

Ultraschallunterstützte Kupferabscheidung

DISSERTATION

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

"Doctor rerum naturalium"

der Georg-August-Universität Göttingen

—

im Promotionsprogramm ProPhys

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

MARKUS KAUER

aus

RÜDERSDORF BEI BERLIN

GÖTTINGEN, 2017

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Christoph F. Schmidt,
Drittes Physikalisches Institut, Universität Göttingen

Dr. Robert Mettin,
Drittes Physikalisches Institut, Universität Göttingen

Dr. Valentina Belova-Magri,
Atotech Deutschland GmbH, Berlin

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent: Prof. Dr. Christoph F. Schmidt,
Drittes Physikalisches Institut, Universität Göttingen

Korreferent: Prof. Dr. Ulrich Parlitz,
Max-Planck-Institut für Dynamik und Selbstorganisation, Göttingen

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Dr. Robert Mettin,
Drittes Physikalisches Institut, Universität Göttingen

Prof. Dr. Jörg Enderlein,
Drittes Physikalisches Institut, Universität Göttingen

Prof. Dr. Wolfram Kollatschny,
Institut für Astrophysik, Universität Göttingen

Prof. Dr. Stefan Luther,
Max-Planck-Institut für Dynamik und Selbstorganisation, Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 26. April 2017

*„Wir sind gleichsam Zwerge,
die auf den Schultern von
Riesen sitzen, um mehr und
Entfernteres als diese sehen
zu können.“*

BERNHARD VON CHARTRES

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Ultraschall	5
2.1.1	Generelle Informationen	5
2.1.2	Schallgeschwindigkeit, Dämpfung und Reflexion	6
2.1.3	Laufende und stehende Welle	7
2.2	Akustische Kavitation	8
2.2.1	Akustische Kavitation in Flüssigkeiten	8
2.2.2	Blasenoszillation	9
2.2.3	Blasentranslation	11
2.2.4	Physikalische Effekte durch Kavitation	12
2.2.5	Chemische Effekte durch Kavitation	13
2.3	Sono-Lumineszenz und Sono-Chemolumineszenz	13
2.3.1	Sono-Lumineszenz	13
2.3.2	Sono-Chemolumineszenz	16
2.3.3	Charakterisierung von Schallfeldern durch SL/SCL	17
2.4	Verkupferung von nichtleitenden Materialien	18
2.4.1	Stromlose Kupferabscheidung	18
2.4.2	Elektrolytische Kupferabscheidung	20
2.5	Anwendung von Ultraschall bei der Metallabscheidung	27
2.5.1	Stromlose Metallabscheidung	27

2.5.2	Elektrolytische Kupferabscheidung.....	29
3	Materialien und Methoden	31
3.1	Ultraschallequipment und Ultraschallreaktoren	31
3.1.1	Ultraschallreaktoren mit wechselbarem Transducer.....	31
3.1.2	Ultraschallbad.....	34
3.2	Kupferabscheidungsprozesse.....	36
3.2.1	Stromlose Kupferabscheidung.....	36
3.2.2	Elektrolytische Kupferabscheidung.....	39
3.3	Elektrochemische Untersuchungen.....	40
3.4	Analysenmethoden.....	41
3.4.1	Rasterelektronenmikroskopie	41
3.4.2	Röntgenfluoreszenzanalyse	43
3.4.3	Härteprüfung.....	43
3.4.4	Interferenzmikroskopie.....	44
3.5	Sono-Lumineszenz und Sono-Chemolumineszenz.....	44
3.6	Visualisierung der Blasendynamik	45
3.7	Hydrophon-Messung	45
3.8	Kalorimetrie	45
3.9	Finite-Elemente-Methode	47
4	Quantifizierung des Ultraschallfeldes im Ultraschallreaktor und -bad	49
4.1	Motivation.....	49
4.2	Hochfrequenztransducer	50
4.3	Niederfrequenztransducer	54
4.4	Ultraschallbad und Hull-Zelle.....	57
4.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerung.....	60
5	Visualisierung und Optimierung der Kavitationsaktivität im Ultraschallreaktor	63
5.1	Motivation.....	63
5.2	Reaktor für die stromlose Kupferabscheidung	64
5.2.1	Sono-Lumineszenz und Sono-Chemolumineszenz	64
5.2.2	Numerische 2D Simulation	76
5.3	Reaktor für die elektrolytische Kupferabscheidung	79

5.3.1	SL/SCL bei hohen Frequenzen	80
5.3.2	SL/SCL bei niedriger Frequenz	85
5.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	88
6	Ultraschallunterstützte stromlose Kupferabscheidung	91
6.1	Motivation	91
6.2	Einfluss von Ultraschall auf die Abscheidegeschwindigkeit	92
6.3	Einfluss von Ultraschall auf die Oberflächenmorphologie und das Kupfergefüge	100
6.4	Einfluss von Ultraschall auf Defekte in der Kupferschicht	107
6.4.1	Löcher in der Kupferschicht/Gasblasen-Korrelation	107
6.4.2	Einfluss von Ultraschall auf die Lochanzahl in der Kupferschicht	109
6.4.3	Oberflächenblasen/Schallfeld-Wechselwirkungen	112
6.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	119
7	Ultraschallunterstützte elektrolytische Kupferabscheidung	123
7.1	Motivation	123
7.2	Abscheidung in der Hull-Zelle	124
7.3	Abscheidung im Ultraschallreaktor	127
7.4	Elektrochemische Untersuchungen	132
7.5	Elektrolytische Kupferabscheidung in BMVs und THs	138
7.6	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	141
8	Blasen in Mikrolöchern	143
8.1	Motivation	143
8.2	Blasen in BMVs und THs	144
8.2.1	Blasendynamik	144
8.2.2	Strömung	150
8.3	Sack- und Durchgangslöcher in Acrylglas	152
8.3.1	Ultraschallunterstützte Benetzung	153
8.3.2	Blasendynamik in Mikrolöchern	157
8.3.3	Verteilung der Blasendichte	168
8.3.4	Einfluss der Ultraschallleistung auf die Blasendichte	171
8.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	173

9 Zusammenfassung und Ausblick	177
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	183
Literaturverzeichnis	187

1 Einleitung

Ultraschall wird heutzutage in vielen Bereichen angewendet, wobei die Medizintechnik und die Ultraschallreinigung zu den bekanntesten zählen. Darüber hinaus wird Ultraschall bei Durchmischungsprozessen [1-3] und Extraktionsverfahren [4], zur Oberflächenbehandlung [5], aber auch in der Medizin bei der Krebstherapie [6] verwendet. Viele Effekte von Ultraschall in Flüssigkeiten werden hierbei durch den Kollaps von akustischen Kavitationsblasen verursacht, wobei Mikroströmungen, Stoßwellen und Flüssigkeitsjets entstehen können. In den Kavitationsblasen kann durch die Kompression die Temperatur bzw. der Druck auf 5000 °C und 500 atm ansteigen [7]. Dadurch können Radikale gebildet, chemische Reaktionen initiiert und die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden. Insbesondere heterogene Fest/Flüssig-Reaktionen können durch einen schnelleren Massentransport in Anwesenheit von Kavitationsblasen signifikant beschleunigt werden [8]. Diesen Effekt kann man auch bei der stromlosen und elektrolytischen Kupferabscheidung beobachten. Beide Abscheidungen sind essentielle Prozessschritte bei der Herstellung von Leiterplatten. Obwohl diverse Studien gezeigt haben, dass Ultraschall einen positiven Effekt auf die elektrolytische und stromlose Kupferabscheidung hat (vergleiche mit der Übersicht von POLLET et al. [9]), findet Ultraschall kaum Anwendung in der Galvanikindustrie. Hier gibt es Bedenken hinsichtlich der Elektrolytstabilität und möglicher Kavitationserosionen der Kupferschicht. Außerdem muss eine homogene Kavitationsaktivität auf der Substratoberfläche gewährleistet sein, um eine gleichmäßige Kupferschicht zu erhalten. Ziel dieser Arbeit ist es, eine homoge-

ne Kavitationsaktivität an der Substratoberfläche zu erreichen, einen umfassenden Überblick des Ultraschalleinflusses auf die beiden Kupferabscheidungsprozesse zu erlangen und die Dynamik der Kavitationsblasen an der Substratoberfläche und in Löchern zu untersuchen.

In Kapitel 2 werden zunächst die Grundlagen von Ultraschall, akustischer Kavitation und der Sono-Lumineszenz/-Chemolumineszenz erklärt. Außerdem werden sowohl die stromlose als auch die elektrolytische Kupferabscheidung vorgestellt und eine Literaturübersicht über die Anwendung von Ultraschall bei der Metallabscheidung gegeben.

Die verwendeten Ultraschallreaktoren und das Ultraschallequipment werden in Kapitel 3 vorgestellt. Es beinhaltet auch die Abscheidungsprozesse mit den verwendeten Materialien bzw. Chemikalien und es werden verschiedene Methoden zur Analyse der abgeschiedenen Kupferschicht erklärt. Auch wird gezeigt, wie die Lumineszenz-Versuche, die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen, die Kalorimetrie und die numerische Simulation des Schallfeldes im Ultraschallreaktor durchgeführt wurden.

In dieser Arbeit werden verschiedene Ultraschallsysteme verwendet. Um die Systeme miteinander vergleichen zu können, wird in Kapitel 4 das Schallfeld in den Ultraschallreaktoren und im Ultraschallbad quantifiziert. Die Charakterisierung erfolgt durch die Messung des Schalldrucks und die Ermittlung der effektiven Ultraschallleistung mittels Kalorimetrie. Beide Messmethoden werden hinsichtlich ihrer Aussagekraft und Eignung diskutiert.

Bei den Kupferabscheidungsprozessen handelt es sich um heterogene Fest/Flüssig-Reaktionen, weshalb eine gleichmäßige Kavitationsaktivität am Substrat notwendig ist. In Kapitel 5 wird mittels Sono-Lumineszenz und -Chemolumineszenz die Kavitationsaktivität im Ultraschallreaktor und am Substrat untersucht. Durch die Veränderung der Substratposition und durch das Einblasen von Gas wird die Verteilung der Kavitationsblasen an der Substratoberfläche optimiert. Zusätzlich werden die Ergebnisse der Versuche mit numerischen 2D Simulationen des Schalldrucks verglichen.

Die Auswirkungen von Ultraschall auf die stromlose Kupferabscheidung werden in Kapitel 6 behandelt. Hier wird der Einfluss von Ultraschall auf die Abscheidengeschwindigkeit, die Oberflächenmorphologie, das Kupfergefüge und die Erosion der Kupferschicht besprochen. Bei der stromlosen Kupferabscheidung beobachtet man generell Defekte (kleine Löcher) in der Kupferschicht. Es wird angenommen, dass Wasserstoffblasen bei der Reaktion entstehen und die Oberfläche blockieren. In diesem Kapitel wird gezeigt, dass die Position der Defekte in der Kupferschicht mit der Position der Blasen übereinstimmt. Mittels Ultraschall ist es möglich die Gasblasen von der Substratoberfläche zu entfernen, wodurch die Anzahl der Defekte verringert werden kann. Der Mechanismus zum Entfernen der Gasblasen im Ultraschallfeld wird anhand von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen besprochen.

In Kapitel 7 wird der Ultraschalleinfluss auf die elektrolytische Kupferabscheidung untersucht. Hier wird die Veränderung der Grenzstromdichte im Ultraschallfeld diskutiert, um eine schnellere Abscheidung zu ermöglichen. Dafür werden Versuche im Ultraschallreaktor, in der Hull-Zelle, mittels Voltametrie und Chronoamperometrie durchgeführt. Die abgeschiedenen Kupferschichten werden zusätzlich hinsichtlich ihrer Härte, Morphologie und Rauigkeit analysiert. Bei mehrschichtigen Leiterplatten werden die unterschiedlichen Ebenen durch kleine Löcher miteinander kontaktiert. In diesen Löchern wird entweder eine gleichmäßig dicke Kupferschicht abgeschieden oder sie werden komplett mit Kupfer gefüllt. In dieser Arbeit wird der Einfluss von Ultraschall auf die Kupferabscheidung in Löchern untersucht.

Die Dynamik von akustischen Kavitationsblasen in Mikrolöchern ist noch weitgehend unbekannt und wird in Kapitel 8 diskutiert. Die Untersuchung der Blasendynamik und den Einfluss der Ultraschalleistung auf die Verteilung von Kavitationsblasen in und an Mikrolöchern wurde mit einer Hochgeschwindigkeitskamera beobachtet. Dafür wurden Leiterplatten und Acrylglasplatten mit Mikrolöchern verwendet. Die transparenten Acrylglasplatten eigneten sich hierbei besonders für die Beobachtung der Kavitationsblasen im Lochquerschnitt. So wird auch der Benetzungsprozess der Löcher detailliert gezeigt, in denen sich Luftblasen nach dem Eintauchen in der Flüssigkeit befinden.

Abschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst, diskutiert und ein Ausblick auf potentielle weiterführende Untersuchungen gegeben.

2 Grundlagen

2.1 Ultraschall

2.1.1 Generelle Informationen

Mit Schall bezeichnet man mechanische Wellen, die sich in einem materiellen Medium ausbreiten. Hierbei schwingen die Teilchen des Mediums um ihre Ruhelage und übertragen die Schwingung auf ihre Nachbarpartikel. Betrachtet man kleine Volumina des Mediums, so kommt es abwechselnd zu Kompression und Verdünnung, wodurch Druckschwankungen um den statischen Druck entstehen. Dieser Wechseldruck wird auch als Schalldruck p_a bezeichnet und ist eine wichtige akustische Feldgröße neben der Frequenz f . Der für Menschen hörbare Frequenzbereich liegt bei etwa 16 Hz bis 16 kHz. Oberhalb von 20 kHz beginnt der Frequenzbereich von Ultraschall und ab 5 MHz spricht man vom diagnostischen Ultraschall, der zur zerstörungsfreien Untersuchungen von Materialien und in der Medizin zur Untersuchung von Gewebe (Sonografie) verwendet wird. Die involvierte Energie ist dabei gering, so dass keine Kavitation entstehen kann, die das Gewebe beschädigen könnten. Bei der Verwendung von hoher Energie im Frequenzbereich zwischen 20 und 2000 kHz spricht man von Leistungs-Ultraschall. Hierbei ist die involvierte Energie hoch genug, so dass sich Kavitationsblasen in Flüssigkeiten bilden können (siehe Abschnitt 2.2). Die Ultraschallwellen werden heutzutage größtenteils mit piezoelektrischen Transducern (Schallsender) erzeugt. Dabei beruht die Ultraschallerzeugung auf der mechanischen Deformation der Piezoelemente im elektri-

schen Feld. Bei Leistungs-Ultraschall ist die erzeugbare Frequenz oft durch die Resonanzeigenschaften der Piezoelemente begrenzt. Ein gängiges Material für Transducer sind z.B. Blei-Zirkonat-Titanat-Keramiken. Da Piezo-Keramiken oft eine relativ niedrige Curie-Temperatur besitzen, oberhalb der die piezoelektrische Eigenschaft verloren geht, sind sie vor Überhitzung zu schützen. Robustere Ultraschallwandler basieren daher manchmal auch auf dem magnetostriktiven Effekt von Metallen, deren Curie-Temperaturen teilweise höher liegen. [9-12]

2.1.2 Schallgeschwindigkeit, Dämpfung und Reflexion

Für die Schallgeschwindigkeit c gilt folgender Zusammenhang zwischen Frequenz f und Wellenlänge λ :

$$c = \lambda f \quad (2.1)$$

Je nach Medium und Temperatur unterscheidet sich die Schallgeschwindigkeit. Sie kann mit der Dichte ρ und dem Kompressionsmodul K mit der Gleichung

$$c = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (2.2)$$

für Flüssigkeiten ermittelt werden. Bei Festkörpern wird anstatt des Kompressionsmoduls das Elastizitätsmodul und die Poissonzahl verwendet. [11]

Der Schalldruck p_a einer ebenen Welle in einem dissipativen Medium nimmt mit zunehmender Entfernung x ab gemäß

$$p_a = p_{a,0} e^{-bx}, \quad (2.3)$$

wobei b die Dämpfungskontante ist. Diese ist unter anderem Abhängig von der Frequenz bzw. der Wellenlänge. Für Wasser kann die Dämpfungskontante mit der Gleichung

$$b_{\text{Wasser}} = \frac{2,63 \cdot 10^{-6}}{\lambda^2} \quad (2.4)$$

berechnet werden. Der Impuls, der durch die Dämpfung der Schallwelle auf die Flüssigkeit übertragen wird, verursacht eine Strömung in Richtung der Schallausbreitung

(„acoustic streaming“). Da die Dämpfung bei hohen Frequenzen stärker ist, erhält man auch eine stärkere akustische Strömung bei höheren Frequenzen. [11, 12]

Der Reflexionsgrad r einer Schallwelle an einer Grenzfläche hängt von den Impedanzen (Wellenwiderständen, $Z = \rho c$) der unterschiedlichen Medien wie folgt ab:

$$r = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_1 + Z_2} \quad (2.5)$$

Bei großen Unterschieden in der Impedanz ist demnach auch die Reflexion an der Grenzfläche sehr stark, was eine niedrige Transmission der Schallwelle durch die Grenzschicht zur Folge hat. [12]

2.1.3 Laufende und stehende Welle

Es werden zwei Wellentypen unterschieden, die in Ultraschallreaktoren beobachtet werden: die laufende und die stehende Welle. Wenn die Schallwelle sich in nur einer Richtung ausbreitet und nicht reflektiert wird oder mit einer anderen Welle interferiert, erhält man eine laufende Welle wie sie in Abbildung 2.1a dargestellt ist.

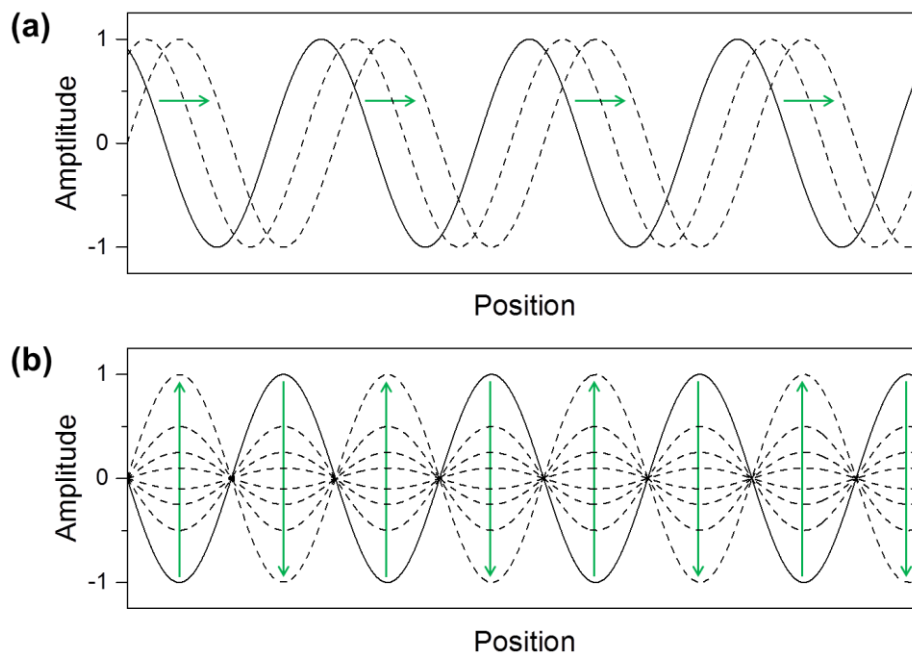


Abbildung 2.1: Ausbreitung (a) einer laufenden Welle und (b) einer stehenden Welle bei fortlaufender Zeit; die grünen Pfeile zeigen den zeitlichen Verlauf an.

Diese Welle breitet sich mit konstanter Geschwindigkeit im Medium aus. In realen Systemen befinden sich, zum Beispiel durch Reflexion, mehrere Wellen, die sich in verschiedene Richtungen im Medium ausbreiten. Es kommt zur Überlagerung dieser Wellen, wodurch sich die Amplitude verändert. Bei diesem Effekt handelt es sich um die Interferenz. Im Falle zweier gegenläufiger Wellen mit gleicher Frequenz und Amplitude kommt es zur Ausbildung einer stehenden Welle. Das könnte bei der Reflexion der Fall sein, wo die reflektierte Welle mit der einfallenden Welle interferiert. In Abbildung 2.1b wird gezeigt, dass es Positionen in der stehenden Welle gibt, an denen die Amplitude konstant $A = 0$ bleibt (Druckknotenpunkte) während in den übrigen Bereichen die Welle mit teilweise hoher Amplitude (Druckbäuche) schwingt. [11, 12]

Durch die nicht vollständige Reflexion an der Grenzfläche und der Dämpfung der Schallwelle im Medium erhält man normalerweise Anteile beider Wellentypen. Der Anteil der stehenden Welle kann erhöht werden, indem man die Reflektivität erhöht. Durch einen Absorber lässt sich demnach der Anteil der stehenden Welle verringern. [12]

2.2 Akustische Kavitation

2.2.1 Akustische Kavitation in Flüssigkeiten

Wie schon NEPPIRAS [13] in seinem Übersichtartikel über die akustische Kavitation diskutierte, ist es schwierig, eine gute Definition für die akustische Kavitation zu finden. Allgemein wird das Aufreißen der Flüssigkeit infolge des Unterdrucks im Bereich des negativen Amplitudenmaximums und das anschließende Zusammenfallen bzw. Kollabieren dieser Hohlräume als Kavitation bezeichnet. Historisch wurde Kavitation zuerst im Zusammenhang mit Erosionsschäden an Schiffspropellern untersucht (hydrodynamische Kavitation). Durch den Unterdruck hinter den Propellerblättern reißt die Flüssigkeit auf und kollabiert so stark, dass die Metalllegierung des Propellers nach längerem Betrieb Erosionsschäden aufweist. Wenn ein Schallfeld stark genug ist, kann die Flüssigkeit auch aufreißen und es bilden sich Kavitationsblasen, die nicht nur Expandieren und Kollabieren, sondern auch oszillieren können. Während des Kollapses der Kavitationsblasen wird das Gas im Blaseninneren komprimiert, wodurch der Druck und die Temperatur stark ansteigen. [12-14]

2.2.2 Blasenoszillation

Wenn Gasblasen einer sinusförmigen Schallwelle ausgesetzt sind, fangen sie an zu oszillieren. Die zeitliche Änderung des Radius ist jedoch nicht linear und kann für eine sphärische Blase bei moderater Anregungsamplitude mit der Rayleigh-Plesset Gleichung beschrieben werden:

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho} \left[\left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\kappa} - \frac{4\eta\dot{R}}{R} - \frac{2\sigma}{R} - p_\infty(t) \right] \quad (2.6)$$

Dabei ist R der zeitabhängige Blasenradius, demnach ist \dot{R} die Geschwindigkeit, \ddot{R} die Beschleunigung der Blasenwand und R_0 der Blasenradius im Ruhezustand. Bei p_0 handelt es sich um den hydrostatischen Druck, bei p_∞ um den Druck in der Flüssigkeit in hinreichender Entfernung zur Blase und bei κ um den Polytropenexponenten des Gases in der Blase. Außerdem werden in diesem Modell die Dichte ρ , die Oberflächenspannung σ und die Viskosität η der Flüssigkeit berücksichtigt. Demzufolge ist die Blasendynamik abhängig von der verwendeten Flüssigkeit, was insbesondere im Anwendungsgebiet der Sonochemie zu berücksichtigen ist. Im Schallfeld setzt sich der Druck in der Flüssigkeit p_∞ aus dem hydrostatischen Druck p_0 und dem Schalldruck p_a zusammen. Im Fall der Verwendung einer einzigen Anregungsfrequenz erhält man den Ausdruck

$$p_\infty(t) = p_0 + p_a = p_0 - p_{\text{ampl}} \sin(2\pi f t), \quad (2.7)$$

wobei p_{ampl} die Druckamplitude ist. [12-15]

Damit eine Blase hinreichend stark oszilliert, muss die Schallwellenfrequenz resonant zum Blasenradius sein. Mit der Gleichung

$$f_{\text{res}} = \frac{1}{2\pi R_{\text{res}}} \sqrt{\frac{3p_0\kappa}{\rho}} \quad (2.8)$$

kann die lineare Resonanzfrequenz f_{res} bzw. der lineare Resonanzradius R_{res} ermittelt werden, bei der die Blase sphärisch oszilliert. Im Falle einer Luftblase in Wasser unter Normalbedingung kann man für $\kappa = 1,4$, $\rho = 998 \text{ kg m}^{-3}$ und $p_0 = 10^5 \text{ Pa}$ annehmen [15].

