

LEHRBUCHREIHE GALVANOTECHNIK

Waldfried J. L. Plieth

Der galvanische Prozess

Grundlagen der Metallabscheidung
und Strukturbildung

1. Auflage

 **LEUZE
VERLAG**
seit 1902

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	13
2	Die Prozesskette der galvanischen Metallabscheidung	17
2.1	Primäre Keimbildung auf einem Substrat	17
2.2	Die Kette von Keimbildung, Keimwachstum und Keimtod	20
2.2.1	Keimbildung	21
2.2.2	Keimwachstum	22
2.2.3	Keimlebensdauer und Keimtod.....	24
2.2.4	Der stationäre Zustand.....	25
2.3	Strukturbildung	26
3	Keimbildung	28
3.1	Keimbildung auf Fremdmetall	28
3.1.1	Unterpotentialabscheidung oder Keimbildung	29
3.1.2	Zweidimensionale Keimbildung.....	30
3.2	Unterpotentialabscheidung	30
3.2.1	Beispiel: Blei auf Silber.....	30
3.2.2	Charakterisierung der UPD-Strukturen	32
3.2.3	Die thermodynamische Bedeutung der UPD-Potentiale	33
3.2.4	UPD-Schichtbildung in Stufen mit partieller Entladung	35
3.3	Keimbildung auf arteigenem Metall	37
3.3.1	Volmer-Weber-Mechanismus.....	38
3.3.2	Becker-Doering-Mechanismus	39
3.3.3	Keimbildungsgeschwindigkeit	40
3.3.4	Instantane und progressive Keimbildung.....	42
4	Diffusion und Ladungsdurchtritt	46
4.1	Diffusion	46
4.2	Stationäre Diffusion	46

4.3	Zeitabhängige Konzentrationsänderungen.....	49
4.3.1	Chronopotentiometrie.....	49
4.3.2	Chronoamperometrie, Chronocoulometrie.....	51
4.4	Kontrolle der Diffusion.....	52
4.4.1	Die rotierende Scheibenelektrode.....	53
4.4.2	Rotierende Stab-Elektrode.....	54
4.5	Die Durchtrittsreaktion.....	55
4.5.1	Durchtrittswiderstand.....	58
4.5.2	Tafelgeraden.....	58
4.5.3	Elektrochemische Reaktionsordnungen.....	60
4.6	Überlagerung von Diffusions- und Durchtrittshemmung.....	61
5	Elektrokristallisation.....	63
5.1	Teilprozesse der Elektrokristallisation.....	64
5.2	Adatome.....	65
5.2.1	Adatome im Gleichgewicht.....	65
5.2.2	Definition der Kristallisationsüberspannung.....	66
5.2.3	Oberflächenkomplexe.....	66
5.2.4	Oberflächendiffusion.....	67
5.3	Kristalleinbau.....	68
5.3.1	Die kristalline Struktur einer idealen Metalloberfläche.....	68
5.3.2	Halbkristalllagen und Verweilzeiten.....	70
5.3.3	Die Oberflächendichte von Halbkristalllagen.....	72
5.3.4	Halbkristalllagen in Legierungen.....	73
5.3.5	Strukturbildung.....	74
6	Strukturen.....	77
6.1	Strukturen von Metallen.....	77
6.1.1	Dichteste Kugelpackungen.....	77
6.1.2	Kubisch innen zentrierte Kugelpackung.....	78
6.1.3	Kugelpackungen in Legierungen.....	79
6.1.4	Hume-Rothery-Phasen.....	79
6.1.5	CsCl-Struktur.....	80
6.1.6	CsCl-Überstrukturen.....	80
6.1.7	Strukturen bei Ionenkristallen.....	80
6.1.8	Strukturen mit gerichteten Bindungen.....	80
6.2	Zustandsdiagramme.....	81
6.2.1	Nichtmischbarkeit der Schmelze.....	82

6.2.2	Vollständige Mischbarkeit in der Schmelze und im festen Zustand	83
6.2.3	Partielle Mischbarkeit im festen Zustand	85
6.2.4	Monotektische und peritektische Systeme.....	86
6.2.5	Bildung intermetallischer Verbindungen	87
6.2.7	Zustandsdiagramme ternärer Systeme.....	89
7	Additive	91
7.1	Funktionale Einteilung der Additive	91
7.2	Adsorptionsisothermen	92
7.2.1	Die Langmuirsche Adsorptionsisotherme	92
7.2.2	Adsorptionsisothermen für zwei Adsorbate.....	93
7.2.3	Experimentelle Möglichkeiten zur Bestimmung der Oberflächenkonzentrationen	95
7.2.4	Von der Adsorption beeinflusste Oberflächeneigenschaften.....	96
7.2.5	Die Bestimmung der Doppelschichtkapazität	96
7.2.6	Oberflächenkonzentrationen von zwei Substanzen.....	98
7.2.7	„Effektive“ Adsorptionsisothermen	98
7.3	Pearsons Hart-Weich-Konzept	100
7.4	Wechselwirkung Adsorbat-Metalloberfläche	103
7.4.2	Chemisches Potential der Elektronen und Elektronegativität.....	104
7.4.3	Potentialabhängigkeit des Chemischen Potentials und der Elektronegativität.....	107
7.4.4	„Hardness“ und „Softness“.....	108
7.5	Struktursteuerung durch Additive	109
7.5.1	Blockierende Wirkung von Additiven.....	109
7.5.2	Behinderung der Oberflächendiffusion.....	109
7.5.3	Beeinflussung der Kristallstrukturen	109
7.5.4	Einebnende Wirkung von Additiven.....	111
8	Legierungsbildung	112
8.1	Brenners Klassifizierung von Legierungen	112
8.2	Überlagerung der Partialstromdichten	113
8.3	Selektivität der Oberfläche	114
8.4	Potentialabhängigkeit der Selektivitätskonstanten	116
8.5	Grenzen des Modells und Erweiterungen	117
8.6	Charakterisierung von Legierungen über Selektivitätskonstanten	117
8.6.1	Kobalt-Eisen	118
8.6.2	Kobalt-Nickel	122

