

Diss. Nr. 4631

**Untersuchung der Rauigkeit
von elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer
durch Bestimmung des Oberflächenprofils
und Messung der Impedanz**

ABHANDLUNG

zur Erlangung

der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

FRANKLIN HERBERT STAHEL

dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 6. Juni 1941

von Winterthur (Kt. Zürich)

genehmigt auf Antrag von

Prof. Dr. N. Ibl, Referent

Prof. Dr. W. Richarz, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich

1971

IV ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Rauigkeit von elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer wurde durch Impedanzmessungen sowie durch Bestimmung des Oberflächenprofils mit einem mechanischen Profilometer charakterisiert. Die Impedanzmethode wurde eingehend diskutiert. Die Besprechung der einzelnen Beiträge zur Gesamtimpedanz und ihrer Abhängigkeit von der Elektrodenfläche führt zum Ergebnis, dass die Blindkomponente der Impedanz bei gleichbleibenden Adsorptionsverhältnissen umgekehrt proportional zur Elektrodenfläche ist, sofern ein mittlerer Frequenzbereich verwendet wird. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde mit Frequenzen zwischen 1 und 25 kHz gearbeitet.
2. Die entwickelte Apparatur gestattete, die beiden Komponenten der Impedanz, Blind- und Wirkwiderstand, nach Abschalten des Elektrolysestromes sowie simultan während der Metallabscheidung kontinuierlich zu messen. Die Impedanzmessungen wurden mit den profilometrisch erhaltenen Werten verglichen. Mit Hilfe eines einfachen Modells wurde aus der mittleren Höhe des Profils auf den Flächeninhalt der Elektrodenoberfläche geschlossen.
3. Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Rauigkeit von der Abscheidungsstromdichte ergaben die Impedanzmethode und die profilometrischen Messungen übereinstimmende Resultate. Bei den Messungen nach Stromabschalten erstreckte sich die Übereinstimmung über den ganzen untersuchten Frequenzbereich, bei den Simultanmessungen sind jedoch Frequenzen von mindestens 10 kHz erforderlich, insbesondere bei konzentrierten CuSO_4 -Lösungen.
4. Zur Analyse der gemessenen Impedanzwerte wurde die Doppelschichtkapazität separat in H_2SO_4 -Lösungen bestimmt. Durch rechnerische Abtrennung der Doppelschichtimpedanz und des Elektrolytwiderstandes wurde die Aktivierungsimpedanz erhalten, aus der die Austauschstromdichte für das System $\text{Cu}/\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ berechnet wurde. Die gefundenen Werte liegen zwischen 16 und 120 mA/cm^2 . Der nach der Abtrennung

der Doppelschicht- und Aktivierungsimpedanz verbliebene Blindwiderstand ist viel grösser als der Diffusionsimpedanz der Cu^{2+} -Ionen entsprechen würde. Die Ursache dieser Erscheinung wurde erörtert.

5. Es wurde die Rauigkeit von Cu-Niederschlägen untersucht, die aus schwefelsauren CuSO_4 -Lösungen abgeschieden wurden. Bei Zunahme der Abscheidungsstromdichte nahm die Rauigkeit bei Erreichen des Grenzstromes steil zu. Dies bestätigt frühere Ergebnisse unseres Laboratoriums, die bei anderen Bedingungen erhalten wurden. Gemäss dem früher entwickelten Modell ist die Rauigkeitsbildung beim Grenzstrom darauf zurückzuführen, dass beim Grenzstrom die Geschwindigkeit der Metallabscheidung durch die Nachlieferung der Cu^{2+} -Ionen zur Kathode kontrolliert ist und zufällig vorhandene Unebenheiten (die vom Standpunkt der Diffusion bevorzugt sind) aufgeschaukelt werden. Dies ist eine recht allgemeine Erscheinung. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass beim Grenzstrom eine stark aufgeraute bzw. pulverförmige Abscheidung auch dann erhalten wird, wenn elektrolytisch polierte Elektroden verwendet werden. Anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen konnte erklärt werden, warum in diesem Fall ein stark aufgerauter Niederschlag entstand, obschon von einer gut eingebneten Unterlage ausgegangen wurde.
6. Schliesslich wurde gezeigt, dass durch Zusatz eines einebnenden Stoffes (Thioharnstoff) zur Lösung die Pulverbildung beim Grenzstrom verhindert werden kann. Dies kann dadurch gedeutet werden, dass die Mitabscheidung des Zusatzes durch den Stofftransport kontrolliert ist: "Spitzen" werden somit vom Inhibitor bevorzugt bedeckt, die Metallabscheidung wird an diesen Stellen erschwert und bei genügendem Bedeckungsgrad wird das Aufschaukeln der Rauigkeit beim Grenzstrom verhindert. Der beobachtete Einfluss der Konzentration der CuSO_4 -Lösung anhand dieses Modells kann zwangslos gedeutet werden.