Daraus erhält man einen vereinfachten Zusammenhang zwischen der Resonanzfrequenz und dem Resonanzradius von

$$f_{\text{res}} \approx \frac{3 \text{ m s}^{-1}}{R_{\text{res}}}, \quad (2.9)$$

der zur Abschätzung beider Parameter dient. [12, 15, 16]

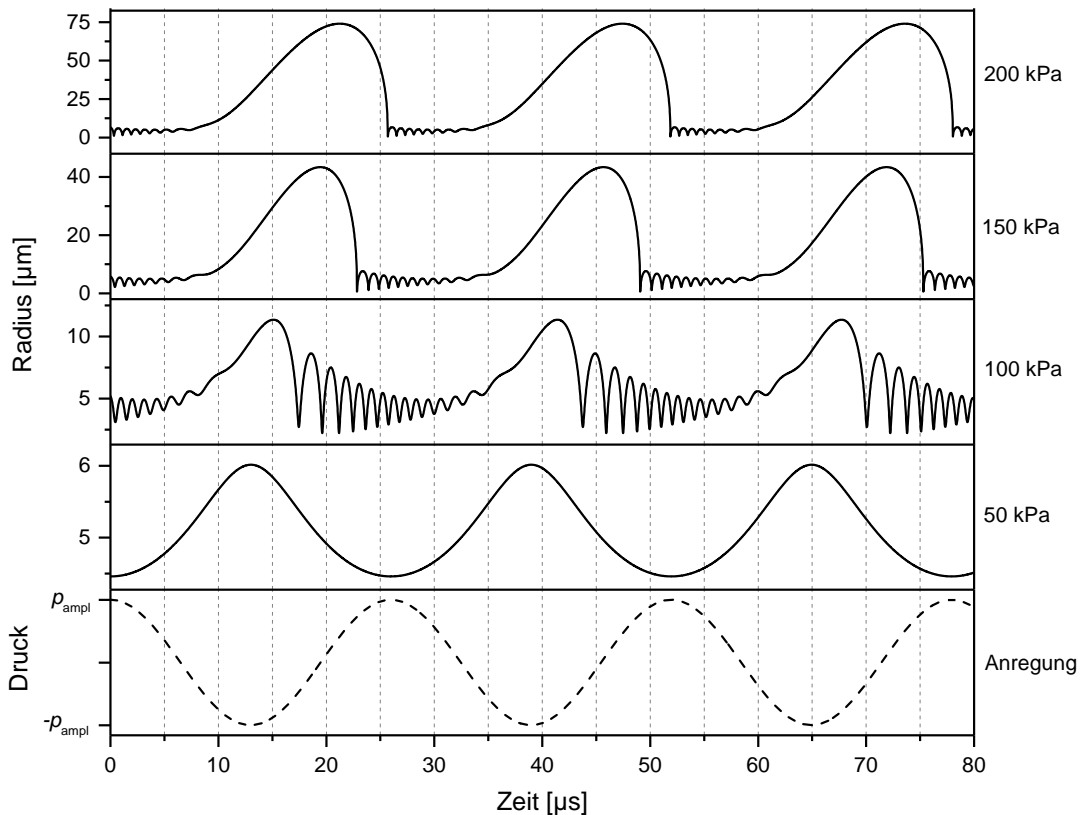


Abbildung 2.2: Lösung der Rayleigh-Plesset Gleichung bei unterschiedlichen Anregungsdruckamplituden ($p_{\text{ampl}} = 50, 100, 150, 200 \text{ kPa}$) für einen Ruheradius von $R_0 = 5 \text{ µm}$ und einer Anregungsfrequenz von $38,5 \text{ kHz}$.

In Abbildung 2.2 sind Beispiele für Oszillationen einer Blase mit einem Ruheradius von 5 µm bei unterschiedlichen Druckamplituden ($p_{\text{ampl}} = 50, 100, 150, 200 \text{ kPa}$) und einer Anregungsfrequenz von $38,5 \text{ kHz}$ dargestellt. Bei einer schwachen Druckamplitude von $p_{\text{ampl}} = 50 \text{ kPa}$ schwingt die Blase sinusförmig mit dem Anregungsdruck, wobei sich die Phase unterscheidet. Bei höheren Druckamplituden kommt es zu nichtlinearen Schwingungen, die man gut mit "Expansions - Kollaps"-Schwingungen bezeichnen kann: einem

längeren Anwachsen der Blase folgt eine schnelle und heftige Kompression (Kollaps). Die Aufziehzeit der Blase wird mit zunehmendem Anregungsdruck länger, wodurch ein größerer Blasenradius erreicht wird. Nach einem starken Kollaps kommt es zu einigen Nachschwingern der Blase und sie wird erneut aufgezogen.

2.2.3 Blasentranslation

Auf einer Gasblase in einer Flüssigkeit wirkt die Auftriebskraft F_A , die mit der Gleichung

$$F_A = g(\rho_{fl} - \rho_B)V_B \quad (2.10)$$

beschrieben werden kann. Dabei ist g die Erdbeschleunigung, V_B das Blasenvolumen, ρ_{fl} die Dichte der Flüssigkeit und ρ_B die Dichte der Gasblase. Im Schallfeld wirkt zusätzlich die primäre Bjerknes-Kraft F_{BI} auf die Gasblase. Im stehenden eindimensionalen Schallfeld wirkt die primäre Bjerknes-Kraft entlang des zeitgemittelten Schalldruckgradienten auf das zeitgemittelte Blasenvolumen und kann mit

$$F_{BI} = \langle V_B(t) \nabla p_a(x, t) \rangle \quad (2.11)$$

beschrieben werden. Da der Schalldruck nicht konstant ist, sondern sich in der Regel sinusförmig ändert, fängt die Gasblase an zu oszillieren. Bei schwacher Oszillation wandert die Blase durch den Schalldruckgradienten in Richtung der Druckknotenpunkte. Das nicht-lineare Verhalten bei starker Oszillation führt zu einer Bewegung der Blase in Richtung der Druckbäuche der stehenden Welle. Das bedeutet, wenn der Resonanzradius größer ist als der Ruheradius ($R_{res} > R_0$), dann bewegt sich die Gasblase in Richtung der Druckbäuche, bei $R_{res} < R_0$ in Richtung der Druckknotenpunkte. Die primäre Bjerknes-Kraft wirkt nicht nur in einem stehenden Wellenfeld, sondern auch in einem System mit einer laufenden Welle. Sobald ein Druckgradient im System vorhanden ist (zum Beispiel durch Dämpfung oder Fokussierung der Schallwelle), wirkt auch hier die primäre Bjerknes-Kraft. Blasen, deren Ruheradius kleiner als der Resonanzradius ist, würden dann zu Regionen mit hohem Schalldruck wandern. Bei sehr hohen Druckamplituden können auch kleinere Blasen ($R_0 < R_{res}$) von den Druckbäuchen wegbewegt werden. [15, 17, 18]

2.2.4 Physikalische Effekte durch Kavitation

Das Oszillieren und die Translation der Kavitationsblasen können turbulente Mikroströmungen verursachen. Die Strömungen werden aber schnell kleiner mit steigender Entfernung zur Blasenwand [9, 19]. Ein anderes Phänomen tritt beim heftigen Kollaps auf. Wenn die Geschwindigkeit der Blasenwand höher ist als die Schallgeschwindigkeit kommt es zur Emission von Stoßwellen. Diese sind wahrscheinlich verantwortlich für Kavitationserosionen auf festen Oberflächen [20].

Kollabiert eine Kavitationsblase an einer festen Wand beobachtet man einen asymmetrischen Kollaps und ein Flüssigkeitsjet durch die Blase wird ausgebildet. Das geschieht auf Grund der verlorenen Symmetrie in der Umgebung, was zu einem ungleichmäßigen Nachfließen der Flüssigkeit führt. Dieses sogenannte Jetting ist in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Zunächst fängt eine nahezu sphärische Kavitationsblase (1) in der Nähe einer harten Wand an zu kollabieren. Während des Kollapses verliert die Kavitationsblase ihre sphärische Symmetrie (2), weil die obere Blasenwand eine höhere Kollaps­geschwindigkeit (um die 35 m/s [21]) hat, was zu einer Jetbildung (3) durch die Blase hindurch in Richtung der harten Wand führt. LAUTERBORN und BOLLE [21] beobachteten dabei eine Geschwindigkeit des Jets von etwa 120 m/s. Durch den Jet wird der Rest der Blase zu einem Torus verwirbelt (nicht abgebildet), der im weiteren Verlauf Stoßwellen emittiert [9, 15, 22]. Ein Jetting kann ebenso beobachtet werden, wenn eine Stoßwelle auf eine Blase trifft [23, 24].

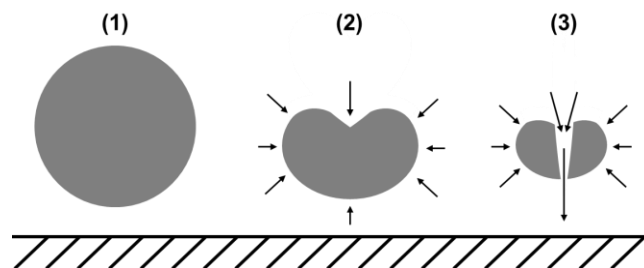


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer kollabierenden Kavitationsblase in der Nähe einer harten Wand.

2.2.5 Chemische Effekte durch Kavitation

Neben den physikalischen Effekten gibt es auch chemische Effekte. In jedem flüssigem Medium können durch Kavitation Radikale gebildet werden. Die Spezies der Radikale hängt von der verwendeten Flüssigkeit und dem gelösten Gas ab [25]. In wässrigen Lösungen sind die Kavitationsblasen mit Dampf und Gas gefüllt [26]. Die extrem hohen Temperaturen während des Blasenkollapses können zur Aufspaltung von Wasser und molekularem Sauerstoff führen. Man erhält sehr reaktive Wasserstoff-, Sauerstoff- und Hydroxyl-Radikale, die zu diversen Folgereaktionen führen können, welche in Abbildung 2.4 aufgelistet sind [27-30]. Diese reaktiven Spezies und die physikalischen Effekte haben Einfluss auf viele chemische Reaktionen. Diese sogenannte Sonochemie findet zum Beispiel Anwendung bei dem Abbau von organischen Molekülen in der Abwasserbehandlung [31], bei der Synthese von Polymeren [32] und Nanopartikeln [3], in der Katalyse [33] und bei Beschichtungen von Oberflächen (siehe Abschnitt 2.5).

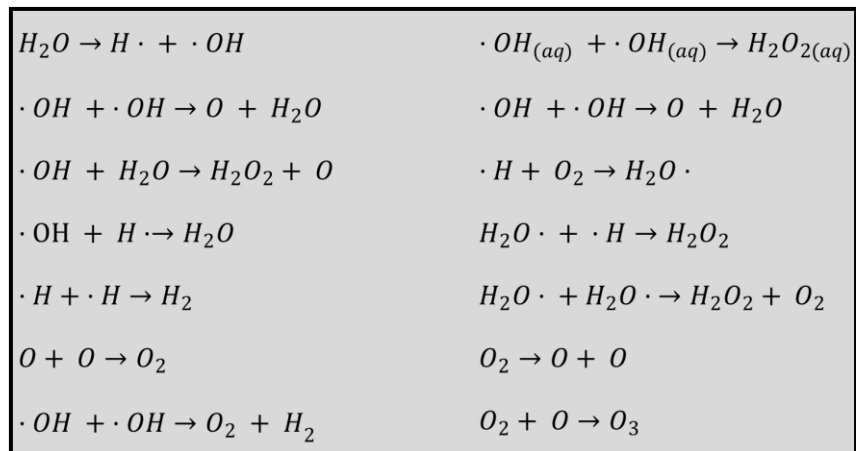


Abbildung 2.4. Mögliche Reaktionen und Folgereaktionen durch Kavitation in mit Luft gelösten wässrigen Medien [27-30].

2.3 Sono-Lumineszenz und Sono-Chemolumineszenz

2.3.1 Sono-Lumineszenz

Die Lichtemission durch Ultraschall wurde 1933 als erstes von MARINESCO und TRILLAT [34] erwähnt. Sie wollten die Entwicklung von Fotoplatten mittels Ultraschall beschleunigen.

nigen und beobachteten stattdessen eine Schwärzung der Platte, was durch die lumineszierende Aktivität verursacht wurde. Ein Jahr später entdeckten FRENZEL und SCHULTES [35] bei einem ähnlichen Experiment, dass die Fotoplatten nicht direkt durch die Ultraschallwellen geschwärzt wurden, sondern die Lichtemission von Kavitationsblasen ausging [7, 15]. Während des Blasenkollapses kommt es zur Lichtemission, die durch sehr hohen Druck und Temperatur hervorgerufen wird. Dieser Effekt wird Sono-Lumineszenz (SL) genannt, was man mit „Schalleuchten“ übersetzen kann [15, 36]. Hierbei kann man noch zwischen der Einzelblasen-SL („single-bubble sonoluminescence“, SBSL) und der Vielblasen-SL („multi-bubble sonoluminescence“, MBSL) unterscheiden.

Bei der SBSL betrachtet man eine Blase, die in einem Resonanzschallfeld eingefangen ist. Dabei wird die Frequenz und die Geometrie des Resonators so ausgewählt, dass ein Druckmaximum in der Mitte die Kavitationsblase festhält [37, 38]. Die verwendete Lösung muss möglichst gasfrei sein und der maximale Schalldruck knapp unter der Kavitationsschwelle liegen, um die Entstehung von weiteren Kavitationsblasen zu vermeiden. Eine spontane Entstehung von Kavitationsblasen ist unter diesen moderaten Bedingungen nicht möglich und es muss ein Anreiz zur Kavitationsbildung gegeben werden. Das kann z.B. durch das Einbringen einer kleinen Gasblase oder durch Erzeugen einer Kavitation mit einem kurzen Laserpuls initiiert werden. Das Gleichgewicht zwischen der Bjerknes-Kraft und der Auftriebskraft hält die Blase nahezu räumlich stationär, wobei sie radial oszilliert und kurze Lichtimpulse aussendet [39, 40]. Der Mechanismus der SBSL ist noch nicht lückenlos verstanden und ist ein viel-diskutiertes Thema [41-44]. Die gängigste Theorie ist das „hot-spot“-Modell, bei der von einer quasi-adiabatischen Kompression ausgegangen wird und so die Blase gleichmäßig erhitzt wird [45]. Die hohe Temperatur von bis zu 15000 K und der hohe Druck (4000 atm) [46] im Inneren der implodierenden Blase führen zu einem Plasma [43, 47], das einen sehr kurzen und intensive Lichtblitz (kann kürzer als 50 ps sein [48]) aussendet. Beim Plasma handelt es sich um ein ionisiertes Gas bzw. Dampf. Die freien Elektronen können im Plasma abgebremst werden, was zu der Bremsstrahlung führt. Außerdem kann es zu Rekombinationsprozessen kommen (das Elektron und ein Ion kombinieren sich wieder zu einem neutralen Atom), die auch zur Lichtemission führen können. HAMMER und

FROMMHOLD [49] entwickelten ein theoretisches Modell mit dem oben vorgestelltem Mechanismus, welches gut mit den experimentellen Spektren übereinstimmt [47].

Bei optimalen Bedingungen oszilliert eine stationäre Einzelblase über einen längeren Zeitraum sphärisch [50]. Die vielen Kavitationsblasen bei der MBSL beeinflussen sich dagegen gegenseitig, was zu einer Translationsbewegung der Blasen und einem unsymmetrischen Kollaps führt. Dadurch wird die Energie weniger fokussiert und die Temperatur beim Kollaps ist geringer als bei einer Einzelblase [51]. Bei der SBSL erhält man ein kontinuierliches Emissionsspektrum, das man mit einem schwarzen Strahler beschreiben kann [52]. Dagegen kann man im MBSL-Spektrum die OH^* -Bande bei 310 nm in wässriger Lösung sehen [53]. Bei Alkalimetallsalzen in wässriger Lösung beobachtet man zusätzlich die Emissionslinie des angeregten Alkalimetalls. Somit besteht das MBSL-Spektrum einer Alkalimetallsalz-Lösung aus einer kontinuierlichen Untergrundstrahlung (schwarzer Strahler), der charakteristischen Bande der OH^* -Radikale und der Emissionslinie des Alkalimetalls. Bei Natrium liegt diese bei ungefähr 589 nm und man kann eine deutlich rot-orange SL beobachten [54, 55]. Dafür ist ein leicht asymmetrischer Kollaps notwendig, so dass durch Jetting etwas Flüssigkeit in die Blase gelangt. Die Asymmetrie des Kollaps darf jedoch nicht zu stark sein, damit die Temperatur in der Blase ausreichend hoch ist, um Natrium anzuregen [56, 57]. Die Intensität der SL kann durch das Begasen mit Edelgasen (z.B. Argon und Krypton) erhöht werden. Die fehlenden Rotations- und Schwingungs-Freiheitsgrade der einatomigen Edelgase führen zu einer höheren Energieumwandlung des mechanischen Kollaps in thermische Energie und somit zu einer höheren Lichtemission [58].

CAIRÓS et al. [55] beobachteten, dass die Intensität der Na^* -Emissionslinie mit zunehmender Schallfrequenz sinkt. Die Symmetrie des Blasenkollapses nimmt mit zunehmender Schallfrequenz zu, was wahrscheinlich zu einem geringeren Eintrag von Natriumionen in das Blaseninnere zur Folge hat. Einen ähnlichen Effekt konnte DIDENKO et al. [51] bei der SBSL beobachten. Bei einer Einzelblase, die sich bewegt (Translation), konnten Emissionslinien von angeregten Molekülen im Spektrum nachgewiesen werden. Auch hier scheint der asymmetrische Kollaps einen starken Einfluss auf das SL-Spektrum zu haben. In dieser Arbeit wird im weiteren Verlauf der Einfluss von der Ul-

traschallfrequenz, der Strömung und der Blasendynamik auf die SL untersucht und diskutiert.

2.3.2 Sono-Chemolumineszenz

Die Sono-Chemolumineszenz (SCL) kann bei der Beschallung von wässriger basischer Luminol-Lösung beobachtet werden, wobei die Lichtemission im Allgemeinen höher ist als bei der SL [36]. Luminol ist eine Dicarbonylverbindung (Diazachinon), die in Wasser schwerlöslich ist. Es handelt sich bei der SCL um einen sekundären Prozess, da die Lichtemission keine direkte Folge des Blasenkollapses ist. Im Inneren der Blase werden OH^\bullet -Radikale erzeugt, die in die Flüssigkeit diffundieren und mit dem Luminol in basischer Lösung unter der typischen blauen Lichtemission reagiert. MCMURRAY und WILSON [59] schlugen den Reaktionsmechanismus in Abbildung 2.5 vor. Die schwache zweiwertige Säure ($\text{p}K_{\text{a}1} = 6,3$ [60], $\text{p}K_{\text{a}2} = 13,9$ [61]) wird in basischer Lösung ($\text{pH} = 11$ in dieser Arbeit) zum wasserlöslichen Monoanion deprotoniert. Die im Plasma entstandenen OH^\bullet -Radikale reagieren mit dem Monoanion zum Diazachinon-Radikal-Anion, welches zusammen mit O_2^\bullet -Radikalen das Hydroperoxid bilden. Dieses zerfällt im nächsten Schritt nach einer Deprotonierung unter Stickstoffabgabe zum 3-Aminophthalat-Anion im angeregten Triplett-Zustand, der durch einen verbotenen Übergang zum Singulett-Zustand übergeht. Das Molekül fällt dann unter der Emission eines Photons mit einer Wellenlänge von 430 nm in den Grundzustand zurück. Die Reaktion dauert maximal einige Millisekunden, wobei der Übergang vom Triplett- in den Singulett-Zustand der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt ist. Der Gesamtprozess der SCL müsste aber wesentlich länger sein, denn die OH^\bullet -Radikale müssen zunächst durch Diffusion in die flüssige Phase gelangen. Deshalb kann die SCL zeitversetzt und an einem anderen Ort als bei der SL auftreten [62]. Die räumliche Verteilung der SCL kann dennoch sehr gut mit der Kavitationsaktivität korreliert werden [36, 63, 64].

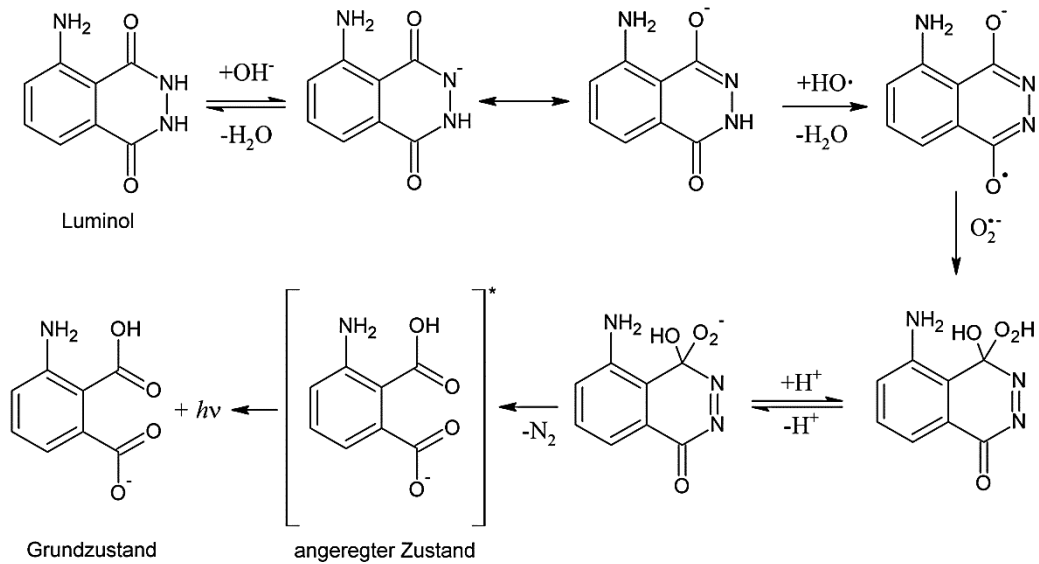


Abbildung 2.5: Schematischer Reaktionsverlauf bei der SCL nach [59].

2.3.3 Charakterisierung von Schallfeldern durch SL/SCL

Sowohl die SL- als auch die SCL-Verteilung können gut mit der Verteilung der Kavitationsaktivität korreliert werden und eignen sich somit zur Charakterisierung von Ultraschallreaktoren [36, 63, 64]. Zusätzlich sind beide Methoden relativ kostengünstig und auch in chemischen Laboratorien schnell durchzuführen. Es wird neben den transparenten Lösungen nur eine lichtempfindliche Kamera und dunkle Bedingungen benötigt. Eine essentielle Einschränkung gibt es aber bei dieser Methode. Es ist notwendig, einen optisch transparenten Reaktor zu verwenden, um die Verteilung der akustischen Kavitationsblasen aufnehmen zu können.