8.6.3	Eisen-Nickel	125
8.7	Ternäre Systeme	127
8.7.1	Halbkristalllagen ternärer Systeme	127
8.7.2	Die Markovsche Kettentheorie für ternäre Systeme	128
8.7.3	Vorhersage der Zusammensetzung einer CoFeNi-Legierung	130
9	Ausgewählte Metalle und Legierungen	132
9.1	Kupfer	132
9.1.1	Kupferelektrolyte	132
9.1.2	Die Rolle von Chlorid	134
9.1.3	Additive	135
9.1.4	Abscheidungsmechanismen	135
9.1.5	Pulsabscheidung	135
9.2	Nickel	136
9.2.1	Nickelelektrolyte	136
9.2.2	Additive	137
9.2.3	Multischichten	137
9.2.4	Gepulste Nickelabscheidung	138
9.2.5	Nickeldispersionsschichten	138
9.3	Nickel-Legierungen	138
9.3.1	Nickel-Kobalt	138
9.3.2	Nickel-Eisen und Kobalt-Eisen	139
9.3.3	Ternäre Legierungen Nickel-Kobalt-Eisen	140
9.4	Chrom	140
9.4.1	Chrom(VI)-Elektrolyte	141
9.4.2	Mechanismus der Abscheidung aus Chrom(VI)-Elektrolyten	142
9.4.3	Eigenschaften der Chromschicht	146
9.4.4	Abscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten	146
9.4.5	Mechanismus der Abscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten	150
9.4.6	Chrom-Dispersionsschichten	150
9.5	Zink	150
9.5.1	Keimbildung an Eisen	150
9.5.2	Zinkelektrolyte	151
9.5.3	Wasserstoffentwicklung als Konkurrenz zur Metallabscheidung	153
9.6	Zink-Legierungen	155
9.6.1	Zink-Nickel-Kobalt-Eisen-Legierungen	155
9.6.2	Saure ZnNi-Elektrolyte	157

9.6.3	Alkalische ZnNi-Elektrolyte.....	160
9.6.3	Kupfer-Zink-Legierungen.....	162
9.6.4	Zink-Mangan	165
9.7	Zinn.....	165
9.7.1	Zinn-Elektrolyte.....	165
9.7.2	Additive	168
9.7.3	Mechanismen der Zinn-Abscheidung.....	169
9.8	Zinnlegierungen	169
9.8.1	Zinn-Kupfer- und Zinn-Zink-Legierungen.....	169
9.9	Blei.....	171
9.9.1	Bleielektrolyte.....	171
9.9.2	Additive	172
9.9.3	Probleme der Elektrolyse.....	173
9.10	Blei-Legierungen	173
9.10.1	Blei-Zinn-Legierungen	173
9.10.2	Bleifreie Zinn-Legierungen	174
9.10.2.1	Zinn-Wismut	175
9.10.2.2	Zinn-Silber	175
9.11	Silber	176
9.11.1	Silberelektrolyte.....	176
9.11.2	Additive	176
9.11.3	Abscheidungsmechanismen.....	177
9.11.4	Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie an Silber.....	178
9.12	Gold.....	180
9.12.1	Goldelektrolyte	181
9.12.2	Abscheidungsmechanismen.....	182
9.13	Gold-Legierungen	182
9.14	Palladium.....	184
9.14.1	Palladium-Elektrolyte	185
9.14.2	Additive	185
9.15	Palladium-Legierungen.....	186
9.15.1	Palladium-Nickel, Palladium-Kobalt, Palladium-Eisen.....	186
9.15.2	Palladium-Silber	187
9.16	Platin	188
9.17	Platin-Legierungen.....	188
9.18	Induzierte Abscheidung: NiMo und NiW	189

9.19	Aluminium aus nichtwässrigen Elektrolyten	191
9.19.1	Aluminiumabscheidung aus einem organischen Elektrolyt	191
9.19.2	Aluminium-Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten	191
10	Chemische Metallisierung	198
10.1	Chemisch Kupfer	199
10.2	Chemisch Nickel	204
11	Halbleiter	207
11.1	Das Bändermodell.....	207
11.2	Strom-Spannungskurven an Halbleitern	209
11.3	Photoströme an Halbleitern.....	214
11.4	Beispiele elektrochemischer Abscheidung von Halbleitern.....	215
12	Besondere Beschichtungen	221
12.1	Leitfähige Polymere	221
12.1.1	Elektrochemische Synthese	222
12.1.2	Eigenschaften leitfähiger Polymere	224
12.1.3	Copolymerisation.....	228
12.1.4	Korrosionsschutz durch intrinsisch leitfähige Polymere	229
12.2	Dispersionsschichten.....	231
12.2.1	Herstellung von Dispersionen.....	231
12.2.2	Das Zeta-Potential.....	232
12.2.3	Experimentelle Bedingungen der Coabscheidung.....	234
12.2.4	Anwendungen.....	236
12.3	Multischichten.....	236
12.3.1	Galvanische Abscheidung von Multischichten.....	236
12.3.2	Beispiele der Präparation von Multischichten	237
12.4	Konversionsschichten.....	238
12.4.1	Phosphatierungen	238
12.4.2	Chromatierungen	238
	Verzeichnis der Formelsymbole	241
	Stichwortverzeichnis.....	247
	Abbildungsverzeichnis.....	264
	Tabellenverzeichnis.....	269