwendung von

Perchlorat-Anionen die 1,5-fache Menge an Ionen in die Polymermatrix interkaliert, wie bei der Verwendung von TFB-Anionen. Die anodische Interkalationsfähigkeit bei der Verwendung des PF_6^- -Anions (anstatt BF_4^-) ist sogar 3,5-fach größer.

Die kathodische Interkalationsfähigkeit ist ebenfalls stark vom verwendeten Leitsalz abhängig. Nimmt man wiederum die TBATFB-Messung als Referenz, so erhält man bei der Verwendung von TBAClO_4 eine vier Mal so hohe kathodische Interkalationsfähigkeit und bei der Verwendung von TBAPF_6 sogar eine zwölf Mal so hohe kathodische Interkalationsfähigkeit.

Auch die Größe der trapped charges ist leitsalzabhängig. So lässt sich für die kathodischen trapped charges (anodisch freigesetzt) eine Zunahme des Massenumsatzes vom TBATFB (50 Hz) über das TBAClO_4 (60 Hz) bis hin zum TBAPF_6 (200 Hz) feststellen, obwohl es sich dabei eigentlich um Kationen handelt und diese bei den Messungen nicht ausgetauscht wurden.

Es lässt sich also ermitteln, dass, je größer (und je schwerer) das Anion beim verwendeten Leitsalz ist (Tetrafluoroborat über Perchlorat bis Hexafluorophosphat), desto größer sind die anodisch und kathodisch umgesetzten Massen. Dies überrascht, da das Anion neben dem anodischen Dotieren demnach auch das kathodische Dotieren maßgeblich beeinflusst.

Die Auftragung von dF gegen q zeigt, dass sich die Massenänderungen bei den drei TBA-Salzen in einen anodischen und einen kathodischen Ast unterscheidbar sind und einen vergleichbaren Verlauf aufweisen. Sie unterscheiden sich lediglich bei den umgesetzten Molmassen.

Die EQMW-Messungen an weiteren Thiophenderivaten (PEDOT und PBTh) (4.2.2) bestätigen die Ergebnisse, die bei den P3PhT-Schichten vorgestellt wurden.

Anhand der Step-Experimente ist es unmittelbar möglich, die Expulsion von TBA-Kationen (aus trapped charge) im anodischen Dotierungsbereich nachzuweisen (Abbildung 4.22). Hierbei konnte festgestellt werden, dass in diesem Bereich die Ladungsänderung proportional kleiner als die Massenänderung abläuft. Während der

Kationen-Expulsion, die aus den trapped charge resultiert, konnte man ein Massenequivalent von zwei Mol TBA-Kationen nachweisen.

Die EDX-Messungen an einer 1 μm PEDOT-Schicht (Leitsalz: TBATFB) belegen die bei den EQMW-Messungen gewonnen Erkenntnisse. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass das TBA-Kation bis zu einer Schichttiefe von 300 nm in die Polymermatrix interkaliert wird (Abbildung 4.26). Die Anwesenheit von TBA-Kationen ist verwunderlich, da das Polymer direkt nach der anodischen Abscheidung vermessen wurde. Es konnte festgestellt werden, dass die oberen Regionen der Polymerschicht überwiegend aus Leitsalz bestehen (ca. 200 nm). Das kleinere TFB-Anion lässt sich hingegen bis in unterste Schichtregionen des Polymerfilms nachweisen.

Anhand der XPS-Messungen ist es möglich, an einer PEDOT-Schicht einen anodischen Dotierungsgrad von 0,4 zu ermitteln (Abbildung 4.28). Dieser weicht - bedingt durch die ungenaue Messmethode - vom zuvor elektrochemisch ermittelten Wert (0,3) ab. Weiterhin lässt sich nachweisen, dass 80 % der TFB-Anionen als Gegenionen in der Polymermatrix gebunden sind (Abbildung 4.27).

Die Untersuchung der Schichtprozesse bei ICPs führt dazu, dass das in Abbildung 4.6 vorgestellte Modellbild der Dotierungsvorgänge so nicht mehr gültig ist.

Abbildung 6.1 zeigt ein modifiziertes Modellbild, das den hier vorgestellten Ergebnissen gerecht wird.