Es gibt viele Studien, die SL und SCL zur Charakterisierung von Ultraschallreaktoren verwendet haben [36, 65-71]. Diese wurden allerdings in Reaktoren durchgeführt, die für homogene chemische Reaktionen in Flüssigkeiten verwendet werden sollen. In dieser Arbeit werden hingegen heterogene Flüssig/Fest-Reaktionen betrachtet. Hierbei ist zusätzlich die Ermittlung der Kavitationsaktivitäts-Verteilung an der festen Oberfläche des Substrates notwendig, um den Einfluss von Ultraschall bzw. akustischer Kavitation auf die heterogene chemische Reaktion zu untersuchen. Es gibt nicht viele Untersuchungen, die sich mit dem Einfluss von festen Substraten auf die Verteilung des Schallfeldes

im Ultraschallreaktor beschäftigen [72, 73]. In der Studie von MICHAUD et al. [72] wurde die Transmission einer Ultraschallwelle durch eine Edelstahlplatte untersucht. Die SCL-Emission wurde in einer Luminol-Lösung durchgeführt und mit Hydrophonmessungen verglichen. In der Arbeit wurden die Ultraschallfrequenz (400 bis 2000 kHz), die Plattendicke, ihr Abstand und ihre Orientierung zum Transducer variiert, um eine hohe Transmission der Ultraschallwelle zu erhalten. Es zeigt sich eine erhebliche Veränderung der Transmission, aber die Verteilung der Kavitationsaktivität direkt an der Edelstahlplatte wurde nicht ausführlich untersucht. FERNANDES RIVAS et al. [73] untersuchten mittels SCL und SL die Kavitationsaktivität an einer festen Oberfläche bei einer Ultraschallfrequenz von 200 kHz. In der Studie wurden Silizium-Substrate mit verschiedenen Anordnungen von Mikrolöchern verwendet, die zu einer Erhöhung der SL- und SCL-Intensität führen.

Es besteht noch großer Forschungsbedarf, den Einfluss von festen Substraten in Reaktoren auf das Schallfeld bzw. die Kavitationsverteilung mittels SL und SCL zu untersuchen. Das ist auch Bestandteil dieser Arbeit und wird in Kapitel 5 diskutiert.

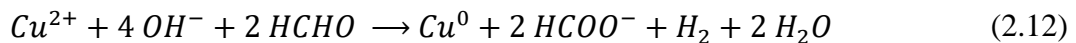
2.4 Verkupferung von nichtleitenden Materialien

2.4.1 Stromlose Kupferabscheidung

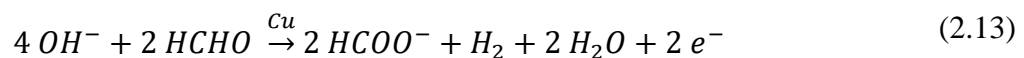
Die stromlose Metallabscheidung ist ein wichtiger Prozess in der Industrie. Sie kommt zum Beispiel in den Bereichen Automobil, Luft- und Raumfahrt, Photovoltaik, dekorative Beschichtungen und Elektronik zum Einsatz. In dieser Arbeit wird die stromlose Kupferabscheidung bei der Leiterplattenherstellung untersucht, wobei das verwendete Trägermaterial in der Regel ein Isolator ist. Es leitet keinen elektrischen Strom und kann somit nicht direkt durch elektrolytische Prozesse mit einem Metall beschichtet werden. Dafür muss zunächst eine leitende Kupferschicht stromlos aufgebracht werden.

Unter der stromlosen Kupferabscheidung versteht man die chemische Abscheidung von Kupfer, ohne dass von außen Strom angelegt wird. Dabei handelt es sich um eine autokatalytische bzw. außenstromlose Reaktion. Einen Vorteil gegenüber der elektrolytischen Kupferabscheidung ist, dass man nichtleitende Materialien nach geeigneter Aktivierung

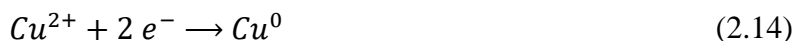
beschichten kann. Ein einfaches stromloses Kupferbad besteht aus Kupfer(II)-Salz, Reduktionsmittel, Alkali und Komplexbildner. Es kann zum Beispiel Natriumhydroxid als Alkali und Formaldehyd als Reduktionsmittel verwendet werden. Der Mechanismus der Kupferabscheidung wird im folgendem anhand von Formaldehyd als Reduktionsmittel dargestellt. Die Vorgänge, die bei der stromlosen Verkupferung auf einer Kupferoberfläche geschehen, sind sehr komplex und können formal zu einer Hauptreaktion zusammengefasst werden [74-76]:



Aus elektrochemischer Sicht kann man diese Reaktion in zwei Halbzellenreaktionen darstellen. Bei der anodischen Halbzellenreaktion wird Formaldehyd auf der Kupferoberfläche oxidiert:

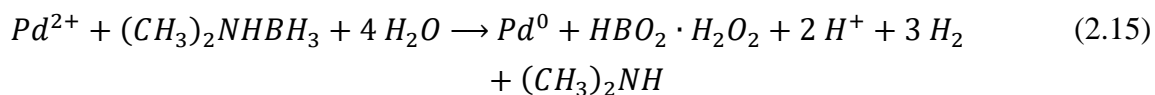


In der kathodischen Halbzellenreaktion wird Kupfer(II) zum metallischen Kupfer oxidiert:



Das gilt nur auf der Kupferoberfläche [75]. Um ein nichtleitendes Material zu verkupfern muss es zunächst aktiviert werden, indem man Edelmetallkeime als Katalysator auf der Polymeroberfläche für den Start der stromlosen Metallabscheidung aufbringt. Es muss ein Edelmetall sein, da andere Metalle sonst eine Oxidschicht bilden würden, die dann die Wanderung der Elektronen vom Reduktionsmittel zum Metallion blockieren würde. Bei der Aktivierung gibt es zwei gängige Verfahren, die in der Industrie verwendet werden. Dabei handelt es sich um das kolloidale und das ionogene Verfahren. Für das kolloidale Verfahren wird klassischer Weise eine saure Lösung mit Pd/Sn-Kolloiden verwendet. Um eine Agglomeration zu vermeiden, wird ZnCl_2 hinzugefügt, damit eine Zinn(II)-Schutzschicht um die Kolloide entsteht. Die Pd/Sn-Kolloide haften am eingetauchten Substrat und werden im nächsten Schritt durch ein sogenanntes Beschleunigerbad von der Zinn(II)-Schutzhülle befreit. [74, 77]

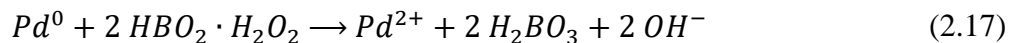
In dieser Arbeit wird das ionogene Verfahren verwendet, bei dem Palladium(II) als Aktivator benutzt wird. Das Palladium(II) ist mit organischen Liganden stabilisiert, die sich an der Polymeroberfläche verankern können, so dass der Komplex immobilisiert und anschließend Palladium(II) zum metallischen Palladium reduziert wird [74, 78]. Es sind auch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Palladium(II) und dem Substrat möglich. Das in dieser Arbeit verwendete Palladium-Reduktionsmittel ist DMAB (Dimethylaminboran). Dabei kommt es hauptsächlich zu drei Reaktionen. In der ersten Reaktion wird Palladium(II) durch DMAB reduziert:



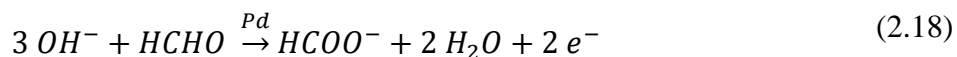
Dabei wird Wasserstoff freigesetzt, welches Palladium(II) reduzieren kann:



Bei der dritten Reaktion handelt es sich um eine Oxidation von Palladium(0) zu Palladium(II) durch $HBO_2 \cdot H_2O_2$:



Diese steht in Konkurrenz mit den ersten beiden Reaktionen. Alle drei Reaktionen treten gleichzeitig auf [79]. Man erhält nun Palladiumkeime an der Polymeroberfläche, die am Anfang als Katalysator der stromlosen Kupferabscheidung wirken. Der Start der Reaktion erfolgt auf der Palladiumoberfläche, im Gegensatz zur Kupferoberfläche, ohne Wasserstoffbildung (vergleiche mit der anodischen Halbzellenreaktion (2.13)) [80]:



2.4.2 Elektrolytische Kupferabscheidung

2.4.2.1 Elektrolyse in einer einfachen elektrochemischen Zelle

Für die elektrolytische (galvanische) Metallabscheidung benötigt man ein Substrat, das den elektrischen Strom leitet und als Kathode bei der Elektrolyse fungiert. Die Abschei-

derung erfolgt in einem Elektrolyten, in dem sich Metallionen befinden. Bei der Kupferabscheidung wird in der Regel Kupfersulfat verwendet. In Abbildung 2.6 ist ein einfaches Schema einer elektrochemischen Zelle gezeigt.

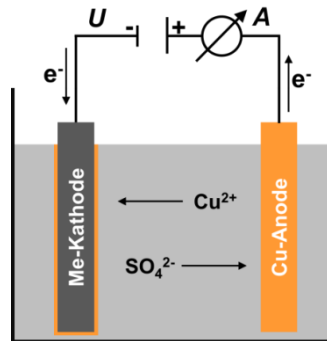


Abbildung 2.6: Schema einer einfachen elektrochemischen Zelle für die Kupferabscheidung an einer Metallkathode mit einer Kupferanode.

Bevor eine Spannung angelegt wird, stellt sich beim Eintauchen der Kupferanode in den Elektrolyten ein Gleichgewichtspotential zwischen den Metallionen im Elektrolyten und dem Metall auf der Substratoberfläche ein und man erhält folgende Reaktionsgleichung für die Gleichgewichtsreaktion:



Im Gleichgewicht sind beide Reaktionen gleich schnell, so dass kein elektrischer Strom fließt. Das Gleichgewichtspotential, auch Ruhepotential E_0 genannt, ist abhängig von der Kupfer(II)-Ionenaktivität $a_{\text{Cu(II)}}$ an der Elektrode und kann mit der Nernstschen Gleichung

$$E_0 = E^0 + \frac{R_G T}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu(II)}}}{a_{\text{Cu(0)}}} \quad (2.20)$$

berechnet werden, wobei R_G die Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T die Temperatur in K, n die Anzahl der übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante (96485 C mol^{-1}) und $a_{\text{Cu(0)}}$ die Aktivitäten der Kupferelektrode ist, welche bei reinem Kupfer $a_{\text{Cu}} = 1$ ist. Das Standardpotential E^0 , das sich auf die Wasserstoffelektrode bezieht, beträgt für das Cu/Cu(II)-Redoxpaar $+0,34 \text{ V}$ [9, 81-84]. Wird in der elektrochemischen Zelle (siehe

Abbildung 2.6) eine Spannung angelegt, kommt es zur Elektrolyse. Im elektrischen Feld wandern die Sulfat-Ionen zur Anode und Kupfer(II)-Ionen zur Kathode (stromlos verkupfertes Substrat) und werden dort zum metallischen Kupfer reduziert.



An der Kupferanode wird das metallische Kupfer zu Kupfer(II)-Ionen oxidiert, welche sich im Elektrolyten lösen.



In dieser Arbeit werden jedoch inerte Anoden verwendet, die sich nicht auflösen. An diesen Anoden wird unter der Abgabe von Elektronen Wasser gespalten und es entsteht Sauerstoff.



Unter der Berücksichtigung der Stöchiometrie können die Kathodenreaktion und die Anodenreaktion zu der Zellreaktion



zusammengefasst werden. Die Faradayschen Gesetze besagen, dass die abgeschiedene Stoffmenge vom Kupfer proportional zur übertragenen Ladungsmenge und die abgeschiedene Masse m des Kupfers proportional zur molaren Masse M bzw. umgekehrt proportional zur Wertigkeit des Metallions n (bei Kupfer $n = 2$) ist [82, 85]. Durch die Kombination beider Gesetze kann die Masse der abgeschiedenen Kupferschicht bei einer konstanten Stromstärke I für die Abscheidungszeit t ermittelt werden.

$$I = \frac{mnF}{Mt} \quad (2.25)$$

Neben der Abscheidung des Metalls kann es auch an der Kathode zur Bildung von Wasserstoff oder von Oxidschichten kommen. Dadurch wird nicht die gesamte Ladungsmenge Q für die Reduzierung der Kupfer(II)-Ionen verwendet. Ein Maß für die Umsetzung der Ionen zum Metall ist die kathodische Stromausbeute CE (cathodic efficiency),

die über das Verhältnis der experimentellen Masse der Kupferschicht $m_{\text{Cu,exp}}$ zur theoretisch maximalen Kupfermasse $m_{\text{Cu,th}}$ ermittelt werden kann.

$$CE = \frac{m_{\text{Cu,exp}}}{m_{\text{Cu,th}}} \quad (2.26)$$

2.4.2.2 Grenzschicht und Stofftransport

Wenn an einer Kathode Elektronen an die Kationen übertragen werden, dann verringert sich die Anzahl der Kationen an der Elektrodenoberfläche. Damit ist die Kathode gegenüber der Lösung positiv geladen. Die positive Ladung führt zu einer Anlagerung von Anionen an der Elektrode, so dass eine elektrische Doppelschicht, auch Helmholtz-Schicht genannt, entsteht. Das Potentialgefälle verläuft hierbei linear. Das Gouy-Chapmann-Modell berücksichtigt die thermische Bewegung der Ionen, was zu einer diffusen Doppelschicht und einem exponentiellen Anstieg des Potentials in der Lösung führt. Beide Modelle beschreiben jedoch nicht die wahre Struktur der elektrischen Doppelschicht. Beim Stern-Modell werden beide Modelle kombiniert, wobei die Ionen, wie im Helmholtz Modell, fest an der Elektrodenoberfläche anhaften. Außerhalb dieser Schicht verhält sich der Potentialverlauf ähnlich zum Gouy-Chapmann-Modell. [86]

Die Geschwindigkeit der Elektrolyse richtet sich nach der Geschwindigkeit mit der sich die Ionen an der Elektrode entladen werden. Die Stromdichte j ist dafür ein Maß und gibt den elektrischen Strom pro Flächeneinheit der Elektrode an. In der Galvanikindustrie wird als gängige Einheit ASD (Ampere per square decimeter (A dm^{-2})) verwendet. In der Grenzschicht der Elektrode kommt es durch die Abscheidung zu einer Verringerung der Metallionenkonzentration. Dadurch kommt es zur Ausbildung eines Konzentrationsgefälles dc / dx , wobei die Konzentration in der Lösung c in einem Abstand von δ (Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht) zur Elektrode (c_E) bis zur Helmholtz-Schicht linear abnimmt.

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_E - c}{\delta} \quad (2.27)$$

Das ist die Triebkraft der Diffusion, die mit den Fickschen Gesetzen beschrieben werden kann. Das erste Ficksche Gesetz besagt, dass der Teilchenfluss J proportional zum Konzentrationsgradienten dc / dx ist.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.28)$$

Dabei ist D der Diffusionskoeffizient. Somit kann der Teilchenfluss zur Elektrode mit

$$J = D \frac{c - c_E}{\delta} \quad (2.29)$$

beschrieben werden. Unter Einbeziehung der Ladung pro Mol (nF) erhält man die Stromdichte zur Elektrode.

$$j = zFJ = nFD \frac{c - c_E}{\delta} \quad (2.30)$$

Die Diffusion ist laut dem ersten Fickschen Gesetz am größten, wenn der Konzentrationsgradient am steilsten und somit die Konzentration an der Helmholtz-Schicht $c_E = 0$ ist. Das wäre zu beobachten, wenn alle Ionen, die durch die Helmholtz-Schicht gelangen, sofort an der Elektrodenoberfläche entladen werden. In diesem Fall wäre das die höchstmögliche Stromdichte, die als Grenzstromdichte j_{Grenz} bezeichnet wird. [81, 86]

$$j_{\text{Grenz}} = \frac{nFDc}{\delta} \quad (2.31)$$

Die Grenzstromdichte lässt sich durch die Verkleinerung der Nernstschen Diffusionsschicht erhöhen. Das kann man durch Konvektion erreichen, indem die Lösung zum Beispiel gerührt wird. In dieser Arbeit wird untersucht, ob sich die Diffusionsschicht durch die Anwendung von Ultraschall verringert und so die Abscheidegeschwindigkeit durch eine höhere Grenzstromdichte erhöht werden kann.

2.4.2.3 Elektrochemische Untersuchungen

Für die Untersuchung der elektrochemischen Prozesse wird die Stromdichte-Spannungskurve mit der Dreielektrode-technik aufgenommen. An der Arbeitselektrode findet die Reaktion statt und die Gegenelektrode hält das Potential konstant. Gemessen wird das

Potential der Arbeitselektrode gegen das Potential der Gegenelektrode. Zum Leiten des Stroms wird zusätzlich eine Referenzelektrode mit konstantem Potential verwendet. Das Potential wird mit dem Potentiostaten so reguliert, dass der ohmsche Widerstand minimiert wird. Bei der linearen Voltametrie wird die Spannung durch den Potentiostaten von dem Startpotential zum Endpotential in kleinen Schritten verändert. Dabei wird die Stromdichte gemessen. Für die zyklische Voltametrie wird zusätzlich das Potential zum Anfangswert zurückgeführt. Ein Beispiel für ein Cyclovoltammogramm in einer schwefelsauren Kupfersulfatlösung ist in Abbildung 7.8 dargestellt. [82, 86]

Der Diffusionskoeffizient der Ionen kann mit der Chronoamperometrie ermittelt werden. Zu Beginn der Messung wird ein Potential verwendet, an dem keine Reaktion stattfindet. Dieses Potential kann man mit der linearen oder zyklischen Voltametrie ermitteln. Dann wird das Potential sprunghaft verändert und im Fall von Kupfer(II) beginnt die Reduktion und man kann eine hohe Stromdichte feststellen, die im zeitlichen Verlauf durch die Verarmung von Kupfer(II)-Ionen an der Elektrodenoberfläche diffusionsbedingt niedriger wird. Der zeitliche Verlauf der Stromstärke wird von der Cottrel-Gleichung beschrieben. [83]

$$I = nFA \sqrt{\frac{D}{\pi t}} c \quad (2.32)$$

2.4.2.4 Kupferelektrolyt

Ein typischer Elektrolyt für die Kupferabscheidung ist der schwefelsaure Kupfer(II)-elektrolyt. Dabei handelt es sich um eine wässrige Lösung, die Kupfer(II)-sulfat, Schwefelsäure und Chlorid in kleiner Menge (30-150 mg/l) enthält. Die kommerziell erhältlichen Elektrolyten enthalten darüber hinaus viele andere Zusätze, welche unter anderem die Leitfähigkeit, Härte, Korrosionsbeständigkeit und Eigenspannung der abgeschiedenen Kupferschicht verändern. Auch kann der Abscheidungsprozess (Stabilität, Einebnung, Metallverteilung) mittels Zusätzen beeinflusst werden. Um eine glänzende Kupferschicht zu erhalten, wird dem Elektrolyten ein Glanzbildner zugesetzt. Dabei wird in Glanzbildnern und Glanzzusätze unterschieden. Durch die Glanzbildner werden kleinere

Kupferkristalle abgeschieden, was zu einer höheren Reflexion führt. Dazu werden organische Moleküle verwendet, die Schwefel mit einer Oxidationszahl 4 oder 6 enthalten. Das können zum Beispiel Sulfonimide, Suldonamide, Benzolsulfonsäure und Naphthalinsulfonsäure sein. Die Glanzzusätze (zum Beispiel Thioharnstoff und Thiocarbamat) führen zu hochglänzenden Kupferschichten, die jedoch ohne Glanzbildner sehr spröde sind. Ein wichtiger anderer Zusatz ist der Einebner. Darin enthalten sind mehrere Additive, die unter anderem die Abscheidung in den Profilhöhen hemmt. Größtenteils werden dafür organische Ammoniumverbindungen verwendet, die durch elektrostatische Wechselwirkungen an den Profilhöhen adsorbieren, wo lokal die höchste Stromdichte vorhanden ist. Das sorgt für glatte und ebene Schichten.

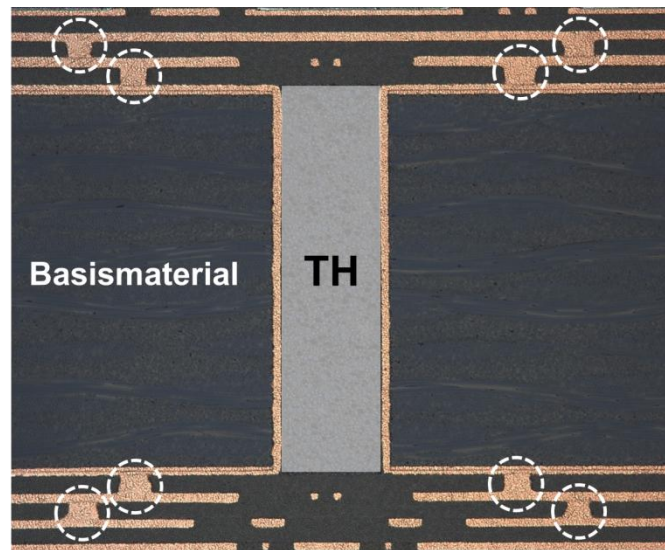


Abbildung 2.7: Lichtmikroskop-Aufnahme vom Querschliff einer mehrschichtigen Leiterplatte. In der Mitte befindet sich ein TH und die BMVs sind mit weißen Kreisen markiert.

Bei der Herstellung von mehrschichtigen Leiterplatten (dargestellt im Querschnitt in Abbildung 2.7) müssen verschiedene leitende Schichten miteinander verbunden werden. Das kann man mit Durchgangslöchern (through holes (THs)) und Sacklöchern (blind micro-vias (BMVs)) realisieren. Die THs werden durch das Basismaterial mechanisch und die kleineren BMVs mit einem Laser gebohrt. Die Löcher werden entweder komplett mit Kupfer gefüllt oder gleichmäßig beschichtet. In Abbildung 2.8 ist dies anhand von einem BMV schematisch dargestellt. Das Füllverhalten wird über die Zugabe verschiedener Additive gesteuert. Das Grundprinzip ist dabei, dass die Abscheidung außer-

halb der Löcher gehemmt und in den Löchern beschleunigt wird. Dieses Prinzip basiert auf die konvektionsabhängige Adsorption von Chloridionen auf der Kupferoberfläche. Eine hohe Strömung, wie sie außerhalb der Löcher erzeugt wird, fördert die Adsorption von Chloridionen. In den Löchern ist hingegen die Strömung geringer und weniger Chloridionen werden adsorbiert. Die Hemmung der Elektrolyse an der Kupferoberfläche erfolgt verstärkt in Bereichen mit hoher Bedeckung von Chloridionen durch die Bildung einer komplexen Schicht aus Chloridionen, Kupfer(I)-Ionen, Einebner und langkettigen Polymeren, wie zum Beispiel Polyethylenglycol (PEG). Ist die Hemmung sehr stark, dann kommt es zu einer kompletten Füllung und Einebnung des Loches. Bei schwächerer Hemmung kann eine gleichmäßig dicke Kupferschicht auch im Loch abge-schieden werden. [81, 87, 88]

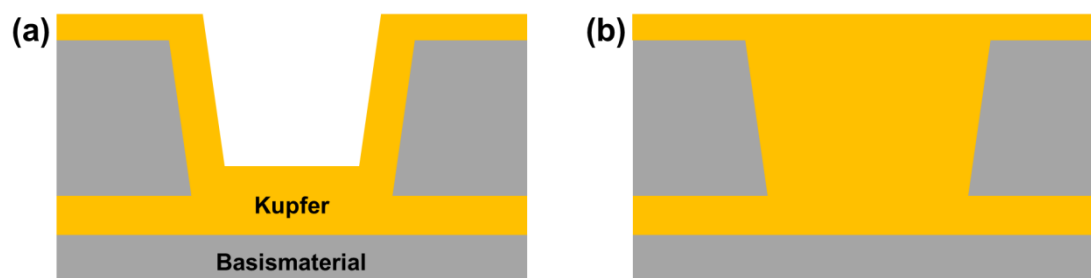


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Querschnitts eines BMV, das (a) mit Kupfer gleichmäßig beschichtet und (b) komplett gefüllt ist

2.5 Anwendung von Ultraschall bei der Metallabscheidung

2.5.1 Stromlose Metallabscheidung

In der Literatur finden sich viele Studien über den Einfluss von Ultraschall auf die drei Schritte im stromlosen Metallisierungsprozess. Dabei handelt es sich neben der eigentlich stromlosen Metallabscheidung um die Vorbehandlung und die Aktivierung des Substrates. In der Studie von YANG et al. [89] wird zum Beispiel der Einfluss von niederfrequentem Ultraschall (40 kHz) auf die Vorbehandlung von ABS-Substraten untersucht. Durch die Beschallung verringert sich überraschender Weise die Rauigkeit der ABS-Oberfläche in einer schwefelsauren kolloidalen MnO_2 -Beizlösung. Jedoch wurde das Substrat deutlich homogener aufgeraut und es konnten mehr polare funktionelle Grup-

pen auf der Oberfläche detektiert werden. Dadurch konnte eine höhere Haftung der stromlos abgeschiedenen Kupferschicht trotz geringerer Rauigkeit erreicht werden.

