

Beitrag zur Kenntnis der elektrolytischen Kupferabscheidung mit pulsierenden Strömen

Doctoral Thesis

Author(s):

Schenk, Hans Jürg

Publication date:

1975

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000270968>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

**Beitrag zur Kenntnis der elektrolytischen
Kupferabscheidung mit pulsierenden Strömen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN

HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

HANS JÜRGEN SCHENK

dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 24. Februar 1945

von Aarau (Kt. Aargau)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. N. Ibl, Referent

Prof. Dr. J. R. Bourne, Korreferent

aku-Fotodruck

Zürich

1975

10. Zusammenfassung

Es wurden Kupferabscheidungen aus zusatzfreien sauren Kupfersulfatbädern mit galvanostatischen Pulsen von 0,7 bis 1000 μs Dauer durchgeführt. Man arbeitete bei vier verschiedenen Pulsstromdichten zwischen 10 und 250 A/cm^2 . Es war unter diesen Bedingungen möglich, sowohl das Verhältnis T/τ als auch die Dicke der Diffusionsschicht am Ende der Pulse innerhalb weiter Grenzen zu variieren. Die äquivalenten Gleichstromdichten der Pulsabscheidungen lagen zwischen 5 und 320 mA/cm^2 . Als Vergleich wurden Gleichstromabscheidungen mit Stromdichten zwischen 5 und 640 mA/cm^2 (0,005 bis 0,6 i_L) ausgeführt.

Bei den abgeschiedenen Niederschlägen wurden die Rauigkeit und die Stromausbeute gemessen. Von einem Teil der Abscheidungen wurden zusätzlich REM- und Röntgen-Rückstrahl-Aufnahmen gemacht. Die von Braun [3] angegebene Möglichkeit, unter Grenzstrombedingungen ebene Kupferabscheidungen zu erhalten, konnte in dieser Arbeit auch für große Schichtdicken (bis 80 μm) bestätigt werden. Bedingung war, daß das Verhältnis T/τ mindestens 5 betrug, daß die Dicke der Diffusionsschicht weit unterhalb der Höhe der Initialrauigkeit der Elektrodenoberfläche blieb und daß sich die Konzentration der abzuscheidenden Ionen an der Phasengrenze auf mindestens 98 - 99 % des ursprünglichen Wertes erholen konnte. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate können also als weiterer Beweis für die Richtigkeit der Stofftransporttheorie gewertet werden. Sie bestätigen die Annahme, daß der Stofftransport wesentlich die Struktur elektrolytisch abgeschiedener Metalle beeinflusst. Die nicht stofftransportkontrollierten Abscheidungen, bei denen der Grenzstrom während des Pulses bei weitem nicht erreicht wurde, zeigten eine ähnliche Rauigkeitszunahme mit zunehmender Schichtdicke wie die Gleichstromabscheidungen. Es bestätigte sich, daß die Rasterelektronenmikroskopie dank der

großen Tiefenschärfe, dem großen nutzbaren Vergrößerungsreich sowie der einfachen Probenvorbereitung ein äußerst nützlich-liches Hilfsmittel zur Untersuchung galvanischer Niederschläge darstellt. Es ist interessant, welche Vielzahl von Oberflächenformen je nach Abscheidungsbedingungen festgestellt werden konnten, ohne daß jedoch eine Korrelation zwischen Aussehen und Versuchsbedingungen möglich war.

Aufgrund der Röntgenrückstrahl-Aufnahmen sind qualitative Aussagen über den Zusammenhang zwischen der röntgenographischen Korngröße und den Versuchsbedingungen möglich: Im allgemeinen bleiben die Pulsdauer und interessanterweise auch die Pulsstromdichte ohne großen Einfluß auf die Korngröße. Zunehmende äquivalente Stromdichte (bei Gleichstromabscheidungen zunehmende Stromdichte) führt bei allen Versuchen zu einer Kornverfeinerung, eventuell verbunden mit dem Auftreten innerer Spannungen. Die Röntgenreflexe zeigten in keinem Fall Anzeichen für eine bevorzugte Textur der Abscheidungen.

Zur Abschätzung der Erholung der Diffusionsschicht in der Totzeit zwischen den Pulsen wurde eine Berechnungsmethode entwickelt, die ohne großen mathematischen Aufwand eine genügend genaue Bestimmung der Konzentration der abzuschcheidenden Ionen an der Phasengrenze am Ende der Totzeit gestattet.