Dargestellt ist das Modell für eine 1 μm dicke Polymerschicht. Die Eindringtiefe der Kationen von 300 nm ist ebenso eingearbeitet, wie der Leitsalzüberzug von 200 nm. Weiterhin ist die Interkalation von Kationen im anodischen Dotierungsbereich und von Anionen im kathodischen Dotierungsbereich dargestellt. Auch die irreversible Einlagerung von Leitsalz-Ionen ist im Modellbild eingearbeitet.

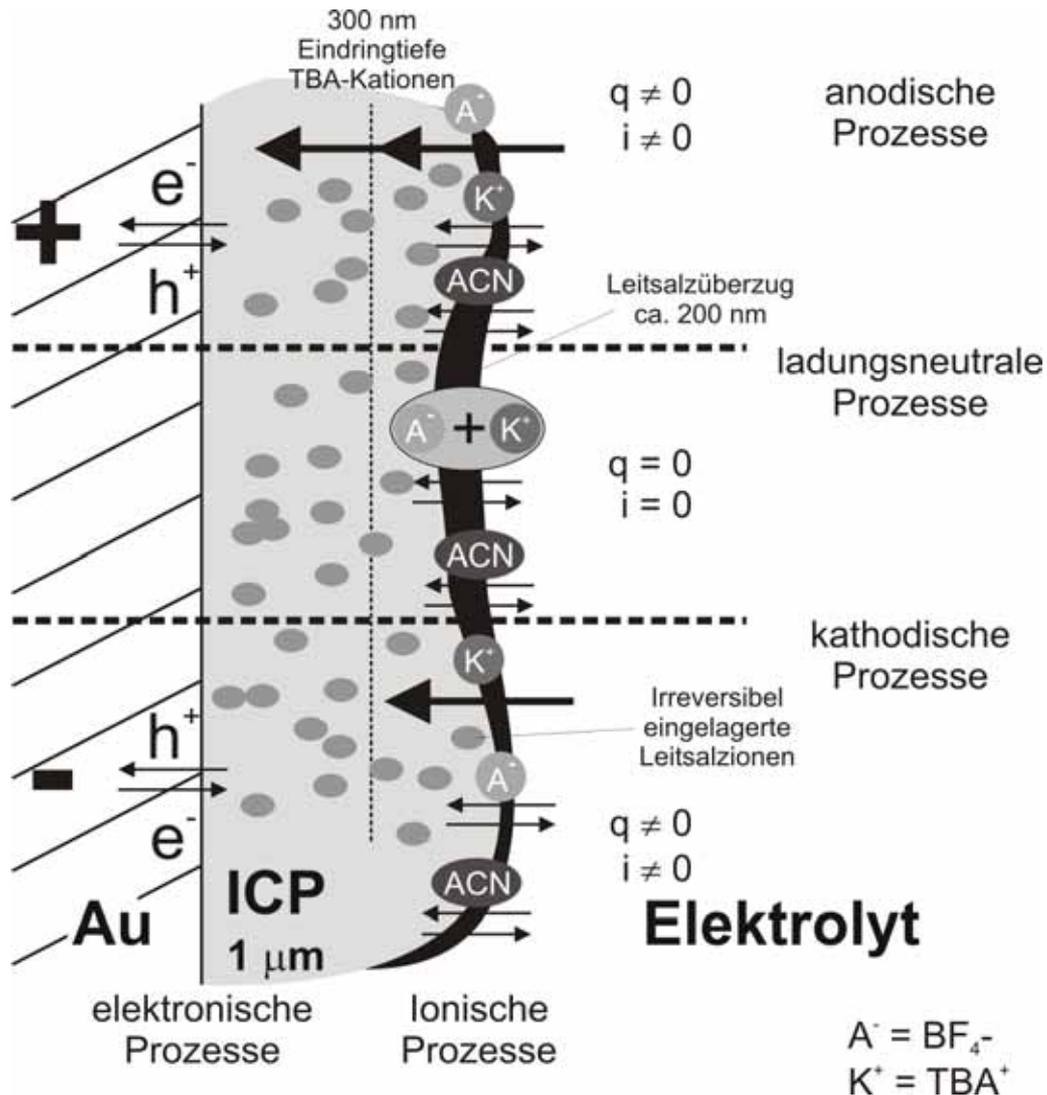


Abbildung 6.1: Modifiziertes Modellbild der Dotierungsprozesse bei ICPs (K^+ =Kation; A^- =Anion; ACN=Acetonitril)

PEDOT als Kathodenmaterial in Tantalkondensatoren

Es konnte gezeigt werden, dass die elektrochemische Polymerisation gut dazu geeignet ist, eine homogene äußere PEDOT-Schicht auf die Tantal-Anoden aufzubringen (5.3).