Der Ultraschalleinfluss auf die Aktivierung wurde in der Literatur hauptsächlich mit einer Pd/Sn-Kolloidlösung untersucht. TOUYERAS et al. [90] beobachteten eine Erhöhung der Kupferabscheidungsrate, nachdem eine Epoxidharzplatte bei 580 kHz aktiviert wurde. Als Ursache für diesen Effekt wurde eine Reinigung der anhaftenden Palladiumkeime durch oberflächennahe Kavitationsblasen und die Erhöhung der Palladiumkonzentration auf der Oberfläche diskutiert. Eine Erhöhung der Abscheidungsrate konnten auch LEE et al. [91] für die stromlose Versilberung bei einer niedrigeren Frequenz von 40 kHz beobachten. Es zeigte sich auch hier, dass eine homogenere Beschichtung, insbesondere in kleinen Löchern, durch die Beschallung möglich ist. Die Autoren führen dies auf eine homogenere Verteilung der Palladiumkeime zurück, die durch den Ultraschalleinfluss wesentlich kleiner waren.

Viele Autoren konnten positive Effekte bei der Verwendung von Ultraschall während der stromlosen Metallisierung beobachten. Besonders hervorzuheben ist die Beschleunigung der Abscheidungsrate für Kupfer [90, 92-97] und Nickel [98-100]. PRUŠINSKAS et al. [92] konnten auf einer kupferbeschichteten Palladiumelektrode eine bis zu fünffach höhere Abscheiderate für die stromlose Kupferabscheidung bei 130 kHz erreichen. TOUYERAS et al. [90, 93, 94] erhielten neben einer schnelleren Abscheidung eine höhere Haftung der stromlos abgeschiedenen Kupferschicht auf einem Epoxidharz-Substrat und eine Verringerung der Eigenspannung in der Metallschicht bei hohen Frequenzen (300 - 800 kHz). Es zeigte sich, dass eine niedrige Ultraschalleistung von 5 W für die ersten 5 min während des einstündigen Abscheidungsprozesses (die restlichen 55 min erfolgten ohne Beschallung) zur schnellsten Abscheidung führt. Hier scheint Ultraschall einen großen Einfluss auf den Initiierungsprozess zu haben und Zinn vom kolloidalen Katalysator zu entfernen, sowie die Reduzierung von Palladium(II) zum katalytisch aktiven Palladium(0) zu verstärken [101]. Gegensätzlich dazu stehen die Beobachtungen von COBLEY et al. [96, 97], bei der Ultraschall mit niedriger Frequenz (40 kHz) für die Studien verwendet wurden. Die höchste Abscheidegeschwindigkeit erreichten die Autoren bei einem verzögerten Einschalten des Ultraschalls nach 7 min. Sie konnten zeigen, dass

die Pd/Sn-Konzentration an der Substratoberfläche im Schallfeld verringert wird. Dazu wurde das aktivierte Substrat in einem simulierten stromlosen Kupferbad, in dem kein Reduktionsmittel hinzugefügt worden war, beschallt und die Palladiumkonzentration mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie ermittelt. Auch in der Studie von ABYANEH et al. [98] zeigte sich, dass eine Verzögerung von 30 s die Nickelabscheidung am stärksten durch niederfrequenten Ultraschall (35 kHz) beschleunigen kann. Es konnte eine höhere Ordnung im Nickelgefüge beobachtet werden, welches ohne Beschallung eher amorph erschien. Auch konnte eine höhere Härte durch die Beschallung erreicht werden. Das Kupfergefüge wurde bei der ultraschallunterstützten stromlosen Kupferabscheidung dagegen eher verfeinert [102]. In dieser Arbeit wurde jedoch bei der Aktivierung ein ionogener Pd-Katalysator verwendet. Für den Einfluss von Ultraschall auf die Abscheidung wurde für diesen Aktivator keine Veröffentlichung gefunden.

Trotz intensiver Erforschung der ultraschallunterstützten stromlosen Metallabscheidung, wird Ultraschall bei dem industriell genutzten Abscheidungsprozess kaum verwendet. Für den Dauerbetrieb sieht man noch Probleme in der Badstabilität und möglich Erosionseffekte durch die oberflächennahen Kavitationsblasen. Eine schnellere Abscheidegeschwindigkeit, geringeren Energieverbrauch und eine gezielte Veränderung des Metallgefüges zeigen aber die großen Vorteile der ultraschallunterstützten stromlosen Metallabscheidung [101].

2.5.2 Elektrolytische Kupferabscheidung

Der Einfluss von Ultraschall auf die elektrolytische Metallabscheidung wird schon seit den 50er Jahren untersucht [103]. Es wurden viele Effekte durch die Anwendung von Ultraschall festgestellt [9]. Die Ursache für die beobachteten Effekte ist wahrscheinlich der Kollaps von oberflächennahen Kavitationsblasen, der zu Mikroströmungen und Jetting an der Elektrodenoberfläche führt. Dadurch wird die Diffusionsschicht verkleinert und die Grenzstromdichte erhöht. Im Folgenden wird ein Überblick über die ultraschallunterstützte Kupferabscheidung gegeben. Bei vielen Studien zeigte sich eine deutliche Erhöhung der Grenzstromdichte [104-108], was eine schnellere Kupferabscheidung ermöglicht. COLEMAN et al. [109] konnten sogar einen 10fach höheren Wert errei-

chen. Auch die Effektivität der Reduktion von Kupfer(II) lässt sich mit Ultraschall steigern, was aus der höheren kathodischen Stromausbeute hervorgeht [104, 105, 110, 111]. Mit Ultraschall ist es möglich, die Eigenschaften wie Härte, Kompaktheit und Haftung der Kupferschicht zu verändern [110]. So konnte HONG et al. [112] gezielt eine poröse Kupferschicht abscheiden oder MALLIK et al. [113] die Rauheit der Kupferoberfläche verringern und die Reinheit der Metallschicht erhöhen [114]. Die Eigenspannung der Kupferschicht, auch bekannt als interner Stress, lässt sich im Ultraschallfeld ohne Elektrolytzusätze senken [112, 115]. Allerdings hat sich die Anwendung von Ultraschall während der galvanischen Metallabscheidung in der industriellen Produktion noch nicht etablieren können. Neben den positiven Eigenschaften, die oben genannt wurden, kann man auch ultraschallbedingte Erosion der Metallschicht beobachten [116]. Des Weiteren zeigt sich eine ungleichmäßige Verteilung dieser Effekte über das Substrat. TOUYERAS et al. [93] konnten zum Beispiel zeigen, dass sich die Härte der Kupferschicht periodisch mit der halben Wellenlänge des Ultraschalls verändert, was durch die stehende Welle im Reaktor verursacht wurde. Ziel dieser Arbeit soll es sein, Erosionsschäden zu vermeiden und eine gleichmäßige Kupferschicht bei hohen Stromdichten abzuscheiden.

3 Materialien und Methoden

3.1 Ultraschallequipment und Ultraschallreaktoren

3.1.1 Ultraschallreaktoren mit wechselbarem Transducer

In Abbildung 3.1a ist der schematische Versuchsaufbau für die stromlose Kupferabscheidung dargestellt. Es wurden zwei verschiedene Reaktoren aus Quarzglas verwendet. Für die stromlose Kupferabscheidung wird ein quaderförmiger 300 ml-Quarzglasreaktor ($60 \times 55 \times 120 \text{ mm}^3$) mit einer Schutzplatte (siehe Abbildung 3.1a) verwendet. Der Ultraschallreaktor hat zwei gegenüberliegende Kühltaschen. Bei der stromlosen Kupferabscheidung ist es notwendig die Oberfläche des Hochfrequenz-Transducers (E/805/T/M, Meinhardt, Deutschland) räumlich vom Elektrolyten zu trennen, da es ansonsten zu einer katalytischen Reaktion kommt. Die Transduceroberfläche enthält offenbar Edelmetalle in der Legierung, welche die stromlose Kupferabscheidung katalysieren und somit eine Kupferschicht auf dem Transducer abgeschieden würde. Um das ungewollte Abscheiden des Kupfers zu vermeiden, ist eine Schutzplatte in einem Abstand von 50 mm zur Transduceroberfläche installiert. Die Platte besteht aus Quarzglas und ist 2,5 mm dick. Die Kühltaschen und der Zwischenraum (Transducer-Schutzplatte) sind mit einer Temperierflüssigkeit, einem Spezial-Silikonöl (Kryo 20, Lauda, Deutschland) gefüllt und mit einem Thermostaten (Proline P5 Master, Lauda, Deutschland) verbunden. Die Temperierflüssigkeit fungiert zwischen dem Transducer und der Schutzplatte auch als Kontaktmedium, so dass die Schallwellen in dem Reaktor gelangen können.

Die Flüssigkeitstemperatur im Reaktor wird mit einem Thermometer (Pt 100-94, Lauda, Deutschland) gemessen, das an den Thermostaten angeschlossen ist. Somit kann die Temperatur in der Flüssigkeit auf dem am Thermostaten eingestellten Wert konstant gehalten werden. An der unteren Öffnung des Reaktors können verschiedene Ultraschalltransducer mit einer Klemme fixiert werden. Der Multifrequenz-Transducer für hohe Frequenzen (580, 860 und 1142 kHz) wird mit einem Funktionsgenerator (HM8030-6, HAMEG, Deutschland) und einem Hochfrequenzverstärker (M11-010, Meinhardt, Deutschland) betrieben.

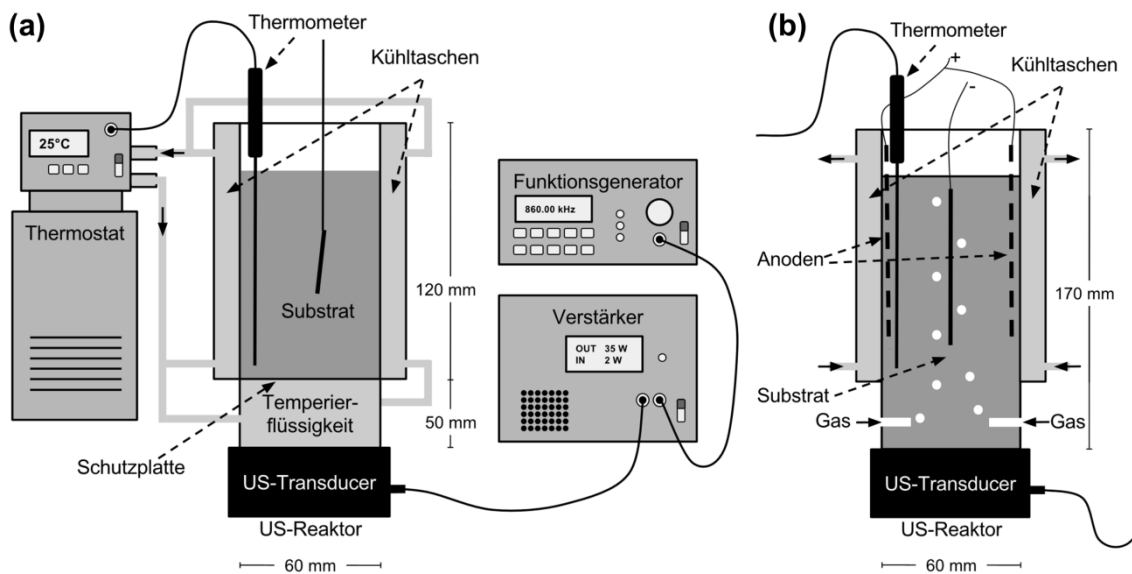


Abbildung 3.1: Versuchsaufbau für die (a) stromlose (mit Schutzplatte) und (b) elektrolytische Kupferabscheidung (ohne Schutzplatte).

Bei der elektrolytischen Kupferabscheidung wird keine Schutzplatte benötigt, da die Transduceroberfläche während des Prozesses unverändert bleibt und eine höhere Ultraschalleistung benötigt wird. Im Kapitel 4 wird gezeigt, dass sich die effektive Ultraschalleistung mit der Schutzplatte verringert. Es wurde ein quaderförmiger 450 ml-Quarzglasreaktor (siehe Abbildung 3.1b) verwendet. Der obere Quader hat Dimensionen von $60 \times 60 \times 120 \text{ mm}^3$ und der untere Teil ist ein Zylinder mit einer Höhe von 50 mm und einem Durchmesser von 60 mm. Das Substrat wird in der Mitte zwischen zwei inerten Anodengittern ($30 \times 100 \text{ mm}^2$) platziert, die mit einer Membran umhüllt sind. Die Anoden werden 70 mm tief in dem Elektrolyten eingetaucht und der Abstand zwischen den Anodengittern beträgt ungefähr 5,5 cm. Die Anodengitter bestehen aus Titan, das

mit einem Iridiumoxid/Tantaloxid-Gemisch beschichtet ist. Das Substrat und die Anoden sind mit einem Labornetzgerät (VSP 2410, Voltcraft, Deutschland) kontaktiert, so dass ein Gleichstrom angelegt werden kann. Unterhalb des Substrates gibt es die Möglichkeit, Gas über zwei gegenüberliegende Eingänge einzublasen. Die Ultraschallerzeugung für hohe Frequenzen erfolgt analog zum Aufbau der stromlosen Kupferabscheidung. Für eine niedrige Ultraschallfrequenz wird der 40 kHz-Transducer (Meinhardt, Deutschland) mit einem Ultraschallgenerator (SONOREX TG 50-S, BANDELIN, Deutschland) betrieben, der fünf feste Leistungsstufen hat (20, 40, 60, 80 und 100 %).

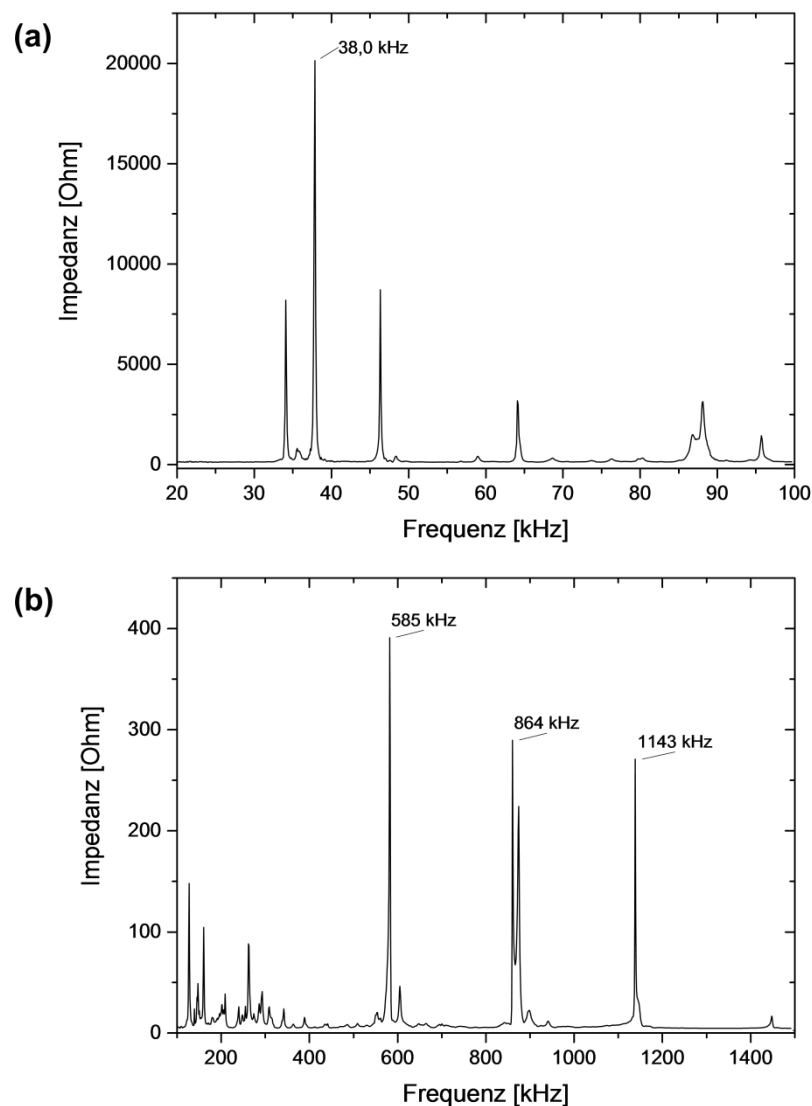


Abbildung 3.2: Impedanzspektren vom (a) 40 kHz- und (b) Hochfrequenz-Transducer.

Die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen und die SL/SCL-Versuche wurden mit anderem Equipment und Lösungen durchgeführt: Thermostat (Eco Silver, RE415S, Lauda, Deutschland), Temperierflüssigkeit (wässrige Na₂CO₃-Lösung (0,1 g/l, 99,5 %, Sigma-Aldrich, USA), Funktionsgenerator (33120A, HP Inc., USA) und Verstärker (1140LA, Electronics & Innovation, USA). Bei diesem Verstärker kann man die Eingangsleistung und die reflektierte Leistung ablesen. Die Differenz liefert die effektive elektrische Leistung. Der 40 kHz-Transducer kann mit einer hausintern gebauten Impedanzanpassungsbox auch mit dem Verstärker und dem Funktionsgenerator verwendet werden. Das Impedanzspektrum in Abbildung 3.2a, was mit dem Impedanzanalysator (16777k, SinePhase, Österreich) aufgenommen wurde, zeigt die höchste Impedanz bei 38,0 kHz. Während des Betriebs zeigte sich jedoch, dass die höchste elektrische Leistung bei 38,5 kHz erzielt werden konnte. Für den Hochfrequenz-Transducer (Abbildung 3.2b) liegen die intensivsten Peaks bei 585, 864 und 1143 kHz. Da die Angaben des Herstellers (580, 860 und 1142 kHz) damit gut übereinstimmen, wurden diese auch für den Betrieb verwendet.

Es besteht die Möglichkeit bei beiden Funktionsgenerator/Verstärker-Systemen einen Taktgenerator (UTG 100, ELV, Deutschland) anzuschließen. Damit können die Reaktoren in definierten Pulsen beschallt werden.

3.1.2 Ultraschallbad

Das verwendete Ultraschallbad Elmasonic P30H (Elma Schmidbauer, Deutschland) kann bei den Ultraschallfrequenzen 37 und 80 kHz betrieben werden. Die maximale effektive Ultraschallleistung bei 37 kHz und 80 kHz beträgt 120 W und 100 W. Das Ultraschallbad hat ein Innenmaß von 24 × 13,7 cm² und wurde mit 2 l deionisiertem Wasser befüllt. Es lassen sich zusätzlich zum normalen Betrieb die Betriebsarten „sweep“, „pulse“ und „degas“ aktivieren. Die „sweep“-Funktion sorgt durch eine stetige Frequenzverschiebung für eine gleichmäßigere Schalldruckverteilung im Ultraschallbad und bei der „pulse“-Funktion wird die Amplitude rhythmisch verändert.

Um den Ultraschalleinfluss auf die elektrolytische Kupferabscheidung zu untersuchen, wird die Hull-Zelle in dem Ultraschallbad positioniert. Die Verteilung des Schalldrucks

und die optimale Position der Hull-Zelle wird in Kapitel 4 diskutiert. HULL [117] hat 1939 ein Verfahren zur experimentellen Bestimmung (Hull-Zelle) der Deckfähigkeit für galvanische Elektrolyte entwickelt. Die Deckfähigkeit ist die Fähigkeit eines Elektrolyten, ein Substrat vollständig und in allen Vertiefungen, wo die Stromdichte in der Regel geringer ist, mit dem Metall zu bedecken. Sie ist abhängig von der Stromdichte, wobei eine hohe Stromdichte auch zu einer besseren Deckfähigkeit führt. Bei der Hull-Zelle ist die Kathode (das Kathodenblech) schräg zur Anode angebracht, wie es in Abbildung 3.3 im Grundriss dargestellt ist. Die Neigung sorgt für einen Stromdichtegradienten auf dem Kathodenblech ($10 \times 7 \text{ cm}^2$), weil mit zunehmendem Abstand zur Anode der elektrische Widerstand (Widerstand des Elektrolytvolumens) erhöht wird. Der große Vorteil dieser Methode ist, dass man mit nur einem Experiment das Abscheidungsverhalten bei verschiedenen Stromdichten untersuchen kann. Die Hull-Zelle hat standardisierte Maße. Die Füllhöhe beträgt bei standardmäßigen 250 ml-Füllvolumen 4,7 cm. Die Hull-Zelle ist 6,4 cm breit und hat eine minimale Länge von 4,8 cm und eine maximale Länge von 12,7 cm. [81]

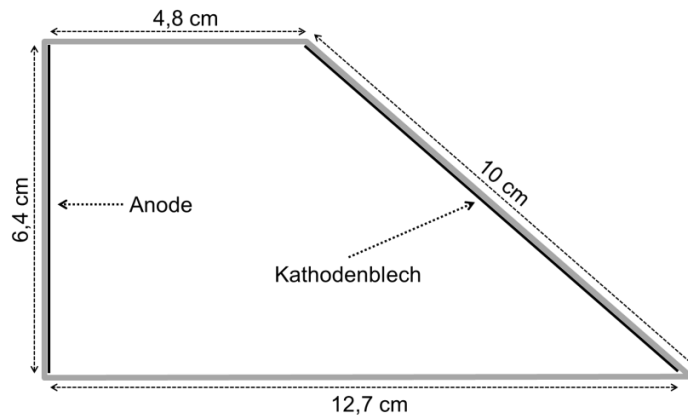


Abbildung 3.3: Grundriss einer Hull-Zelle zur experimentellen Bestimmung der Deckfähigkeit.

Die Stromdichte j (in ASD) auf dem Blech kann mit folgender Gleichung im Bereich von 0,6 bis 8,3 cm berechnet werden:

$$j = I \cdot (5,1 - 5,4 \log x) \quad (3.1)$$

I (in A) ist der angelegte Strom und x ist der Abstand in cm von der Kante, die der Anode am nächsten liegt [81]. Die Stromdichte ist in Abbildung 3.4 für 5 A gegen die Position auf dem Kathodenblech aufgetragen. Für die Versuche wurde eine inerte Anode (wie im vorangegangenen Abschnitt), die mit einer Membran umgeben ist, verwendet. Die Gleichspannung wurde mit dem Labornetzgerät (VSP 2410, Voltcraft, Deutschland) erzeugt.