Die Abscheidung aus Mikroemulsionen ist dabei bestens geeignet, die gestellten Anforderungen, wie z.B. die chemisch nicht zu realisierende Kantenbeschichtung, zu erfüllen. Hierbei sind die erhaltenen Polymerschichten wesentlich kompakter und dichter als die Polymerfilme aus Acetonitril. Zudem ist die Abscheidung aus der Mikroemulsion technisch einfacher zu handhaben, da es sich um einen wässrigen Elektrolyten handelt. Zusätzlich hat die Mikroemulsion den Vorteil, dass Diffusionseffekte weniger stark ins Gewicht fallen. Durch ihre gegenüber der ACN-

Lösung wesentlich höhere Monomerkonzentration (ME bis zu 1,7 M; ACN=0,05 M), werden während der Abscheidung Konzentrationsgradienten nicht so stark ausgebildet, so dass die resultierende Polymerschicht homogener ist (5.4.3).

Betrachtet man die Abscheidung des Polymers in den porösen Strukturen, so erkennt man, dass die Abscheidung hier (noch) nicht realisiert werden kann. Grund hierfür sind die sich während der Abscheidung ausbildenden Potentialgradienten bzw. das Problem der Stromdichte (5.1.4). Es scheint zunächst nicht weiter möglich, die Belegung der inneren Oberfläche der Anode elektrochemisch weiter zu steigern. Diese Erkenntnis lässt sich gut mit dem Verlauf der Impedanzspektren belegen (5.4.5). Hierbei erkennt man, dass es zu keiner signifikanten Erhöhung der seriellen Kapazität kommt, wenn man auf die chemisch abgeschiedene eine elektrochemische abgeschiedene Polymerschicht aufbringt (Abbildung 5.25). Daher lässt sich folgern, dass bereits die chemische Beschichtung die mögliche Belegung der inneren Anodenoberfläche zu großen Teilen gewährleistet. Die elektrochemische Beschichtung dient anschließend zunächst lediglich der Ausbildung einer geschlossenen, homogenen äußeren Polymerschicht.

Die Schliffprofile belegen, dass der äußere Polymerfilm elektrochemisch durchgängig zu generieren ist und eine mittlere Schichtdicke von ca. 20 μm aufweist (Abbildung 5.21 und Abbildung 5.22). Man erkennt in den Schliffprofilen, dass lediglich die sehr großen Hohlräume der Anode mit Polymer gefüllt sind. Hierbei kann man aus den bisherigen Betrachtungen folgern, dass diese Bereiche rein durch chemische Polymerisation beschichtet werden.

Die Kupferabscheidung auf die Polymerschicht scheint relativ problemlos realisierbar zu sein. Lediglich die Problematik der auftretenden Kurzschlüsse und der zu hohe Schichtwiderstand von ca. 250 $\text{m}\Omega\text{cm}$ sind noch zu eliminieren, wobei hier noch beträchtlicher Optimierungsspielraum besteht, da die Kupferabscheidung nur sehr kurz behandelt wurde.

7 Liste der verwendeten Gleichungen

$$f_0 - f = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^R K_f(r, \theta) \mu(r, \theta) r dr \quad 2.1$$

$$f_0 - f = \frac{2f_0^2}{\rho_q c_q} l_f \rho_f = K_{\text{int}} \frac{m_f}{\pi R^2} \quad 2.2$$

$$K_f = K_{f,0} e^{-a \cdot r^2} \quad 2.3$$

$$K_{\text{int}} = \frac{K_{f,0}}{A} \int_0^A e^{-a \cdot r^2} dA = \frac{2\pi K_{f,0}}{A} \int_0^R r e^{-a \cdot r^2} dr \quad 2.4$$

$$\Delta m = K \cdot \frac{1}{(2 + \gamma)F} \int_0^{t_{\text{pol}}} i_{\text{pol}}(t) dt \quad 4.1$$

$$K_{\text{theor.}} = M_{\text{ME}} + \gamma M_{\text{BF}_4^-} + (\gamma \cdot \sigma + \delta) M_{\text{Solvens}} \quad 4.2$$

$$(\text{Mon})_n^0 \longrightarrow (\text{Mon})_n^{n\gamma^+} + n\gamma^+ \left[x^+ A_{\text{solv}}^- - (1 - x^+) K_{\text{solv}}^+ + \Delta\delta^+ \text{Solvens} + e^- \right] \quad 4.3$$

$$(\text{Mon})_n^0 \longrightarrow (\text{Mon})_n^{n\gamma^-} - n\gamma^- \left[(1 - x^-) K_{\text{solv}}^+ - x^- A_{\text{solv}}^- + \Delta\delta^- \text{Solvens} + e^- \right] \quad 4.4$$

$$(\mathbf{q}^+_{\text{kath}})_{\text{Gesamt-CV}} = (\mathbf{q}^+_{\text{kath}})_{\text{CV-kath. Dot.}} \quad 4.5$$

$$(\mathbf{q}^-_{\text{anod}})_{\text{Gesamt-CV}} = (\mathbf{q}^-_{\text{anod}})_{\text{CV-anod. Dot.}} \quad 4.6$$

$$q_{\text{kath}}^{\text{trap}} = (\mathbf{q}^+_{\text{anod}})_{\text{Gesamt-CV}} - (\mathbf{q}^+_{\text{anod}})_{\text{CV-anod. Dot.}} \quad 4.7$$

$$q_{\text{anod}}^{\text{trap}} = |(\mathbf{q}^-_{\text{kath}})_{\text{Gesamt-CV}}| - |(\mathbf{q}^-_{\text{kath}})_{\text{CV-kath. Dot.}}| \quad 4.8$$

$$\Delta m = (A^- + \text{Solvathülle})^\downarrow + (K^+ + \text{Solvathülle})^\uparrow \quad 4.9$$

$$\Delta m = 0 \quad 4.10$$

$$\Delta m = (K^+ + \text{Solvathülle})^\downarrow + (A^- + \text{Solvathülle})^\uparrow \quad 4.11$$

$$M = \frac{df \cdot K_q \cdot F}{q} \quad 4.12$$

$$x = \frac{2 \frac{q_{\text{Redox}}}{q_{\text{Pol}}}}{1 - \frac{q_{\text{Redox}}}{q_{\text{Pol}}}} \quad 5.1$$

$$d = \frac{q_{\text{Redox}} \cdot M \cdot s}{x \cdot F \cdot \rho} \quad 5.2$$

$$d = k \cdot q_{\text{Pol}} \quad 5.3$$

7. Liste der verwendeten Gleichungen

$$c_{s1} > c_{s2} \quad 5.4$$

$$U = R \cdot I \quad 5.5$$

$$U = l \cdot \frac{\kappa}{A} \cdot I \quad 5.6$$

$$0,5 \text{ V} = l \cdot \frac{3000 \text{ } \Omega\text{cm}}{10^{-8} \text{ cm}^2} \cdot 10^{-12} \text{ A} \quad 5.7$$

$$l = 1,6 \text{ cm} \quad 5.8$$

$$\frac{i}{A_{\text{geom}}} = \frac{0,26 \text{ mA}}{0,26 \text{ cm}^2} = 1 \text{ mAcm}^{-2} \quad 5.9$$

$$\frac{i}{A_{\text{wahr}}} = \frac{0,26 \text{ mA}}{250 \text{ cm}^2} = 1 \text{ } \mu\text{Acm}^{-2} \quad 5.10$$

$$Q_{\text{Redox}}^{\text{anod}} = Q_{\text{Redox}}^{\text{kath}} \quad 5.11$$

$$500 \cdot [q_{\text{Pol}}/\text{Puls}] \cdot k = 10800 \text{ mCcm}^{-2} \cdot 4 \text{ nm/mCcm}^2 = 4,32 \text{ } \mu\text{m} \quad 5.12$$

8 Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

A	Fläche
A ⁻	Anion
ACN	Acetonitril
C _{DL}	Doppelschichtkapazität
C _F	Faradaykapazität
C _S	Schichtkapazität
C _{SC}	Raumladungskapazität
C ₀	Konzentration redoxaktiver Spezies
CV	Zyklovoltamogramm
d	Schichtdicke
d _{pol}	Polymerschichtdicke
D ₀	Permeabilitätskonstante des Vakuums
D _{pol}	Permeabilitätskonstante des Polymers
δ	Lösemittelanteil im Polymer pro Monomereinheit
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
EQMW	Elektrochemische Quarzmikrowaage
f	Frequenz
F	Faradaykonstante
f ₀	Resonanzfrequenz eines Schwingquarzes
Δf	Frequenzänderung
φ _A	Elektronische Austrittsarbeit
γ	Oxidationsgrad
η _{vis}	dynamische Viskosität
i	Stromdichte
i ₀	Austauschstromdichte
i ^A	Anodisches Strompeakmaximum
i ^K	Kathodisches Strompeakmaximum
i _{pol}	Polymerisationsstromdichte
I	Elektrische Stromstärke
ICP	Intrinsically Conducting Polymer

8. Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

φ	Elektrisches Potential
φ_{HHL}	Doppelschichtpotential
$\Delta\varphi$	Potentialdifferenz
K	Massensensitivität / Konstante
K	Proportionalitätsfaktor
K_q	Quarzsensitivität
K_{theor}	theoretischer Proportionalitätsfaktor
K^+	Kation
k	Schichtbildungsfaktor
k_0	Reaktionsrate
κ	spezifische elektrische Leitfähigkeit
l	Abstand
λ	Wellenlänge
M_{Mon}	Molmasse Monomereinheit
$M_{\text{BF}_4^-}$	Molmasse interkaliertes Gegenion
M_{Solvens}	Molmasse Solvens
ME _m	Mikroemulsion
M_r	Relative Molekülmasse
m	Masse
Δm	Massenänderung
μ	Elektrochemisches Potential / Massebelegung
N_A	Anzahldichte der Akzeptorensterme
P^0	reduziertes Polymer
$P^{+/-}$	p- bzw. n-dotiertes Polymer
P3PhT	Poly-3-Phenylthiophen
PBT	Poly-Bithiophen
PC	Propylencarbonat
PEDOT	Poly-3,4-Ethylendioxythiophen
q	Ladungsdichte
Q_{max}	Maximale Dotierungsladung
Q_{pol}	Polymerisationsladung
Q_{red}	Reduktionsladung
R_{Ω}	Elektrolytwiderstand
R	Widerstand

8. Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

R_P	Polymerwiderstand
$R_{\text{spez.}}$	Spezifischer Widerstand
REM	Rasterelektronenmikroskopie
r	Radius
ρ	Spezifischer elektrischer Widerstand / Dichte
SCE	Gesättigte Kalomel Elektrode
σ	Solvatationsgrad der interkalierten Ionen
S Baytron	Schichtdicke Baytron
$S_{\text{erw.}}$	Erwartete Schichtdicke
S	Siemens
SHE	Standard Wasserstoff Elektrode
TBA	Tetrabutylammonium
t	Zeit
t_A	Dauer des anodischen Pulses
t_K	Dauer des kathodischen Pulses
t_{pol}	Polymerisationsdauer
t_{red}	Dauer des Reduktionspulses
t_s	Polymerisationsdauer
τ	Zeitintervall
U	Spannung
U_A	Anodisches Pulspotential
U_E	Endpotential
U_K	Kathodisches Pulspotential
U_0	Spannungsamplitude
$U_{\text{Pol-min}}$	Minimales Polymerisationspotential
U_{red}	Reduktionspotential
U_{Ref}	Referenzpotential
U_S	Substratpotential / Startpotential
v	Geschwindigkeit
ω	Kreisfrequenz
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
Z	Reaktionsimpedanz
Z_G	Gesamtimpedanz
Z_F	Faraday-Impedanz

8. Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Z_W	Warburg-Impedanz
ζ_{pol}	Stromausbeute bzw. Polymerisationseffizienz

9 Literaturverzeichnis

- [Abd96] H. A. Abd El-Rahman, S. Kudelka, J.W. Schultze;
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 100, 1798 (1996) No. 11
- [Abra99] L. M. Abrantes, J. P. Correia; Electrochim. Acta 44 (1999) 1901
- [Ahon00] H. J. Ahonen, J. Lukkari, J. Kankare;
Macromolecules 33 (2000) 6787
- [Ales99] A. N. Aleshin, R. Kiebooms, A.J. Heeger; Synthetic Metals 101
(1999) 369
- [Bard84] A. J. Bard; Electrochemistry of the Elements, Chapter VI-4,
M. Dekker NY 1984
- [Bouz01] K. Bouzek, K. M. Mangold, K. Jüttner;
Electrochim. Acta 46 (2001) 3973
- [Bund02] A. Bund, M. Schneider, Journal of the Electrochemical Society 149
(2002) 331
- [Butt91] D. A. Buttry; Electroanal. Chem. 17 (1991) 1
- [Diar86] J. C. Chiang, A. G. MacDiarmid; Synthetic Metals 13 (1986) 193
- [Diar87] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, A. J. Epstein;
Synthetic Metals 18 (1987) 285
- [Efim01] I. Efimov, S. Winkels, J. W. Schultze; J. Electroanal. Chem. 499
(2001) 169
- [Elf88] L. Elfenthal, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
1988
- [Fan96] Y. F. Li, Y. F. Fan; Synthetic Metals 79 (1996) 225
- [Ferr98] J. P. Ferrarsi, M. M. Eissa, I. D. Brotherston, D. C. Loveday,
A. A. Moxey; J. Electroanal. Chem. 459 (1998) 57
- [Fich99] D. Fichou; Handbook of Oligo- and Polythiophenes, Wiley-VCH
Verlag GmbH, Weinheim 1999
- [Fiku99] A. Fikus, U. Rammelt, W. Plieth;
Electrochimica Acta 44 (1999) 2025