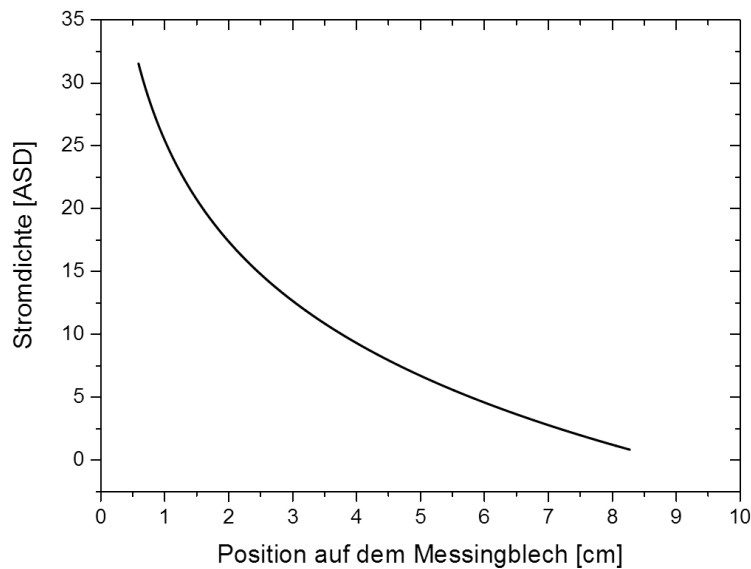


Abbildung 3.4: Verteilung der Stromdichte über das Hull-Zellenblech bei 5 A.

3.2 Kupferabscheidungsprozesse

In dieser Arbeit wurden sowohl für die Vorbehandlungen der Substrate als auch für die stromlose und elektrolytische Kupferabscheidung Produkte der Firma Atotech (Atotech GmbH, Deutschland) verwendet. Die Inhaltsstoffe und deren Konzentrationen in den Wirkbädern unterliegen dem Betriebsgeheimnis und können in dieser Arbeit nicht im Detail besprochen werden.

3.2.1 Stromlose Kupferabscheidung

3.2.1.1 Substrate

Die Versuche zur stromlosen Kupferabscheidung wurden mit drei verschiedenen Substraten durchgeführt, bei denen es sich um gängige Trägermaterialien in der Galvanisie-

rungsindustrie handelt: Acrylnitril-Butadien-Styrol-Coupons (Metak GmbH, Deutschland), FR-4-Platten (AT&S, Österreich) und Polyimidfolie (Kapton[®] HN, DuPont[™], USA). Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) ist ein Polymer, das aus drei Monomeren zusammengesetzt ist: Styrol, Acrylnitril und 1,3-Butadien. Die Strukturformel des Polymerisationsprodukts ist in Abbildung 3.5a dargestellt. Die runden ABS-Coupons haben einen Durchmesser von 30 mm und sind 1,3 mm dick. Bei den FR-4-Platten (flame retardant class 4) handelt es sich um einen Verbundstoff aus Glasfasergewebe und Epoxidharz, in dem zusätzlich Flammschutzmittel enthalten ist. Die Platten haben eine Dicke von 1 mm und wurden auf eine Größe von $30 \times 30 \text{ mm}^2$ zugeschnitten. Die flexible Polyimidfolie Kapton[®] HN (siehe Strukturformel in Abbildung 3.5b) besteht aus alternierenden PMDA- (Pyromellitsäuredianhydrid) und ODA-Einheiten (4,4'-Oxydianilin) [118]. Die Polyimidfolie wird zur Herstellung von flexiblen Leiterplatten und flexiblen Verbindungen in elektronischen Geräten verwendet. Die Folie ist sehr dünn ($25 \mu\text{m}$) und lädt sich schnell elektrostatisch auf. Das Polyimid (PI) würde sich in den Lösungen verkleben und somit nicht vollständig umspült werden. Das hätte eine inhomogene Oberflächenbehandlung zur Folge. Deshalb wurde die Polyimidfolie auf $30 \times 30 \text{ mm}^2$ zugeschnitten und mit doppelseitigem Polyimidklebeband (P223 AMB, Nitto Denko, Japan) auf einer FR-4-Platte ($30 \times 30 \text{ mm}^2$) fixiert [76].

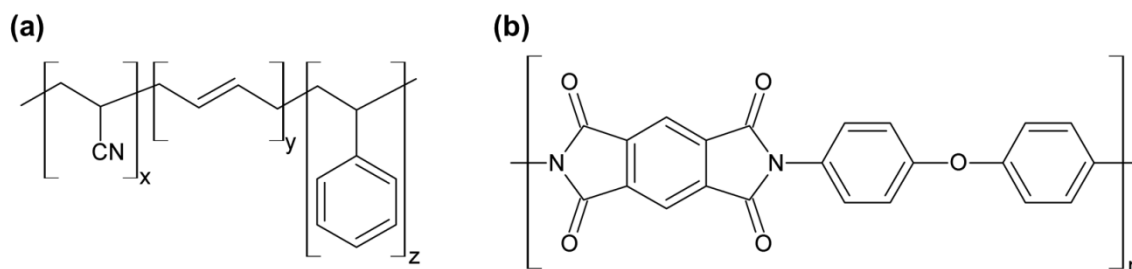


Abbildung 3.5: Strukturformel von (a) ABS und (b) dem Polyimid Kapton[®] HN.

3.2.1.2 Vorbehandlung, Aktivierungs- und Abscheidungsprozess

Den ganzen Prozess, der für die stromlose Kupferabscheidung notwendig ist, kann man in drei Schritten zusammenfassen. Als erstes werden die Substrate vorbehandelt, um mögliche Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen und die Rauheit zu erhöhen. Dann folgt die Aktivierung des Substrates, wobei kleine Palladiumkeime auf der

Oberfläche aufgebracht werden und zuletzt wird eine dünne Kupferschicht (bis zu $1,2\ \mu\text{m}$) stromlos abgeschieden.

ABS hat eine relativ glatte Oberfläche mit niedriger Rauheit ($R_q = (89 \pm 14)\ \text{nm}$). Um den Abscheidungsprozess zu verbessern und die Haftung zwischen dem Polymer und der Kupferschicht zu erhöhen, ist eine Aufrauung der Oberfläche notwendig. Das ABS-Substrat wird zunächst 2 min in eine Quellschlösung bei $70\ ^\circ\text{C}$ eingetaucht, damit das Beizen im nächsten Schritt effektiver wird. Die Beize besteht aus einer alkalischen Permanganat-Lösung, in der das Substrat 4 min lang bei $80\ ^\circ\text{C}$ behandelt wird. Anschließend wird in der Reduktionslösung (schwefelsaure Lösung mit Reduktionsmittel) 2 min bei $50\ ^\circ\text{C}$ restliches Permanganat reduziert und Braunstein (MnO_2) entfernt. Bei der Vorbehandlung der Polyimidfolien wird die Behandlung mit der Quellschlösung weggelassen und mit der Beize und der Reduktionslösung jeweils nur 1 min lang behandelt. Eine Vorbehandlung der FR-4-Platten ist nicht erforderlich. In Abbildung 3.6a sieht man, dass die Oberfläche mit einer quadratischen Rauheit von $R_q = (1778 \pm 92)\ \text{nm}$ ohnehin schon sehr rau ist. Die Rauigkeit der ABS-Oberfläche (Abbildung 3.6b) ist trotz Vorbehandlung wesentlich geringer. Man kann aber deutlich kleine Löcher in der Oberfläche erkennen, die als Verankerung der Kupferschicht dienen können und somit die Haftung erhöhen. Auf der Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von der Polyimidfolie in Abbildung 3.6c ist die Oberfläche trotz hoher Vergrößerung sehr glatt ($R_q = (2,6 \pm 0,3)\ \text{nm}$). Es zeigte sich eine schlechte Haftung während der Abscheidungsversuche zwischen der Folie und dem Kupfer.

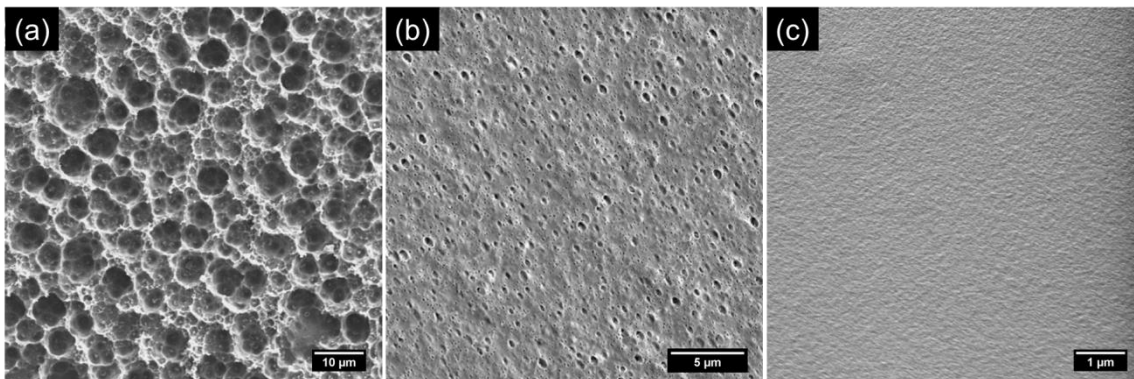


Abbildung 3.6: REM-Aufnahmen (Beschleunigungsspannung: 5 kV) von (a) FR-4, (b) ABS und (c) Polyimid nach der Vorbehandlung.

Die Aktivierung und auch die stromlose Kupferabscheidung sind für alle Substrate identisch. Die Substrate wurden vor der eigentlichen Aktivierung mit einer Reinigungslösung 5 min bei 60 °C und 1 min in einer Vortauchlösung (bei Raumtemperatur) behandelt. Danach wurden die Substrate 4 min bei 40 °C in der Aktivatorlösung aktiviert. Die Lösung enthält Palladium(II), welches durch heterozyklische Liganden komplexiert wird. Palladium(II) wird schließlich innerhalb von 3 min in einer DMAB-Lösung (30 °C) zu metallischem Palladium reduziert. Zwischen allen Schritten, außer zwischen der Vortauchlösung und der Aktivatorlösung, wird das Substrat mit deionisiertem Wasser gespült.

Für den Prozess der stromlosen Kupferabscheidung wurden zwei unterschiedliche Kupferbäder verwendet. Bad A ist ein Elektrolyt mit der ungiftigen Glyoxylsäure als Reduktionsmittel und Bad B enthält das klassische Reduktionsmittel Formaldehyd. In den Elektrolyten wird ein leichter Strom von Luft eingeblasen. Der zusätzliche Sauerstoff hat eine stabilisierende Wirkung auf das Bad. Die Betriebstemperatur von Bad A beträgt 36 °C und von Bad B 35 °C. Bevor die Bäder für die Abscheidungsversuche verwendet werden können, werden sie zunächst mit einem aktiviertem FR-4-Substrat (30 × 30 cm²) 20 min lang initiiert.

3.2.2 Elektrolytische Kupferabscheidung

3.2.2.1 Substrate

Für die Experimente in der Hull-Zelle wurden 0,3 mm dicke Messingbleche (CuZn37, Berghöfer, Deutschland) mit den Standardmaßen 70 × 100 mm² verwendet. Die Bleche wurden für die Versuche im Ultraschallreaktor auf 30 × 65 mm² zugeschnitten. Auf dieses Maß wurden auch die mit Kupfer laminierten Platten, die für die Leiterplattenherstellung verwendet werden, gebracht. Die Platten haben verschiedene Dicken: 1,0 und 1,6 mm. Außerdem wurden Leiterplatten verwendet, in denen sich 60 µm tiefe BMVs mit verschiedenen Durchmessern (75, 100 und 150 µm) und THs mit Durchmessern von 200, 300, 500 und 1000 µm befinden. Die Innenwände der Löcher sind schon verkupfert, so dass keine stromlose Kupferabscheidung notwendig ist.

3.1.2.2 Vorbehandlung und Abscheidungsprozess

Die mit der Kupferfolie laminierten Platten wurden zunächst 5 min in einer Reinigungslösung vorbehandelt. Anschließend wurde die Oberfläche 1 min bei Raumtemperatur in einer Ätzlösung aufgeraut. Vor der Elektrolyse wurde die Platte für 1 min in 10 %ige Schwefelsäure (Raumtemperatur) getaucht, um mögliche Kupferoxidschichten zu entfernen. Zwischen allen Schritten wird die Platte mit deionisiertem Wasser umspült. Bei den Platten mit Löchern und den Messingblechen wird das Eintauchen in die Ätzlösung weggelassen. Das Substrat wird dann durch eine Krokodilklemme mit dem Labornetzgerät verbunden und in die Kupferelektrolytlösung getaucht. Dann erfolgt die elektrolytische Kupferabscheidung bei konstantem Strom, was durch das Variieren der Spannung erreicht wird. Die Abscheidung erfolgte in drei verschiedenen Kupferelektrolyten: Elektrolyt A, B und C. Die Elektrolyte enthalten alle Kupfersulfat, Chloridionen (60 mg/l), Schwefelsäure (60 g/l) und diverse Zusätze. Der Kupfergehalt von Elektrolyt A ist mit 60 g/l höher als bei B und C (22 g/l). Für die Hull-Zellenexperimente wurde ein Kupferelektrolyt (Elektrolyt D) ohne Additive verwendet: 60 g/l Kupfer(II), 60 g/l Schwefelsäure und 60 mg/l Chloridionen. Alle Abscheidungsexperimente wurden bei 21 °C durchgeführt.

3.3 Elektrochemische Untersuchungen

In Abbildung 3.7 wird die Anordnung der drei Elektroden skizziert. Bei der Arbeitselektrode (AE) handelt es sich um eine rotierende Scheibenelektrode aus Platin mit einem Durchmesser von 3 mm. Als Gegenelektrode (GE) wird ein Platindraht verwendet. Eine Silber/Silberchlorid-Elektrode dient als Referenzelektrode (RE). Die Voltammogramme und Chronoamperogramme wurden mit dem Potentiostaten SP-300 (Bio-Logic SAS, Frankreich) aufgenommen. Bei der Voltametrie wurde eine Abtastgeschwindigkeit von 100 mV/s bei einer Potentialstufe von 4 mV verwendet. Alle Versuche wurden bei 21 °C Elektrolyttemperatur durchgeführt.

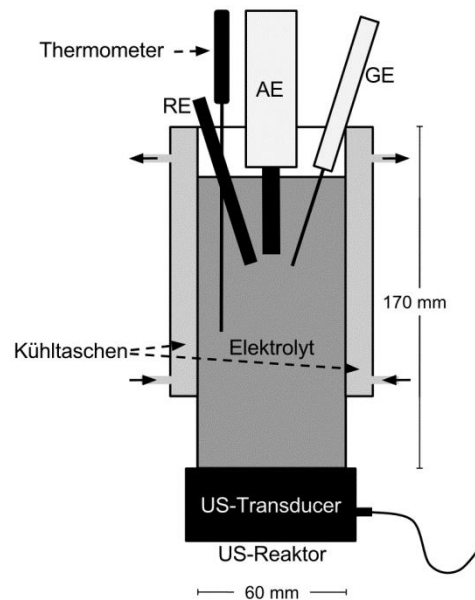


Abbildung 3.7. Skizze der Dreielektrodenanordnung für die elektrochemischen Untersuchungen; AE: Arbeitslektrode, GE: Gegenelektrode, RE: Referenzelektrode.

3.4 Analysenmethoden

3.4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist es möglich, hochauflösende Abbildungen von festen Oberflächen zu erzeugen. Die Probenoberfläche wird mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Dafür ist es notwendig, die Messung im Hochvakuum durchzuführen. Die Fokussierung des Elektronenstrahls erfolgt durch eine „Optik“ aus mehreren Magnetspulen. Treffen die Elektronen auf eine Oberfläche, werden Sekundärelektronen erzeugt, die dann detektiert werden können. Dabei wird eine möglichst geringe Beschleunigungsspannung ausgewählt, um die Eindringtiefe der Elektronen gering zu halten. So kann die Topographie der untersuchten Oberfläche detailliert abgebildet werden. Neben der Detektion von Sekundärelektronen können auch zurückgestreute Primärelektronen detektiert werden. Die Intensität des detektierten Signals ist dabei materialspezifisch und hängt von der Ordnungszahl des Elements ab (Intensität ist höher bei hoher Massenzahl). Da die Proben elektrisch leitfähig sein müssen, wird auf nicht leitfähigen Materialien durch Sputtern mit Gold oder Iridium eine leitfähige Schicht aufgebracht. [33, 119]

In dieser Arbeit wurden zur Abbildung der Oberflächenmorphologie und des Metallgefüges von elektrolytisch abgeschiedenen Kupferschichten Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop Sigma 500 VP (Carl Zeiss AG, Deutschland) gemacht. Es handelt sich hierbei um ein Gerät mit Feldemissionskathode und sehr leistungsfähiger „Elektronenoptik“ (Gemini-Säule; Auflösung 0,8 nm bei 15 kV und 1,6 nm bei 1 kV). Es kann mit kleiner Beschleunigungsspannung verwendet werden, was zu oberflächensensitiven Bildern führt.

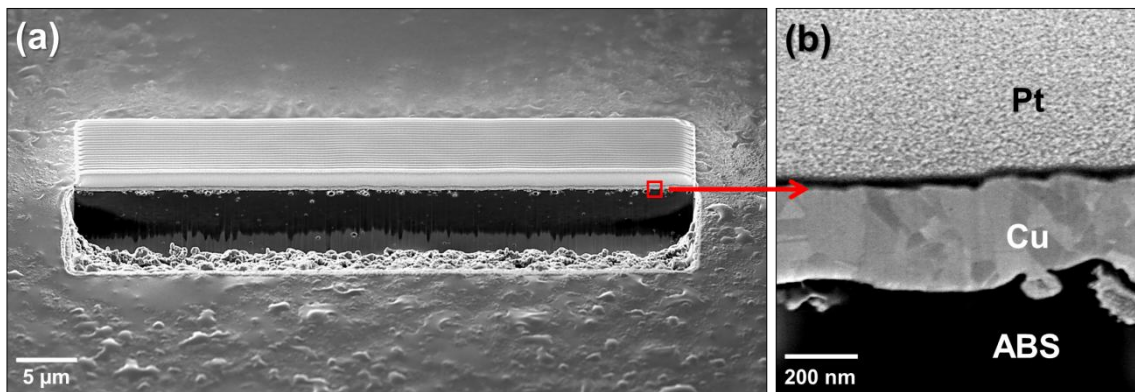


Abbildung 3.8: FIB-Querschnitt durch eine stromlos abgeschiedene Kupferschicht. (b) zeigt den rot markierten Ausschnitt in (a).

Die stromlos abgeschiedenen Kupferschichten sind sehr dünn ($< 1,2 \mu\text{m}$) und können nicht mechanisch geschliffen oder poliert werden, um das Kupfergefüge im Querschnitt zu untersuchen. Bei dem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop Helios NanoLab 660 (FEI, USA) ist es möglich, die dünne Metallschicht mit einem fokussierten Ionenstrahl („focused ion beam“, FIB) zu schneiden. Die Messungen wurden von der Abteilung Material Science (Atotech Deutschland GmbH) durchgeführt. Zunächst wird eine Platin-Schutzschicht auf die Probe aufgebracht. Dann wird über die Probe ein fokussierter Gallium-Ionen-Strahl gelenkt, der auf die Oberfläche mit einer hohen kinetischen Energie trifft und Atome und kleine Cluster von der Oberfläche entfernt. In Abbildung 3.8a sieht man den mittels FIB erzeugten Graben in der Oberfläche. Die oberste Schicht ist die Platin-Schutzschicht, gefolgt von der dünnen ($d = 200 - 300 \text{ nm}$) stromlos abgeschiedenen Kupferschicht und dem Basismaterial (ABS). Der zu untersuchende Bereich (die Kupferschicht) wird dann mit einem Gallium-Ionen-Strahl von geringerer Intensität po-

liert und man kann anschließend das Kupfergefüge mit dem Rasterelektronenmikroskop darstellen (siehe Abbildung 3.8b).

3.4.2 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Schichtdicke der stromlos abgeschiedenen Kupferschicht kann mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) zerstörungsfrei ermittelt werden. Durch die Röntgenstrahlung werden Elektronen aus der inneren Schale des Atoms herausgeschlagen und Elektronen aus höheren Energieniveaus fallen dadurch zurück. Dabei wird Energie in Form von Element-spezifischer Fluoreszenzstrahlung abgegeben, die mit einem energiedispersiven Detektor quantifiziert wird. Über eine Kalibrierung kann die Masse pro Fläche und somit die Kupferschichtdicke ermittelt werden. [119, 120]

Für die Analyse wurde das Röntgenfluoreszenz-Messgerät Fischerscope XRAY XDAL (Helmut Fischer GmbH, Deutschland) verwendet, das mit einer Kamera ausgerüstet ist. Damit ist es möglich, die Kupferschichtdicke an festgelegten Positionen auf der Probe zu messen. Es wurden jeweils fünf Messungen pro Probe durchgeführt, wobei immer an den in Abbildung 3.9 markierten Positionen gemessen wurde. Der Messbereich hatte dabei einen Durchmesser von 0,6 mm.

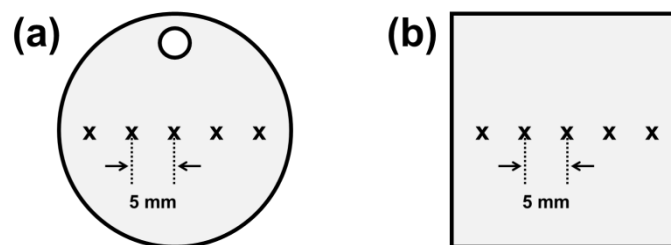


Abbildung 3.9: Position der RFA-Messungen (mit „x“ markiert) auf (a) dem ABS-Coupon und dem (b) PI- bzw. FR-4-Substrat.

3.4.3 Härteprüfung

Die Härteprüfung von elektrolytisch abgeschiedenen Kupferschichten wurde von der Material Science Abteilung (Atotech Deutschland GmbH) mit dem Fischerscope H100 C (Helmut Fischer GmbH, Deutschland) durchgeführt. Dafür wird mindestens eine 15 μm dicke Kupferschicht benötigt. Die Eindringhärte H_{IT} wird bestimmt, indem

ein in Pyramidenform geschliffener Diamant mit einer kontrollierten Kraft von maximal 50 mN und einer Haltezeit von 5 s bzw. eine Aufbringdauer von 20 s in die Kupferschicht eingedrückt wird. Die Eindringhärte H_{IT} lässt sich dann aus dem Quotienten der maximalen Prüfkraft F_{max} und der projizierten Kontaktfläche A_p des Prüfkörpers berechnen [120-122]:

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p} \quad (3.2)$$

3.4.4 Interferenzmikroskopie

Die Rauheit von elektrolytisch abgeschiedenen Kupferschichten wurde von der Material Science Abteilung (Atotech Deutschland GmbH) mit einem Interferenzmikroskop ermittelt. In dieser Arbeit wird die quadratische Rauheit R_q angegeben, die mit

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L_r} \iint_0^{L_r} z^2(x, y) dx dy} \quad (3.3)$$

berechnet wird, wobei L_r die Messlänge und z die Profilhöhe ist.

3.5 Sono-Lumineszenz und Sono-Chemolumineszenz

SCL und SL wurden in dieser Arbeit verwendet, um die aktiven Kavitationszonen in den Ultraschallreaktoren und an den Substraten zu visualisieren. Für alle Lösungen wurde deionisiertes Wasser verwendet. Die SCL-Experimente wurden in 0,1 mM Luminollösung (3-Aminophthalhydrazid (98%, Fluka, USA)) durchgeführt. Der pH-Wert der Lösung wurde mit Natronlauge (32 Gew.%, Atotech, Deutschland) auf 11,0 eingestellt. Für die SL-Versuche wurde eine 3 M NaCl-Lösung (99,5 %, Sigma-Aldrich, USA) verwendet. Die NaCl-Lösung wurde vor jeder Aufnahme mit Argon (99,999 %, Air Liquide, Frankreich) begast, um eine höhere SL-Intensität zu erreichen. Durchgeführt wurden die Aufnahmen der SL/SCL in dunkler Umgebung mit einer digitalen Spiegelreflexkamera (700, Nikon, Japan), die mit einer 50 mm Linse (AF Nikkor 50 1:1,44D, Nikon, Japan) ausgestattet ist. Die Belichtungsdauer betrug 15 s oder 30 s, die

Blendenzahl wurde auf $F/1,4$ eingestellt und der ISO-Wert wurde anhand der SL/SCL-Intensität ausgewählt. Bei den Aufnahmen wurde darauf geachtet, dass der Fokus stets im zentralen Bereich der Reaktoren lag.