-
- [Ferr98] I. D. Brotherston, M. M. Eissa, A. Moxey, D. C. Loveday, J. P. Ferraris; Abstracts of Papers of the American Chemical Society 215 (1998) 426
- [Frie99] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, W. R. Salaneck; Nature 397 (1999) 121
- [Gabr80] C. Gabrielli; Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis, Monographie der Solartron Electronic Group Ltd, 1980
- [Genz96] O. Genz, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1996
- [Groe00] B. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds; Advanced Materials 12 (2000) 481
- [Groe02] P. H. Aubert, L. Groenendaal, F. Louwet, L. Lutsen, D. Vanderzande, G. Zotti; Synthetic Metals 126 (2002) 193
- [Gust95] J. C. Gustafsson Carlberg, O. Inganas, M. R. Andersson, C. Booth, A. Azens, C. G. Granqvist; Electrochimica Acta 40 (1995) 2233
- [Haeg01] F. H. Haegel, J. Schlüpen, J. W. Schultze, S. Winkels, C. Stromberg; Electrochimica Acta 46 (2001) 3973
- [Haeg01b] F.-H. Haegel, J. Schlüpen, J. W. Schultze, S. Winkels, C. Stromberg; Electrochim. Acta 00 (2001) 1
- [Hama03] C.H. Hamann, W. Vielstich; Elektrochemie, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2003
- [Heeg01] A. J. Heeger; Angew. Chem. 113 (2001) 2660
- [Hein00] C. Hess, K. Borgwarth, J. Heinze; Electrochimica Acta 45 (2000) 3725
- [Hend01] A. M. J. Henderson, J. M. Saunders, J. Mrkic, P. Kent, J. Gore, B. R. Saunders, Journal of Materials Chemistry 11 (2001) 3037
- [Horo98] G. Horowitz; Advanced Materials 10 (1998) 365
- [Huan01] H. G. Huang, Z. X. Zheng, J. Luo, H. P. Zhang, L. L. Wu, Z. H. Lin; Synthetic Metals 123 (2001) 321
-

-
- [Inz00] G. Inzelt, M. Pineri, J. W. Schultze, M. A. Vorotyntsev; *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2403
- [Izut02] K. Izutsu; *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2002
- [Jack73] N. Jackson; *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 3 (1973) 91
- [Jung95] K.G. Jung, J.W. Schultze, M. Thonissen, H. Munder; *Thin Solid Films* 255 (1995) 317
- [Kara01] H. Karabulut, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2001
- [Kess90] R. Kessel, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1990
- [Kim95] E. Kim, Y.N. Xia, G.M. Whitesides, *Nature* 376 (1995) 581
- [Kont95] K. Kontturi, M. Pohjakallio, G. Sundholm, E. Viel; *J. Electroanal. Chem.* 384 (1995) 67
- [Koss91] Kossmehl, G.; Niemitz, M.: *Synth. Met.* 41-43 (1991) 1065
- [Kraf98] A. Kraft, A.C. Grimsdale, A.B. Holmes, *Angewandte Chemie* 110 (1998) 416
- [Kupi96] E. L. Kupila, J. Kankare; *Synthetic Metals* 82 (1996) 89
- [Land02] K. Landfester, R. Montenegro, U. Scherf, R. Guntner, U. Asawapirom, S. Patil, D. Neher, T. Kietzke; *Advanced Materials* 14 (2002) 651
- [Leeu94] D. M. de Leeuw, P. A. Kraakman, P. F. G. Bongaerts, C. M. J. Mutsaers, D. B. M. Klaassen; *Synth. Met.* 66 (1994) 263
- [Lukk95] J. Lukkari, J. Kankare; *Synthetic Metals* 69 (1995) 353
- [Mac01] A. G. MacDiarmid; *Angew. Chem.* 113 (2001) 2649
- [Maca84] V. Macagno, J. W. Schultze; *J. Electroanal. Chem.* 180 (1984) 157
- [Merk02] U. Merker, K. Reuter, K. Wussow, S. Kirchmeyer; *CARTS Europe 2002, Proceedings of the 16th Passive Components Conference* (2002) 71
-

-
- [MerkXX] U. Merker, (2003) noch nicht veröffentlicht
- [Mich96] A. Michaelis, J.W. Schultze, Applied Surface Science 106 (1996) 483
- [Mich01] A. Michaelis, Habilitationsschrift, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2001
- [Morg95] T. Morgenstern, U. König, J. W. Schultze; Materials Science Forum 191 (1995) 213
- [Morg95b] T. Morgenstern, A. Thies, J.W. Schultze, Sensors and Actuators A-Physical 51 (1995) 103
- [Morg98] T. Morgenstern, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1998
- [Nann03] T. Nann, Y. Heinze, Electrochimica Acta 48 (2003) 3975
- [Oltr94] R. Oltra, I. O. Efimov; Review of Scientific Instruments 66 (1995) 1136
- [Osak00] T. Osaka, M. Datta: Energy Storage for Electronics, Gordon and Breach Science Publishers, 2000
- [Oter93] T. F. Otero, J. Rodriguez, E. Angulo, C. Santamaria; Synth. Met. 55-57 (1993) 3713
- [Paol94] F. L. C. Miquelino, M. A. DePaoli, E. M. Genies; Synthetic Metals 68 (1994) 91
- [Paw64] R. E. Pawel; J. J. Campbell; J. Electrochem. Soc., Vol. 111, No. 11 (1964) 1230
- [Popk03] G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, G. S. Popkurov; Applied Physics Letters 83 (2003) 2178
- [Popk97] G. S. Popkurov, E. Barsukov, R. N. Schindler; Journal of Electroanalytical Chemistry 425 (1997) 209
- [Pozd98] Y. Pozdeev-Freeman; Qual. Reliab. Engng. Int. Vol.14 (1998) 79
- [Pozd00] Y. Pozdeev-Freemann; Proc. of TIC-meeting 2000, San Francisco

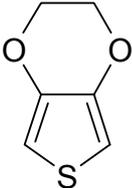
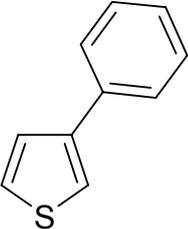
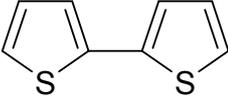
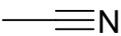
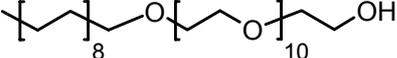
-
- [Ramm99] U. Rammelt, S. Bischoff, M. El Dessouki, R. Schulze, W. Plieth, L. Dunsch; *Journal of Solid State Chemistry* 3 (1999) 406
- [Reyn98] M. C. Morvant, J. R. Reynolds; *Synthetic Metals* 92 (1998) 57
- [Ronc92] J. Roncali; *Chem. Rev.* 92 (1992) 711
- [Salz98] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, R. A. Poirier; *Synthetic Metals* 96 (1998) 177
- [Saue68] G. Sauerbrey, G. Jung; *Zeitschrift für Angewandte Physik* 24 (1968) 100
- [Saur90] K. Saurbier, J. W. Schultze, A. Thyssen; *Dechema Monog.* Bd. 121, 1990
- [Shan00] J.N. Shan, P.G. Pickup, *Electrochimica Acta* 46 (2000) 119
- [Schat97] D. Schattka, S. Winkels, J. W. Schultze; *mo Metalloberfläche* 51 (1997) 823
- [Schi01] H. Shirakawa; *Angew. Chem.* 113 (2001) 2642
- [Schlu01] J. Schlüpen, Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH, Düsseldorf 2001
- [Schre97] R. Schrebler, P. Grez, P. Cury, C. Veas, M. Merino, H. Gomez, R. Cordova, M.A. del Valle; *J. Electroanal. Chem.* 430 (1997) 77
- [Schu86] J. W. Schultze, V. A. Macagno; *Electrochim. Acta* Vol. 31, No. 3 (1986) 355
- [Schu91] J. W. Schultze, A. Thyssen; *Synth. Met.* 41-43 (1991) 2825
- [Schu99] J. W. Schultze, T. Morgenstern, D. Schattka, S. Winkels, S; *Electrochim. Acta* 44 (1999) 1847
- [Schu00] J. W. Schultze; *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3193
- [Schu03] J.W. Schultze, H. Karabulut, *Galvanotechnik* 9 (2003) 75
- [Schum90] R. Schuhmacher; *Angewandte Chemie* 29 (1990) 329
- [Sear96] J. G. Killian, B. M. Coffey, F. Gao, T. O. Poehler, P. C. Searson; *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996) 936
- [Seme96] O.A. Semenikhin, L. Jiang, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima; *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 18603
-