3.6 Visualisierung der Blasendynamik

Die Blasendynamik wurde mit einer Hochgeschwindigkeitskamera (Fastcam SA5, Photron, Japan, bis zu 1 MBpS (Bilder pro Sekunde)) und einem Fernmikroskop (K2/SC, Infinity, USA) aufgenommen. Als Beleuchtung wurde eine Lampe von Sumita (LS-352A, Japan) verwendet. Um die Helligkeit und den Kontrast zu verbessern, wurden die Videoaufnahmen mit der frei erhältlichen Bildbearbeitungs- und Bildanalysesoftware IMAGEJ (1.48v, National Institutes of Health, USA [123, 124]) bearbeitet.

3.7 Hydrophon-Messung

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Hydrophone verwendet. Das Hydrophon von Onda (HCT-0300, USA) ist verbunden mit einem Phonometer (MCT-1010, Onda, USA), was den zeitgemittelten Wert der Druckamplitude anzeigt (gemittelt über 10 s). Durch die Kalibrierung des Hydrophons kann der Schalldruck berechnet werden. Bei dem anderen Hydrophon handelt es sich um das Nadelhydrophon NP10-1 (Dapco Industries, USA). Mit dem digitalen Phosphor-Oszilloskop DPO 7254 von Tektronix (USA) kann die Amplitude zeitaufgelöst aufgenommen werden. Allerdings ist das Nadelhydrophon nicht kalibriert und der Schalldruck kann daher nicht ermittelt werden.

3.8 Kalorimetrie

Mit den kalorimetrischen Messungen wurde die effektive Ultraschalleistung ermittelt, die in die Flüssigkeit der Reaktoren übertragen wird. Dafür wurde ein Pt100-Thermofühler, welcher mit einem Datenlogger (HPT 1, PCE Instruments, Deutschland) verbunden ist, in der Mitte des mit deionisiertem Wasser gefüllten Reaktors positioniert. Um die Reaktoren etwas besser thermisch zu isolieren, wurde die Temperierflüssigkeit aus den Kühltaschen entfernt. Bei den Reaktoren mit Schutzplatte wurde die Temperatur der Temperierflüssigkeit im Zwischenraum (Transducer-Schutzplatte) konstant bei 21 °C

gehalten. Die Ultraschalleistung wurde nach einer modifizierten Methode von MASON et al. [125] bestimmt. Dabei wird die ultraschallinduzierte Erwärmung des Wassers gemessen und der Temperaturverlust an die Umgebung wurde zusätzlich berücksichtigt. Die adsorbierte Leistung P_{US} (effektive Ultraschalleistung) wird nach folgender Formel berechnet:

$$P_{\text{US}} = \left(\frac{dT_{\text{US}}}{dt} - \frac{dT_{\text{ohne US}}}{dt} \right) c_p m, \quad (3.4)$$

wobei c_p die spezifische Wärmekapazität von Wasser ($4,2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$), m die Wassermasse, dT_{US}/dt die Aufheizrate und $dT_{\text{ohne US}}/dt$ die Abkühlrate ist. Der Temperaturverlauf vom Wasser wird während der Beschallung und nach dem Abschalten des Ultraschalls in 2 s Intervallen aufgezeichnet. Die Aufnahmezeit variiert je nach Reaktortyp, Ultraschallfrequenz und elektrischer Leistung. Die Temperatur zu Beginn der Messung liegt in einem Bereich von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Abbildung 3.10 zeigt den experimentellen Temperaturverlauf bei 860 kHz und ohne Beschallung. Es wird eine konstante Aufheiz- und Abkühlrate für kleine Temperaturänderungen ($< 0,5 \text{ K}$) angenommen, so dass beide Raten mittels der Steigung der Ausgleichsgeraden bestimmt werden können.

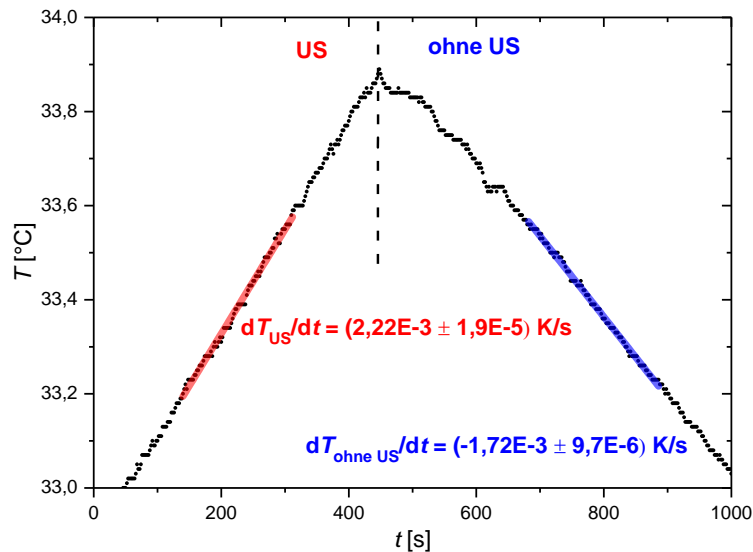


Abbildung 3.10: Experimenteller Temperaturverlauf von Wasser bei einer Ultraschallfrequenz von 860 kHz (10 W elektrische Leistung, Quarzglasreaktor mit Schutzplatte); die lineare Ausgleichsgerade ist für den ultraschallinduzierten Temperaturanstieg rot und für den Temperaturverlust ohne Beschallung blau markiert.

3.9 Finite-Elemente-Methode

Um die räumliche Verteilung der akustischen Druckamplitude p_{ampl} im Reaktor mit der Schutzplatte zu untersuchen, wurden die numerischen Simulationen mit einer kommerziellen Finite-Element-Methode (FEM) Software (COMSOL MULTIPHYSICS™ 5.0, COMSOL AB, Schweden [126]) durchgeführt. Im Programmcode wird von einer linearen Wellenausbreitung in einem homogenen Medium ausgegangen, indem die Helmholtz-Gleichung gelöst wird [127, 128]:

$$\nabla \left(-\frac{1}{\rho} \nabla \hat{p}_a \right) - \frac{\omega^2 \hat{p}_a}{\rho c^2} = 0, \quad (3.5)$$

dabei ist ∇ der Nabla-Operator, \hat{p}_a ist der komplexe Schalldruck, ρ die Dichte des Mediums, c die Schallgeschwindigkeit im Medium und $\omega = 2\pi f$ die Kreisfrequenz mit der Ultraschallfrequenz f . Um das Modell relativ einfach zu halten wird die Schutzplatte vernachlässigt und nur eine zweidimensionale Domäne vom Querschnitt des Flüssigkeitsvolumens ($60 \times 90 \text{ mm}^2$) verwendet. Die Parameter für die Flüssigkeit werden auf Wasser oder 3 M NaCl-Lösung eingestellt, was Auswirkungen auf die Schallgeschwindigkeit hat. Für die Impedanz-Randbedingung an der Flüssigkeit/Quarzglas-Grenzfläche wird folgende Gleichung verwendet [127, 128]:

$$-n \left(\frac{1}{\rho} \nabla \hat{p}_a \right) = \frac{i\omega \hat{p}_a}{Z}, \quad (3.6)$$

wobei $Z = 12.1 \text{ MPa s m}^{-1}$ [129] die akustische Eingangsimpedanz von Quarzglas ist und n der Normalvektor auf der Grenzfläche. An der Flüssig/Luft-Grenzfläche wird eine weiche Randbedingung verwendet, wo der akustische Druck verschwindet [128]. Die Schallquelle, bei der die Ausbreitung der Druckwelle nach oben erfolgt, wird auf einen Durchmesser von 10 mm eingestellt und befindet sich am Boden der Berechnungsdomäne. Dieser Durchmesser wird bei einem bestimmten Fokus der emittierten Welle von einem effektiven 20 mm-Transducer, der sich 5 cm unter der Schutzplatte befindet, erwartet und wird deshalb für das vereinfachte Modell verwendet, in dem die Schallausbreitung durch die Schutzplatte und die Temperierflüssigkeit nicht berücksichtigt wird. Für alle Berechnungen wird eine maximale Gittergröße von 0,3 mm verwendet. Die

Anwesenheit von Kavitationsblasen, deren Kollaps und daraus resultierende Strömung, Stoßwelle und die Dämpfung der akustischen Welle werden in dieser Simulation vernachlässigt. Die durchgeführten Simulationen werden zum qualitativen Vergleich mit der experimentell ermittelten Verteilung der Kavitationsaktivität verwendet.

4 Quantifizierung des Ultraschallfeldes im Ultraschallreaktor und -bad

4.1 Motivation

Die Effekte, die mit Ultraschall erreicht werden, sind meist stark abhängig von der Ultraschalleistung bzw. dem Schalldruck. In dieser Arbeit wurden die Abscheidungsversuche und die Versuche mit der Hochgeschwindigkeitskamera bzw. die SL/SCL-Versuche mit unterschiedlichen Thermostaten, Temperierflüssigkeiten, Verstärkern und Funktionsgeneratoren durchgeführt. Um die Experimente miteinander vergleichen zu können, ist es notwendig, das Ultraschallfeld in den Reaktoren zu quantifizieren, wofür der Schalldruck und die Ultraschalleistung ermittelt wurden. Der Schalldruck wurde mit Hydrophonen bestimmt und die effektive Ultraschalleistung mittels Kalorimetrie ermittelt. Beide Methoden werden miteinander verglichen und hinsichtlich ihrer Eignung diskutiert. Um die optimale Position der Hull-Zelle im Ultraschallbad zu bestimmen, wurde durch Hydrophonmessungen die Verteilung des Schalldrucks ermittelt. Alle Versuche wurden in deionisiertem Wasser durchgeführt, um eine hohe Vergleichbarkeit zu erzielen.

4.2 Hochfrequenztransducer*

Als erstes wurde versucht das Schallfeld im Ultraschallreaktor, in dem die Schutzwand eingebaut ist, mit dem Equipment für die SL/SCL-Versuche bzw. für die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen mittels dem Nadelhydrophon NP10-1 für die Frequenzen 580, 860 und 1142 kHz zu vermessen. Es ist jedoch schwierig, vergleichbare Werte zu erhalten, weil der Schalldruck in dem Reaktor für alle untersuchten Frequenzen nicht gleichmäßig verteilt ist. Im Kapitel 5 wird gezeigt, dass der Schalldruck durch einen hohen Anteil der stehenden Welle stark ortsabhängig ist. So hat eine kleine Änderung der Hydrophonposition schon einen großen Effekt auf die Messung. Des Weiteren ist die Verteilung des Schalldrucks frequenzabhängig, was einen Vergleich der Messungen für verschiedene Frequenzen sehr schwierig macht.

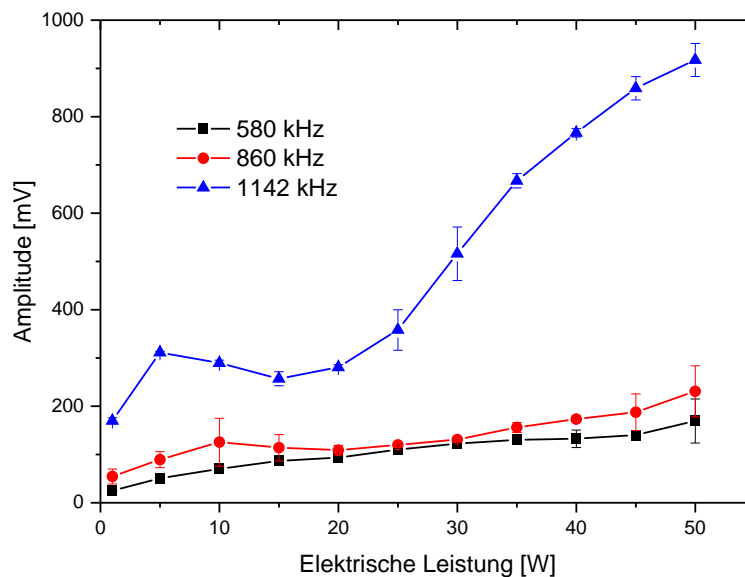


Abbildung 4.1: Signal des Nadelhydrophons für unterschiedliche elektrische Leistungen des Ultraschallgenerators bei 580, 860 und 1142 kHz im Reaktor mit Schutzplatte. Das Hydrophon wurde in einem Abstand von 98 ± 1 mm zum Transducer positioniert.

Um ein aufwändiges Mapping des Schalldrucks für den gesamten Reaktor zu vermeiden und den Effekt der stehenden Welle zu minimieren, wurde die Messung mit dem Nadelhydrophon im Zentrum des Reaktors mit einem Abstand von 98 mm zur

* Teile des Abschnitts wurden publiziert in [130] M. KAUER, V. BELOVA-MAGRI, C. CAIRÓS, H.-J. SCHREIER und R. METTIN: *Visualization and Optimization of Cavitation Activity at a Solid Surface in High Frequency Ultrasound Fields*. *Ultrason. Sonochem.* **34**, 474-483, 2017.

Transduceroberfläche durchgeführt. Die Distanz zwischen Hydrophon und Transducer wurde leicht variiert (maximal ± 1 mm), um das lokale Maximum der Druckamplitude für jede Frequenz zu messen. Abbildung 4.1 zeigt das Signal des Nadelhydrophons in Abhängigkeit der elektrischen Leistung des Verstärkers. Es sind lokale Maxima bei 5 W für 1142 kHz und bei 10 W für 860 kHz zu erkennen. Ein möglicher Grund für die lokalen Maxima ist die Anwesenheit von Kavitationsblasen zwischen der Transduceroberfläche und der Schutzplatte bei niedriger elektrischer Leistung, was zu einer Abschirmung der Schallwelle in der Nähe des Transducers führen kann („shielding effect“ [55, 131, 132]). Das höchste Hydrophonsignal kann für 1142 kHz gemessen werden.

Als nächstes wurde mittels Kalorimetrie die effektive Ultraschalleistung in den Reaktoren ohne Schutzplatte und mit Schutzplatte ermittelt. Die gemessene akustische Leistung, die in die Erwärmung des Wassers umgewandelt wurde, ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Im Reaktor ohne Schutzplatte steigt die kalorimetrische Leistung fast linear mit zunehmender elektrischer Leistung an. Die höchste kalorimetrische Leistung P_{US} von 37 W wurde bei einer elektrischen Leistung des Verstärkers P_{el} von 50 W und einer Frequenz von 580 kHz gemessen. Es kann jedoch kein signifikanter Unterschied zwischen den Frequenzen ausgemacht werden. Allgemein erhält man einen effektiven Umwandlungsfaktor für die Umwandlung der elektrischen in die kalorimetrische Leistung von 66 % im Reaktor ohne Schutzplatte.

Ein starker Rückgang der kalorimetrischen Leistung kann im Reaktor mit Schutzplatte beobachtet werden (Abbildung 4.2). Die maximale kalorimetrische Leistung, die in diesem Reaktor erreicht wurde, liegt bei $P_{US} = 10$ W ($P_{el} = 50$ W). Unterhalb von $P_{el} = 20$ W wird nur noch ein geringer Teil der kalorimetrischen Leistung durch die Schutzplatte transmittiert, so dass der Schalldruck im Reaktor unterhalb der Kavitationsschwelle liegen könnte. Im Reaktor mit Schutzplatte wird im Allgemeinen der effektive Umwandlungsfaktor von 10 bis 20 % nicht überschritten. Laut Literatur haben der Neigungswinkel der Schutzplatte zur Transduceroberfläche und die Dicke der Platte einen großen Einfluss auf die Ultraschalltransmission [72, 133]. Beim verwendeten Reaktor ist die Schutzplatte allerdings parallel zur Transduceroberfläche fest fixiert, so dass weder

die Plattendicke, der Neigungswinkel noch der Abstand zum Transducer variiert werden können (vergleiche mit Abbildung 3.1a). Die unterschiedlichen Kurvenverläufe in Abbildung 4.2 weisen darauf hin, dass die durch die Schutzplatte transmittierte Leistung abhängig ist von der verwendeten Ultraschallfrequenz. Die Transmission ist zum Beispiel am höchsten bei 1142 kHz, was auf eine gute Einkopplung der Schallwelle in den Reaktor durch die Schutzplatte hindeutet. Ohne die Transmission der Schallwellen durch die Schutzplatte im Detail zu untersuchen, stimmen die Beobachtungen mit den theoretisch erwarteten Ergebnissen gut überein. MICHAUD et al. [72] beobachteten, dass eine gute Transmission der Schallwelle bei einer Plattendicke erreicht werden kann, die ein Vielfaches der geviertelten Wellenlänge $\lambda_{1/4} = c/(4f)$ entspricht. Mit $c = 5800$ m/s für Quarzglas [134] gibt es eine gute Übereinstimmung bei einer Dicke der Schutzplatte von 2,5 mm mit dem 2fachen von $\lambda_{1/4}$ bei 1142 kHz, aber nicht für die beiden anderen Frequenzen (1,5fach von $\lambda_{1/4}$ bei 860 kHz und gleich der $\lambda_{1/4}$ bei 580 kHz), was gut mit den Beobachtungen korreliert.

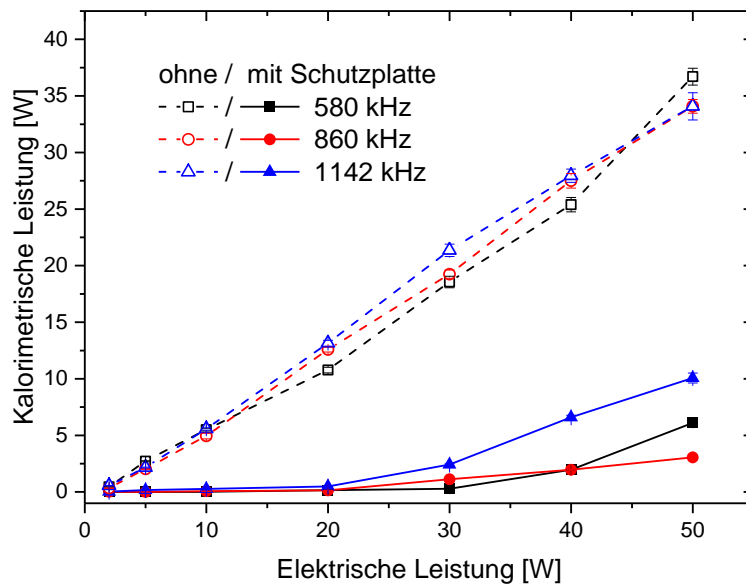


Abbildung 4.2: Kalorimetrisch bestimmte effektive Ultraschallleistung im Reaktor mit und ohne Schutzplatte in Abhängigkeit der elektrischen Leistung bei 580, 860 und 1142 kHz mit dem Equipment für die SL/SCL-Versuche bzw. für die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen.

Für die stromlose und galvanische Kupferabscheidung wurde ein anderes Equipment benutzt. Beim verwendeten Verstärker kann die effektive elektrische Leistung nicht mehr abgelesen werden, so dass in Abbildung 4.3 die kalorimetrisch bestimmte effektive

Leistung in Abhängigkeit der Leistungseinstellung des Funktionsgenerators (Amplitude 1 - 6) aufgetragen ist. Ohne die Schutzplatte können bei Amplitude 6 ähnliche kalorimetrische Leistungen (30 - 41 W) erreicht werden wie bei einer elektrischen Leistung von 50 W (34 - 37 W). Im Reaktor mit Schutzplatte kann nur maximal $P_{US} = 6$ W erzielt werden. Eine mögliche Ursache für die geringere Transmission könnte sein, dass anstatt der Na_2CO_3 -Lösung ein Silikonöl als Temperiermittel verwendet wurde, welches sich auch zwischen dem Transducer und der Schutzplatte befindet und so neben der Schutzplatte ebenfalls einen Einfluss auf die Transmission haben könnte. Die Dämpfung der Schallwelle auf einer Strecke von 5 cm bei einer Ultraschallfrequenz von 860 kHz ist mit 11,5 % in Silikonöl ($2 \cdot 10^{-12} f^{1,7} \text{ cm}^{-1}$) deutlich größer als mit 0,1 % in Wasser ($23 \cdot 10^{-17} f^2 \text{ cm}^{-1}$) [135].

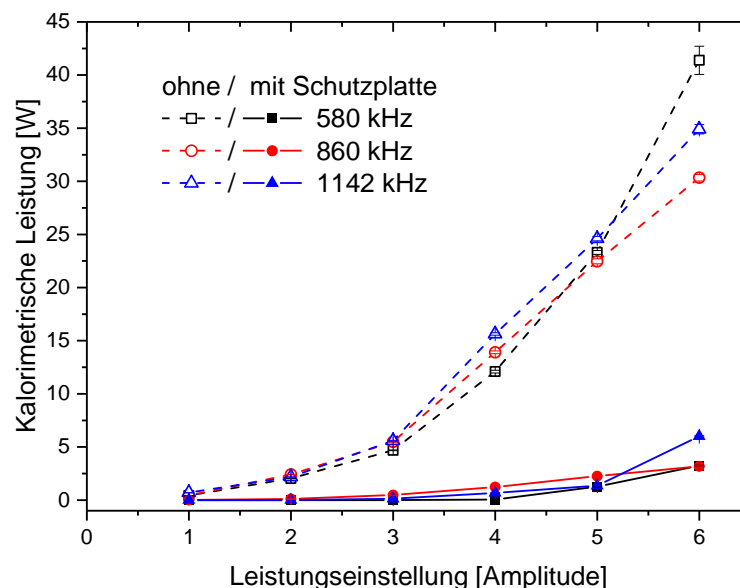


Abbildung 4.3: Kalorimetrisch bestimmte effektive Ultraschalleistung im Reaktor mit und ohne Schutzplatte in Abhängigkeit der Leistungseinstellung des Funktionsgenerators bei 580, 860 und 1142 kHz mit dem Equipment für die Abscheidungsversuche.

Da der Schalldruck nicht homogen im Reaktor verteilt ist und die Messung mit dem Hydrophon ortsabhängig ist, scheint die Kalorimetrie besser geeignet zu sein, um die Ultraschalleistung zwischen den Reaktoren bzw. dem unterschiedlichen verwendeten Equipment vergleichen zu können. So kann man nun die effektiven Ultraschalleistun-

gen mit Hilfe der Abbildung 4.2 und Abbildung 4.3 ermitteln. Diese werden größtenteils im weiteren Verlauf der Arbeit angegeben.

4.3 Niederfrequenztransducer

Der Niederfrequenztransducer (38,5 kHz) kann mit dem Reaktor, in den die Schutzplatte eingebaut ist, nicht verwendet werden, da keine ausreichende Transmission der Schallwelle durch die Schutzplatte erzielt werden kann. Der Schalldruck und die kalorimetrisch bestimmte effektive Ultraschallleistung für die fünf verfügbaren Leistungseinstellungen des SONREX Ultraschallgenerators im Reaktor ohne Schutzplatte sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Das Hydrophon (Onda) wurde im Zentrum des Reaktors 110 mm über der Transduceroberfläche positioniert.