-
- [Seme99] O.A. Semenikhin, V.E. Kazarinov, L. Jiang, K. Hashimoto, A. Fujishima; *Langmuir* 15 (1999) 3731
- [Seme00] O. A. Semenikhin, L. Jiang, T. Iyoda, K. Hashimoto, and A. Fujishima; *Synthetic Metals* 110 (2000) 195
- [Seme01] O.A. Semenikhin, C. Stromberg, M.R. Ehrenburg, U. Konig, J.W. Schultze; *Electrochimica Acta* 47 (2001) 171
- [Shan00] Shan, J. N.; Pickup, P. G.; *Electrochim. Acta* 46 (2000) 119
- [Song99] H. K. Song, Y. H. Jung, K. H. Lee, L. H. Dao; *Electrochimica Acta* 44 (1999) 3513
- [Stöck93] D. Stöckert, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze; *Synth. Met.*, 55-57 (1993) 1323
- [Stro99] C. Stromberg, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 1999
- [Stro03] C. Stromberg, V. Tsakova, J. W. Schultze; *J. Electroanal. Chem.*, 547, (2003) 125-133
- [Stro04] C. Stromberg, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2004
- [Tran01] F. Tran-Van, S. Garreau, G. Louarn, G. Froyer, C. Chevrot, *Synthetic Metals* 119 (2001) 381
- [Tsak91] V. Tsakova, A. Milchev, *Electrochimica Acta* 36 (1991) 1579
- [Tsak93] V. Tsakova, A. Milchev, J. W. Schultze; *J. Electroanal. Chem.* 346 (1993) 85
- [Tsak00] V. Tsakova, S. Winkels, J. W. Schultze; *Electrochim. Acta.* 46 (2000) 759
- [Tsak01] V. Tsakova, S. Winkels, J. W. Schultze; *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 574
- [Urib93] F. A. Uribe, J. Valerio, S. Gottesfeld; *Synt. Met.* 55-57 (1993) 3760
- [Vall98] M. A. Del Valle, F. R. Diaz, M. E. Bodini, T. Pizarro, R. Cordova, H. Gomez, R. Schrebler; *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 943
- [Verm57] D. A. Vermilyea; *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 104, No. 9 (1957) 542
- [Wink00] S. Winkels, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2000
-

- [Wolf92] M. Wolf, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1992
- [Yang94] Y. Yang, Z. G. Lin; Synthetic Metals 68 (1994) 97
- [Yosh93] M. Onada, H. Nakayama, S. Morita, K. Yoshino; Journal of Applied Physics 73 (1993) 2859
- [Zott94] G. Zotti, G. Schiavon, Synthetic Metals 63 (1994) 53

10 Anhang

Verwendete Monomere und Leitsalze

Strukturformel	Abkürzung Name	Molmasse g mol ⁻¹
	EDOT 3,4-Ethyldioxythiophen	142,2
	3PhT 3-Phenylthiophen	160,2
	BT Bithiophen	166,3
	ACN Acetonitril	29
	Lutensol ON110 [®]	756,1
$N(n\text{-Butyl})_4^+$	TBA Tetrabutylammonium	242,5
Li^+		6,9
BF_4^-	TFB Tetrafluoroborat	86,8
ClO_4^-	Perchlorat	99,5
PF_6^-	HFP Hexafluorophosphat	145

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Promotion mit dem Thema

„Angewandte Thiophenderivate: Schichtprozesse und Einsatz in elektronischen Bauteilen“

am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. J.W. Schultze eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner Institution eingereicht habe.

Es existieren keine vorherigen Promotionsversuche.

Düsseldorf, 17.12.2004