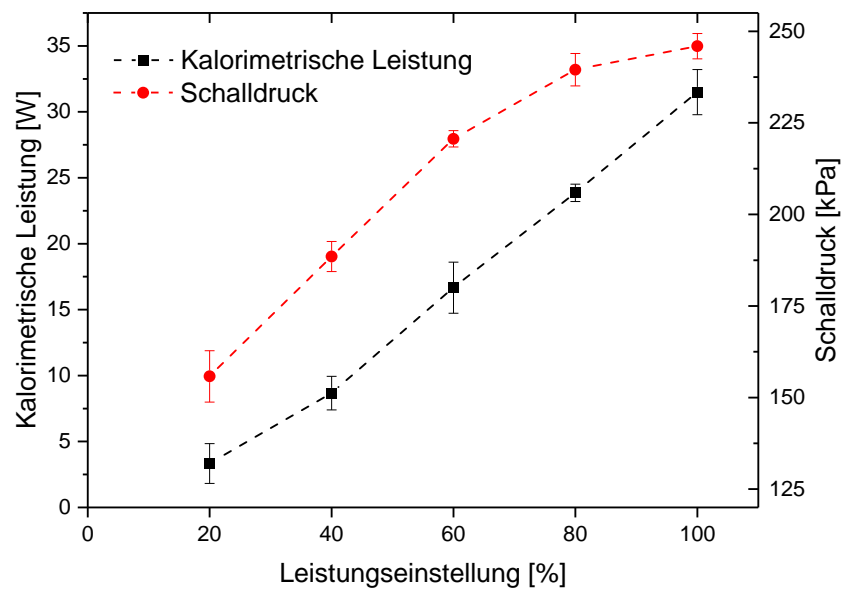


Abbildung 4.4: Schalldruck (rot) und kalorimetrisch bestimmte effektive Ultraschallleistung (schwarz) im Reaktor ohne Schutzplatte in Abhängigkeit der Leistungseinstellung des SONREX Ultraschallgenerators bei 38,5 kHz. Das Hydrophon (Onda) wurde 110 mm über dem Transducer positioniert.

Es konnte ein relativ konstanter Anstieg der kalorimetrisch ermittelten effektiven Ultraschallleistung beobachtet werden. Der Anstieg beim Schalldruck ist lediglich von 20 % bis 60 % der Generatorleistung linear. Oberhalb von 60 % steigt der Schalldruck geringer an. Möglicherweise kommt es zur Abschirmung („shielding effect“) der Schallwelle durch eine hohe Anzahl von Kavitationsblasen an der Oberfläche des Transducers. Um

den gesamten Eintrag der Leistung in den Reaktor zu beurteilen, scheint deswegen die kalorimetrische bestimmte effektive Ultraschalleistung eher geeignet zu sein als der Schalldruck.

Abbildung 4.5a zeigt den zeitlichen Verlauf des Hydrophonsignals (Nadelhydrophon NP10-1, 110 mm Abstand zum Transducer) bei der Leistungseinstellung von 20 %. Es ist zu erkennen, dass die Druckamplitude nicht konstant, sondern mit 100 Hz moduliert ist, was durch die nicht-geglättete gleichgerichtete Versorgungsspannung aus dem öffentlichen Stromnetz verursacht wird. Bei diesem System erhält man außerdem keine konstante Frequenz.

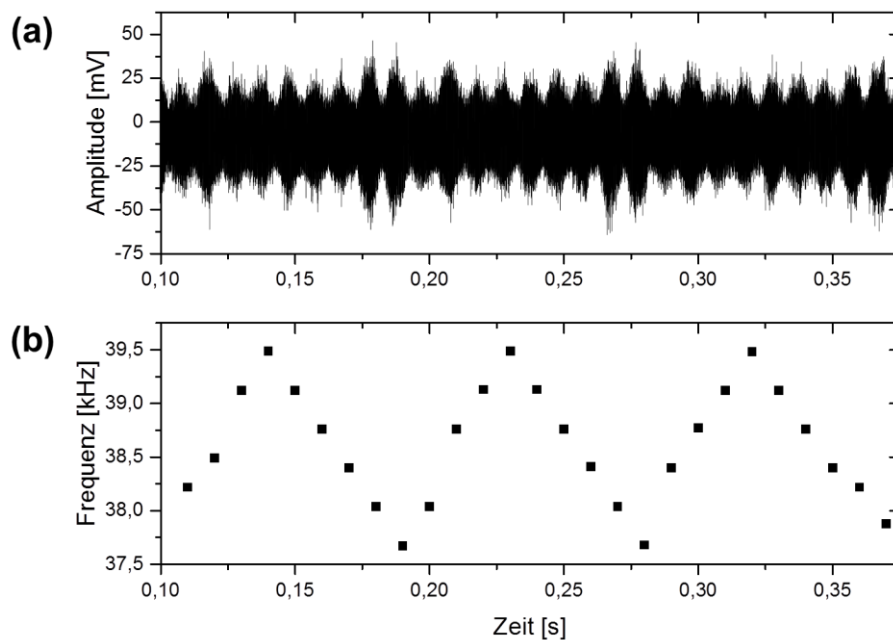


Abbildung 4.5: (a) Zeitlicher Verlauf des Hydrophonsignals und (b) der Ultraschallfrequenz bei einer Leistungseinstellung des SONREX-Ultraschallgenerators von 20 %. Das Nadelhydrophon wurde 110 mm über dem Transducer positioniert.

Abbildung 4.5b zeigt die zeitliche Veränderung der dominierenden Frequenz, die durch die schnelle Fourier-Transformation des Hydrophonsignals mit Origin (v9.1G, OriginLab, USA) ermittelt wurde. Die Frequenz verändert sich zyklisch zwischen 37,5 und 39,5 kHz. Dabei ist ein Zyklus etwa 90 ms lang und die Veränderung der Frequenz erfolgt nicht fließend, sondern stufenweise. Die nicht-konstante Druckamplitude und Ultraschallfrequenz sind typisch für kommerzielle Hochleistungs-Ultraschallsysteme

und können nicht verändert werden. In dieser Arbeit wird die gemittelte Ultraschallfrequenz von 38,5 kHz angegeben.

Abbildung 4.6 zeigt Frequenzspektren des Hydrophonsignals bei 20 % (a) und 100 % der Generatorleistung (b). Mehrere Maxima befinden sich bei rund 38,5 kHz, was der Anregungsfrequenz f_a entspricht. Interessant sind die Signale um die 20 kHz (entspricht $\approx 1/2 f_a$), die bei 100 % Generatorleistung deutlich ausgeprägter sind. Dabei handelt es sich um subharmonische Frequenzen, die durch Blasenschwingungen höherer Periode (hier Periode 2) entstehen [136]. Diese subharmonischen Signale gelten als guter Nachweis der Aktivität der Kavitationsblasen im Reaktor, da schwache Nichtlinearitäten des Generators, Verstärkers und des Sender- und Reaktormaterials zwar ganzzahlige Vielfache (Harmonische) der Grundfrequenz erzeugen können, aber normalerweise keine Bruchteile davon.

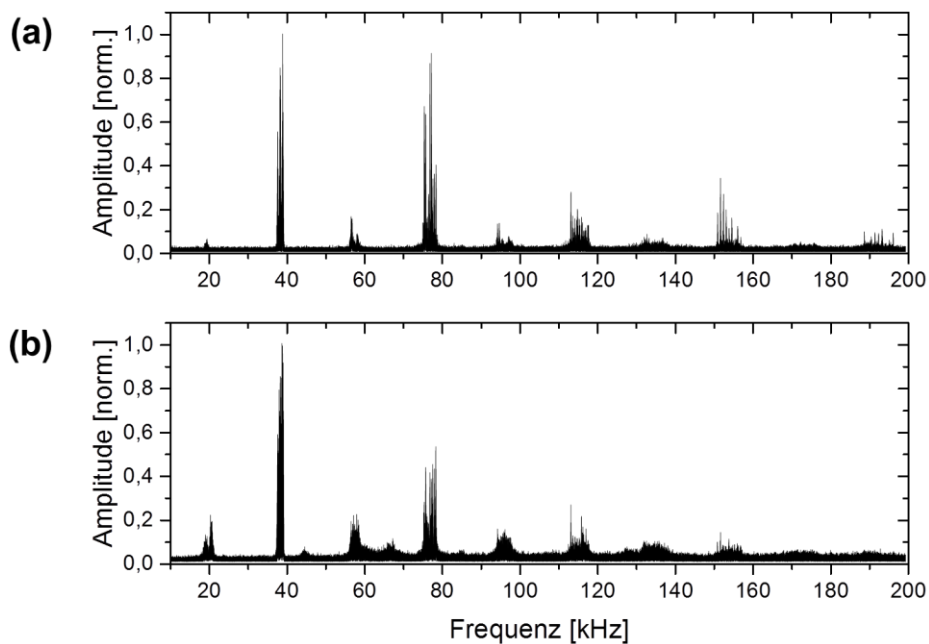


Abbildung 4.6: Frequenzspektrum bei einer Leistungseinstellung des SONREX-Ultraschallgenerators von (a) 20 % und (b) 100 %.

Die niedrigste effektive Ultraschallleistung, die mit dem SONREX-Ultraschallgenerator möglich ist, liegt bei 3,3 W (vergleiche mit Abbildung 4.4). Dies liegt bei den verwendeten Flüssigkeiten immer oberhalb der Kavitationsschwelle. Für die stromlose Kupferabscheidung ist die Leistung allerdings zu hoch, so dass es zur starken Erosion der Kupfer-

oberfläche kommt (siehe Abschnitt 6.2). Es ist allerdings möglich den niederfrequenten Transducer mit Hilfe einer Impedanzanpassungsbox mit dem Funktionsgenerator 33120A und dem Verstärker 1140LA zu betreiben. Wie in Abbildung 4.7 zu sehen ist, kann dadurch eine niedrige kalorimetrische Leistung ($P_{US} = 0,4 \text{ W}$) erzielt werden. P_{US} steigt im weiteren Verlauf mit zunehmender elektrischer Leistung relativ linear an.

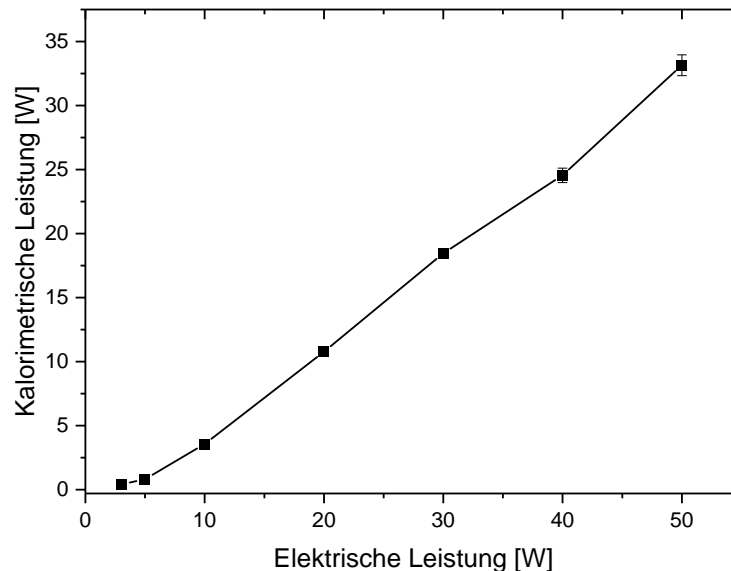


Abbildung 4.7: Kalorimetrisch bestimmte effektive Ultraschalleistung im Reaktor ohne Schutzplatte in Abhängigkeit der effektiven elektrischen Leistung bei der Verwendung des Funktionsgenerators 33120A und des Verstärkers 1140LA.

4.4 Ultraschallbad und Hull-Zelle

Im Ultraschallbad und in der Hull-Zelle ist jeweils eine kalorimetrische Bestimmung der effektiven Ultraschalleistung experimentell schwierig durchzuführen. Während der Beschallung erhält man im Ultraschallbad keine lineare Aufheizkurve und auch keine lineare Abkühlkurve ohne Beschallung. Des Weiteren sind die gemessenen Temperaturkurven nicht reproduzierbar, weil sich die Edelstahlwanne relativ schnell aufheizt. Aus diesem Grund wurde das Schallfeld im Ultraschallbad und in der Hull-Zelle nur mit dem Hydrophon von Onda quantifiziert. Dazu wurde das Ultraschallbad mit 2 l deionisiertem Wasser gefüllt und mit dem Hydrophon 40 mm über der Bodenplatte abgerastert. Der Abstand zwischen den Messpunkten betrug 1 cm. In Abbildung 4.8 ist die Schalldruckverteilung für den „normal“-Betrieb bei 37 kHz (a) und 80 kHz (b) dargestellt. In den

Ecken des Ultraschallbades konnte der Schalldruck nicht ermittelt werden, da diese abgerundet sind (siehe Abbildung 4.9). Der gemittelte Schalldruck ist bei 80 kHz (125 kPa) wesentlich geringer als bei 37 kHz (172 kPa). Außerdem ist der Schalldruck nicht gleichmäßig im Bad verteilt. Das Maximum des Schalldrucks bei 37 kHz liegt im Zentrum des Ultraschallbades und bei 80 kHz befindet sich das Maximum auf der linken Seite des Bades. Vermutlich werden verschiedene Wandler unter dem Bodenblech angeschaltet, die an verschiedenen Stellen sitzen.

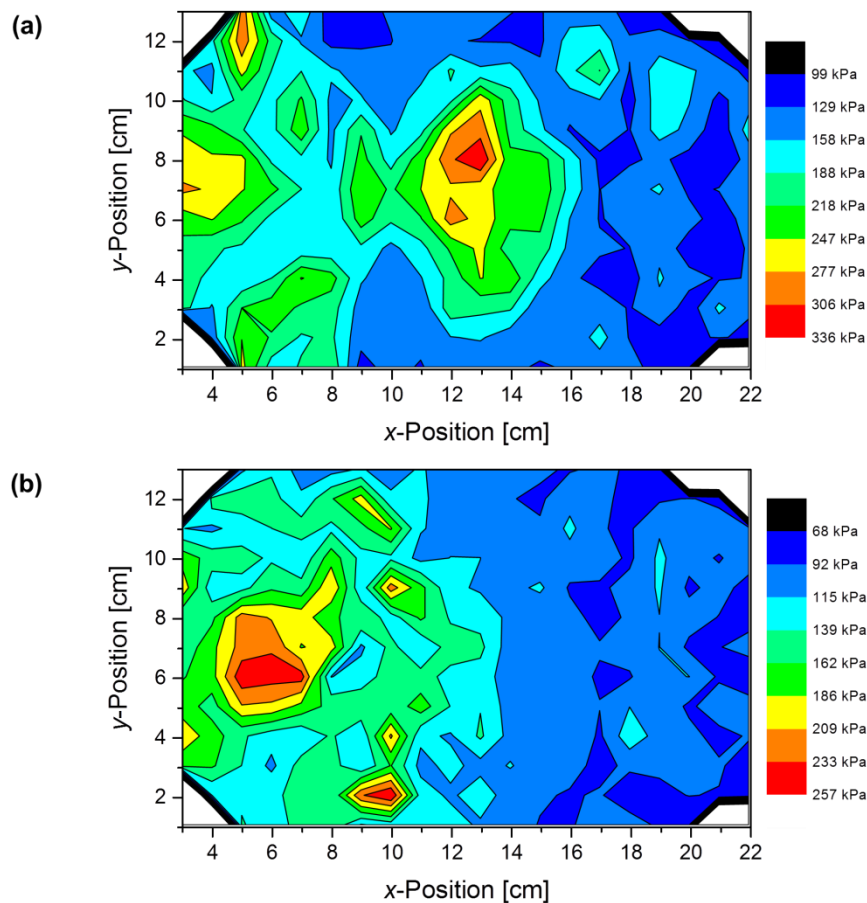


Abbildung 4.8: Schalldruckverteilung im Ultraschallbad Elmasonic P bei (a) 37 kHz und (b) 80 kHz im „normal“-Betrieb (Leistungsstufe: 50 %) 40 mm über der Bodenplatte.

Mit dieser Erkenntnis wurde die Hull-Zelle auf der linken Seite des Bades 1 cm über der Bodenplatte positioniert (siehe Abbildung 4.9). Das Einbringen der Hull-Zelle verändert das Schallfeld im Ultraschallbad und muss daher neu vermessen werden.

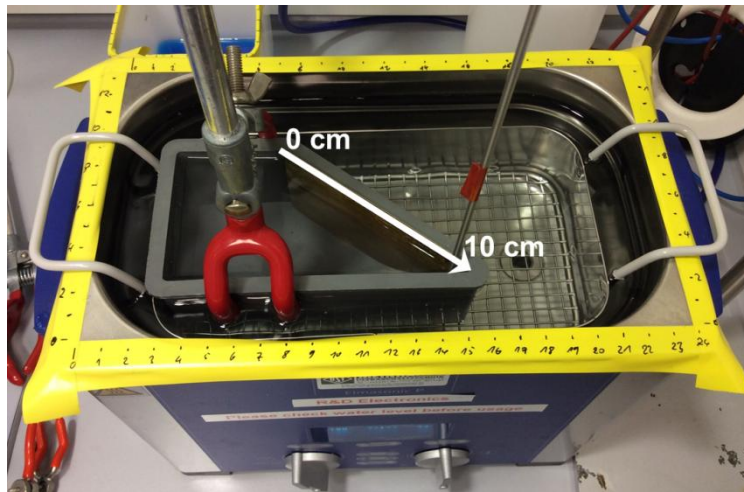


Abbildung 4.9: Aufbau des Hull-Zellenversuchs während der Hydrophonmessung.

Um das Schallfeld am Messingblech zu quantifizieren, wurde der Schalldruck 33 mm über der Bodenplatte des Bades in der Hull-Zelle entlang des Messingblechs in einem Abstand von 5 mm gemessen (die Hydrophonposition am Messingblech ist mit dem weißen Pfeil markiert). Die Messungen wurden bei 100 % der Leistung und allen Betriebsarten durchgeführt. Abbildung 4.10 zeigt die Schalldruckverteilung entlang des Messingblechs bei 37 kHz (a) und 80 kHz (b). Bei der Ultraschallfrequenz von 37 kHz ist kein großer Unterschied im Verlauf des Schalldrucks entlang des Messingblechs für die verschiedenen Betriebsarten zu erkennen. Der höchste Schalldruck kann zwischen 2,5 und 4 cm erreicht werden. Auch in der Hull-Zelle ist der Schalldruck wesentlich geringer bei 80 kHz als bei 37 kHz. Der durchschnittliche Schalldruck im „normal“-Betrieb für 37 kHz liegt bei 158 kPa und für 80 kHz lediglich bei 83 kPa. Der Schalldruck von 6 cm bis 8 cm entlang des Messingblechs unterscheidet sich bei 80 kHz zwischen den Betriebsarten deutlich (Abbildung 4.10b). Im „pulse“-Betrieb erhält man hier ein Maximum von 180 kPa. Mit 130 kPa und 118 kPa ist der maximale Schalldruck im „normal“- und „degas“-Betrieb geringer. Im „sweep“-Betrieb liegt das Maximum auf der linken Seite des Messingblechs bei 0,5 cm.

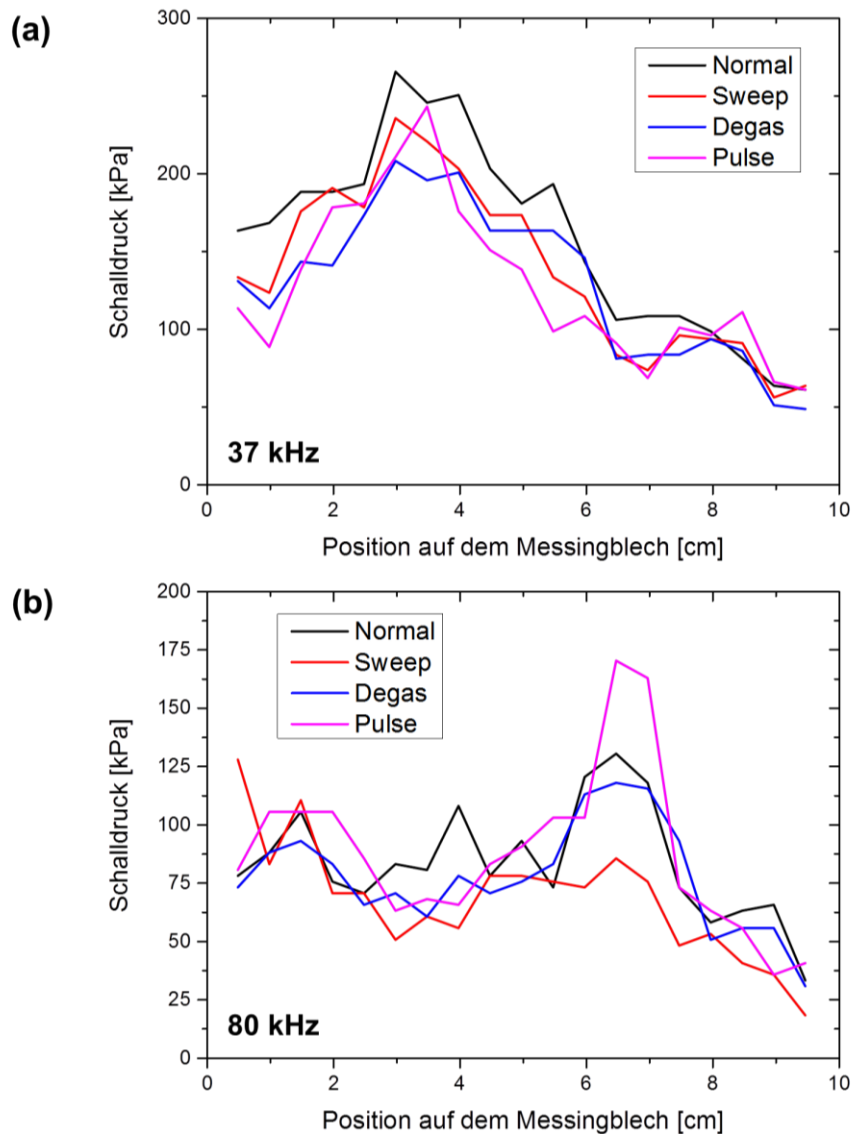


Abbildung 4.10: Verteilung des Schalldrucks in der Hull-Zelle entlang des Messingblechs bei (a) 37 kHz, (b) 80 kHz (Leistungseinstellung: 100 %) und unterschiedlichen Betriebsarten.

4.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Bei den Ultraschallreaktoren zeigte sich, dass die Kalorimetrie am besten geeignet ist, um das Ultraschallfeld zu quantifizieren. Insbesondere bei hohen Frequenzen (≥ 580 kHz) ist der Schalldruck im Reaktor nicht homogen verteilt und durch die stehende Welle verändert sich der gemessene Schalldruck schon bei einer kleinen Veränderung der Hydrophonposition. Mit der Kalorimetrie kann die effektive Ultraschallleistung bei den Abscheidungsversuchen mit der Leistung bei den SL/SCL-Experimenten und

den Versuchen mit der Hochgeschwindigkeitskamera verglichen werden. Auch konnte der Einfluss von der Schutzplatte auf die effektive Ultraschalleistung kalorimetrisch bestimmt werden. Dabei zeigte sich, dass die Transmission der Schallwelle durch die Schutzplatte frequenzabhängig ist. Das Temperiermittel, was als Kontaktmedium zwischen der Transduceroberfläche und der Schutzplatte dient, hat auch einen Einfluss auf die transmittierte Ultraschalleistung. So ist die maximale Ultraschalleistung im Reaktor mit der Schutzplatte aus Quarzglas bei der Verwendung von Silikonöl als Temperiermittel mit $P_{\text{US}} = 6 \text{ W}$ deutlich geringer als bei der wässrigen Na_2CO_3 -Lösung ($P_{\text{US}} = 10 \text{ W}$). Mit der Kalorimetrie kann allerdings nur die absolute Ultraschalleistung in den Reaktoren ermittelt werden. Die räumliche Verteilung des Schalldrucks und der Kavitationsaktivität in den Ultraschallreaktoren wird in Kapitel 5 mittels SL/SCL und numerischer Simulation ermittelt.

Durch das Mapping des Schalldrucks konnte die räumliche Schalldruckverteilung im Ultraschallbad bestimmt werden. Daraus wurde die optimale Position für die Hull-Zelle ermittelt. Mit den Hydrophonmessungen am Messingblech kann in Kapitel 7 die Position und somit die Stromdichte mit dem dazugehörigen Schalldruck korreliert werden.

5 Visualisierung und Optimierung der Kavitationsaktivität im Ultraschallreaktor

5.1 Motivation

Bei ultraschallunterstützten heterogenen Fest/Flüssig-Reaktionen ist es von großer Bedeutung, dass eine gleichmäßige Verteilung von Kavitationsblasen an der Oberfläche des Feststoffes erreicht wird. Nur so kann man aussagekräftige Ergebnisse zum Ultraschalleinfluss auf die zu untersuchende chemische Reaktion erhalten. In diesem Kapitel wird die räumliche Verteilung der Kavitationsaktivität in den verschiedenen Ultraschallreaktoren und an der Substratoberfläche diskutiert. Die Verteilung wurde mittels SL- und SCL-Aufnahmen ermittelt und anschließend bei dem Reaktor für die stromlose Kupferabscheidung mit den Ergebnissen der numerischen Simulation verglichen. Um den Einfluss des Substrates bzw. der Anoden auf die SL- und SCL-Verteilung im Reaktor zu untersuchen, wurden die Versuche sowohl mit Substrat und Anoden als auch im leeren Reaktor durchgeführt. Der Hintergrund ist dabei, dass in die Lösung eingebrachte Festkörper die akustische Welle reflektieren, absorbieren und brechen können und so die gesamte räumliche akustische Verteilung beeinflussen. Damit würde es auch Auswirkungen auf die Verteilung der Kavitationsaktivität im Reaktor geben.

Die Optimierung der Kavitationsaktivitätsverteilung an der Substratoberfläche erfolgte bei dem stromlosen Kupferabscheidungssystem durch die Veränderung der Substratposition und dem Neigungswinkel des Substrates zur Transduceroberfläche. Jedoch konnten

beide Parameter bei dem elektrolytischen Kupferabscheidungsaufbau nicht variiert werden. Hier wurde die Verteilung der Kavitationsaktivität durch das Einblasen von Argon verändert und optimiert.

5.2 Reaktor für die stromlose Kupferabscheidung*

5.2.1 Sono-Lumineszenz und Sono-Chemolumineszenz

Zunächst wird die SL/SCL-Verteilung im Reaktor mit der Schutzplatte aus Quarzglas bei hohen Frequenzen (580, 860 und 1142 kHz) betrachtet. Wie schon im Abschnitt 4.2 gezeigt wurde, verringert sich die Leistung durch die Quarzglasplatte erheblich, so dass nur maximal 10 W (bei 1142 kHz) effektive Leistung im Reaktor erreicht werden kann. Durch die niedrige Ultraschalleistung ist die Intensität der SCL und SL recht gering. Somit sind eine hohe Belichtungszeit (30 s) und eine hohe ISO-Empfindlichkeit (ISO-6400 und ISO-25600) notwendig. Die ISO-Werte wurden so gewählt, dass man SL/SCL-Bilder mit ähnlicher Helligkeit erhält, um die verschiedenen Frequenzen, sowie die SL- und SCL-Aufnahmen, zu vergleichen.

5.2.1.1 Aktivitätsverteilung der Kavitationsblasen in Abwesenheit des Substrates

Abbildung 5.1a zeigt die Seitenansicht der räumlichen Verteilung der SL im Reaktor mit der Schutzplatte aus Quarzglas bei 860 kHz (40 W elektrische Leistung, 2,0 W effektive Leistung, 25 °C), ohne dass ABS-Substrat in die Lösung eingebracht wurde. Eine rot-orange Emission durch angeregte Natriumatome erscheint in Gegenwart des gelösten Salzes [54]. Die aktive Kavitationszone hat eine inhomogene Farbverteilung und ist vorwiegend im zentralen Teil des Reaktors zu beobachten. Die SL-Struktur besteht aus äquidistanten hellen und dunklen Streifen, die parallel zur Transduceroberfläche ausgerichtet sind. Das ist ein typisches Anzeichen für eine stehende akustische Welle. In Abbildung 5.1b ist die Verteilung der Lichtintensität als Funktion der Distanz zum Transducer aufgetragen, welche mittels der Bildbearbeitungs- und Bildanalysesoftware IMAGEJ ermittelt wurde. In der Nähe des Reaktorzentrums (98 mm) kann man deutlich

* Teile des Abschnitts wurden publiziert in [130] M. KAUER, V. BELOVA-MAGRI, C. CAIRÓS, H.-J. SCHREIER und R. METTIN: *Visualization and Optimization of Cavitation Activity at a Solid Surface in High Frequency Ultrasound Fields*. *Ultrason. Sonochem.* **34**, 474-483, 2017.

ein Maximum in der Lichtintensität ausmachen. Ein Maximum (139 mm) mit starker Intensität kann auch an der Flüssigkeitsoberfläche beobachtet werden, welches wahrscheinlich durch Brechung oder Reflexion des SL-Lichts an der leicht gewölbten Oberfläche verursacht wird (“Springbrunneneffekt” [137, 138]). In der Nähe der Schutzplatte (Unterseite des Bildes, 50 mm Abstand zum unterliegenden Transducer) ist keine SL-Emission sichtbar.

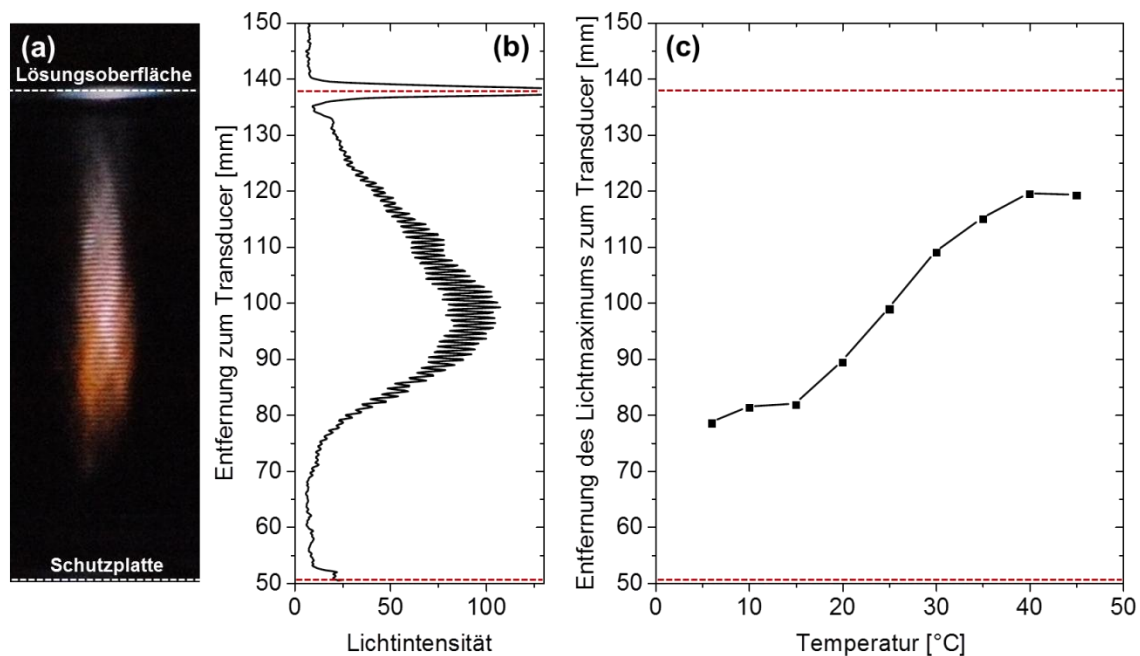


Abbildung 5.1: (a) SL-Aufnahme (ISO-25600, Bildbreite: 3,5 cm) im Reaktor mit Schutzplatte bei 25 °C; (b) Lichtintensität als Funktion der Distanz zum Transducer; (c) Position des SL-Maximums in Abhängigkeit der Temperatur; die Versuche wurden bei einer Frequenz von 860 kHz (40 W elektrische Leistung, 2 W effektive Leistung) durchgeführt. Die gestrichelten Linien markieren die Positionen der Lösungsoberfläche (oben) und der Schutzplatte (unten).

Das Schallfeld im verwendeten Reaktortyp (Bodenplatten- oder Wandtransducer) ist eine typische Zusammensetzung von laufender und stehender Welle [139, 140], wobei erwartet wird, dass der Anteil der laufenden Welle bei höheren Frequenzen durch die erhöhte Blasendichte ansteigt [36]. Das könnte dazu führen, dass Kavitationsblasen von der Transduceroberfläche durch die primäre Bjerknes-Kraft [12, 17, 131] wegbewegt werden [36, 141]. Hingegen deutet die ausgeprägte Modulation der SL-Intensität (horizontale Streifen) auf eine stehende Welle hin. Die SL-Emission erstreckt sich bis zur Flüssig-

keitsoberfläche, wobei sich die Intensität und auch die Modulation abschwächen. Die schnelle Translationsbewegung der Blasen in der Nähe der Schutzplatte würde sowohl die Abwesenheit von SL in dieser Region (zu schnelle Translationsbewegung für einen sphärischen Blasenkollaps), als auch die Tendenz zur ausgeprägten Na^* -Emission (rot-orange) im unteren Teil der SL erklären (langsame Translationsbewegung der Blasen mit ausreichendem sphärischen Kollaps für die SL, aber immer noch schnell genug für translationsbedingtes Jetting [56, 57]). Jedoch sind die genannten Gründe nur Vermutungen und es bedarf noch weiterer Untersuchungen (siehe auch [36, 141]). Andere Studien zeigen, dass auch die Hydroxylradikal-Produktion in stehenden Wellen moduliert ist [67], was auf eine direkte Korrelation von SL mit der chemischen Aktivität in der Lösung hindeutet. Die Ursache ist bei beiden Effekten der schwächere Blasenkollaps an den Druckknotenpunkten.

Im folgendem wird die SL-Struktur der stehenden Welle analysiert, um den Einfluss der Kavitationsblasen auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit vom Ultraschall zu bewerten. Da der Abstand zwischen den Lichtstreifen für eine planare Welle $\lambda_{1/2}$ sein sollte, kann die Schallgeschwindigkeit c für feste Frequenzen via $c = 2f\lambda_{1/2}$ berechnet werden. Bei der hier angewandten Frequenz von 860 kHz beträgt die gemessene halbe Wellenlänge $\lambda_{1/2} = 1,01$ mm, was einer Schallgeschwindigkeit von 1740 m/s entspricht. Das ist etwas höher als der Literaturwert von 1655,3 m/s, bei dem die Temperatur und der Salzgehalt der Lösung mit der folgenden Gleichung von KLEIS und SANCHEZ [142] berücksichtigt wird:

$$c(S, T) = a_0(T) + a_1(T) S, \quad (5.1)$$

wobei a_0 (1494,1 m/s) und a_1 (11,35 m/Gew.% · s) Koeffizienten sind und S der Salzgehalt der 3 M NaCl-Lösung (14,2 Gew.%, 25 °C) ist [143]. Da c nur 5 % vom Literaturwert abweicht, wird der Einfluss der Kavitationsblasen in der Flüssigkeit bei der numerischen Simulation (siehe Abschnitt 5.2.2) vernachlässigt und die berechnete Schallgeschwindigkeit für 3 M NaCl-Lösung verwendet.

Abbildung 5.1c zeigt die Position des SL-Emissionsmaximums im Reaktor in Abhängigkeit von der Flüssigkeitstemperatur (6 °C bis 45 °C) bei 860 kHz. Durch die Tempe-

raturveränderung der 3 M NaCl-Lösung verschiebt sich die Lage des zentralen SL-Maximums. Bei niedriger Betriebstemperatur (6 °C bis 15 °C) vergrößert sich die Distanz zwischen dem Lichtmaximum und der Transduceroberfläche leicht von 79 auf 82 mm. Ein Temperaturanstieg auf 40 °C führt zu einer Verschiebung des Maximums in Richtung der Flüssigkeitsoberfläche auf 120 mm. Jedoch ändert sich bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur (45 °C) die Lage des SL-Maximums nicht mehr signifikant. Die gemessene Wellenlänge und die daraus ermittelte Schallgeschwindigkeit verändern sich kaum über den untersuchten Temperaturbereich. Ein möglicher Grund für die Veränderung der SL-Verteilung im Reaktor könnten Instabilitäten der Kavitationsblasenform sein, die durch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität (wirkt sich auf die Dämpfung der akustischen Welle aus), des Dampfdrucks oder der Löslichkeit von Argon in 3 M NaCl-Lösung (verändert die Blasenpopulation und die Stärke des Kollapses) beeinflusst werden. Auf jeden Fall ist der Effekt der Temperatur auf die Kavitationsaktivität komplex [144] und kann verschiedene Ursachen haben [145]. Die weiteren Experimente wurden deshalb bei einer konstanten Temperatur von 25 °C durchgeführt.

5.2.1.2 Aktivitätsverteilung der Kavitationsblasen in Anwesenheit des Substrats

In Abbildung 5.2 sind SCL-Aufnahmen von der Luminol-Lösung in An- und Abwesenheit des ABS-Substrats bei verschiedenen Frequenzen (580, 860 und 1142 kHz) zusammengefasst. Die höchste SCL-Intensität ohne Substrat erscheint im zentralen Teil des Reaktors bei einer Frequenz von 860 kHz (vergleiche mit Abbildung 5.1a, ähnliche SL-Verteilung). Dagegen liegt bei 580 und 1142 kHz das SCL-Maximum im Bereich der Flüssigkeitsoberfläche. Die horizontalen SCL-Streifen, welche auf eine stehende Wellenstruktur hindeuten, sind nur für 580 und 860 kHz sichtbar, jedoch nicht bei einer höheren Frequenz von 1142 kHz. Das ist wohlmöglich dem Auflösungsvermögen der Digitalkamera (8 Pixel/mm) und nicht perfekt horizontalen SCL-Strukturen im dreidimensionalen Raum geschuldet.

Die SCL-Aufnahmen (Abbildung 5.2) zeigen die Wechselwirkungen der Ultraschallwelle mit dem ABS-Substrat, das in unterschiedlichen Abständen (130, 98 und 69 mm) parallel zur Transduceroberfläche positioniert wurde. Durch die Variation der Distanz zwi-

schen dem Transducer und des Substrats verändert sich auch die Struktur der SCL-Emission. Wie in Abbildung 5.2b zu sehen ist, sind die Lumineszenz-Streifen bei 580 kHz parallel zur Transduceroberfläche ausgerichtet und ihre Orientierung bleibt oberhalb vom Substrat unverändert. Bei 860 kHz (Abbildung 5.2c) formen die SCL-Streifen im unteren Teil des Reaktors eine schräg gekreuzte Struktur, die sich dann nahe der Flüssigkeitsoberfläche in horizontalen Linien entwickeln. Das deutet auf eine Übergangzone des Nahfeldes vom Transducer (mit Interferenzmaxima) zum Fernfeld (planare Wellen) hin [146]. Diese Struktur bleibt nach dem Einbringen des ABS-Substrats annähernd erhalten. Abbildung 5.2d zeigt die SCL-Verteilung für 1142 kHz, wo eine ausgeprägte Nahfeldstruktur mit zwei nach unten auslaufenden schrägen SCL-Bereichen um ein zentrales Minimum sichtbar ist, wobei sich eine Fokussierung der SCL im oberen Bereich des Reaktors entwickelt. Generell führt das Einbringen des Substrats zu Rückreflexion und Dämpfung der transmittierten Welle, aber die Stärke dieser Effekte ist abhängig von der Entfernung des Substrates vom Transducer und von der Ultraschallfrequenz. Die schwächste Transmission der Schallwelle bei 580 kHz erreicht man bei der niedrigsten Substratposition, während größere Abstände zum Transducer nur einen moderaten Transmissionsverlust vorweisen. Die Aufnahmen für höhere Frequenzen zeigen, dass immer ein signifikanter Anteil der akustischen Welle zurück reflektiert wird, was zu einer schwächeren (jedoch von ähnlicher Struktur) SCL-Struktur oberhalb des Substrats führt. Auf Grund der Reflexion verschiebt sich das SCL-Maximum unterhalb des ABS-Substrats und dabei entsteht eine stärkere Asymmetrie der Kavitationsaktivität zwischen der oberen und unteren Oberfläche des ABS-Substrats. Jedoch ist dieser Effekt weniger deutlich bei geringer Substrat/Transducer-Distanz auszumachen. Eventuell ist hier die Lücke von 17 mm zwischen der Schutzplatte und dem Substrat zu gering und beeinflusst die Kavitationsaktivität in diesem Bereich, so dass die Lumineszenz-Intensität niedrig ist.

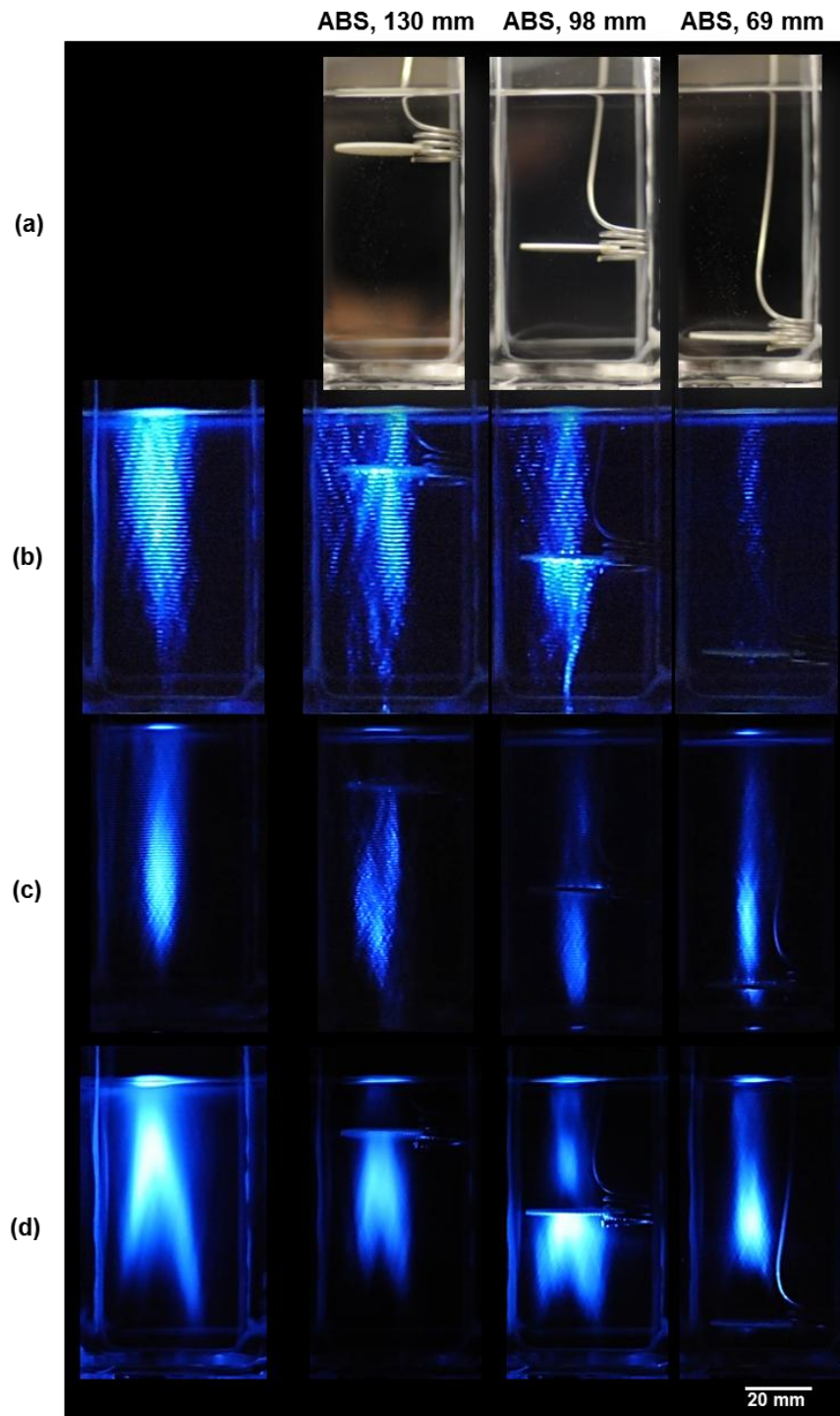


Abbildung 5.2: (a) Fotografien vom Reaktor mit ABS-Substrat; SCL-Aufnahmen bei Frequenzen von (b) 580 kHz (50 W elektrische Leistung, 6,09 W effektive Leistung, ISO-25600), (c) 860 kHz (20 W elektrische Leistung, 0,14 W effektive Leistung, ISO-6400) und (d) 1142 kHz (20 W elektrische Leistung, 0,48 W effektive Leistung, ISO-6400) in Ab- und Anwesenheit des ABS-Substrates, das in unterschiedlichen Entfernungen parallel zur Transduceroberfläche positioniert ist: 130 mm, 98 mm, und 69 mm (von links nach rechts).

Allgemein lässt sich sagen, dass bei einer horizontalen Ausrichtung des Substrats keine gleichmäßige Verteilung der SCL an der ABS-Oberfläche erreicht werden kann. Das wurde allerdings auch durch die Verteilung der SCL im leeren Reaktor ohne Substrat erwartet und wird offensichtlich durch das fokussierende Verhalten des akustischen Feldes hervorgerufen (hohe Intensität im zentralen Reaktorbereich). Dieser Effekt ist am stärksten ausgeprägt bei 860 kHz im Übergangsbereich vom Nah- zum Fernfeld, während es im Falle der „planaren Wellen“ (580 kHz) und des „Nahfelds“ (1142 kHz) zu einer besseren SCL-Bedeckung der unteren Substratoberfläche kommt. Die „besten“ Konditionen für eine Oberflächenbehandlung mit Kavitationsblasen in diesem System bei horizontaler Substratausrichtung sind dementsprechend bei einer Distanz zum Transducer von 98 mm und bei Frequenzen von 580 und 1142 kHz gegeben.

Um den Einfluss des Materials und der Oberflächeneigenschaften auf die Kavitationsaktivität an der Substratoberfläche zu untersuchen, wurde ein Messingblech, ein zweites Material, in den Reaktor positioniert. Für alle untersuchten Frequenzen und Abständen zwischen Messing-Substrat und Transducer (wie schon bei ABS) zeigt sich ein deutlicher Unterschied der SCL-Verteilung an der Substratoberfläche gegenüber ABS. In Abbildung 5.3 werden die SCL-Aufnahmen für ABS und Messing miteinander verglichen. Der Abstand zum Transducer beträgt bei beiden Substraten 98 mm und die Frequenz liegt bei 860 kHz. Oberhalb des Messingsubstrates kann keine Lichtemission beobachtet werden (Abbildung 5.3b), was auch bei allen anderen Parametern (Distanz zu Transducer und Frequenz) der Fall ist. Erklären kann man diesen Effekt mit der starken Reflexion, die sich auch in der unterschiedlichen spezifischen akustischen Impedanz Z widerspiegelt. Mit $Z_{\text{Wasser}} = 1,5 \text{ MPa s m}^{-1}$, $Z_{\text{ABS}} = 2,3 \text{ MPa s m}^{-1}$ und $Z_{\text{Messing}} = 40,6 \text{ MPa s m}^{-1}$ [129] erhält man mittels der Gleichung $r = (Z_2 - Z_1)/(Z_2 + Z_1)$ den Reflexionsgrad r von 0,21 für die Wasser/ABS-Phasengrenze und 0,93 für die Wasser/Messing-Phasengrenze. Zusätzlich kann die Substratdicke in Relation zur akustischen Wellenlänge eine Rolle spielen, was aber hier als ein untergeordneter Einflussfaktor angesehen wird und in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet und berücksichtigt wird. Auf jeden Fall konnte gezeigt werden, dass auch Materialeigenschaften des festen Substrats (zusammen mit der akustischen Feld- / Substratgeometrie) einen starken Einfluss

auf die oberflächennahe Kavitationsaktivität haben, was hier zur Abwesenheit von optisch aktiven Kavitationsblasen oberhalb des Messingblechs führt.

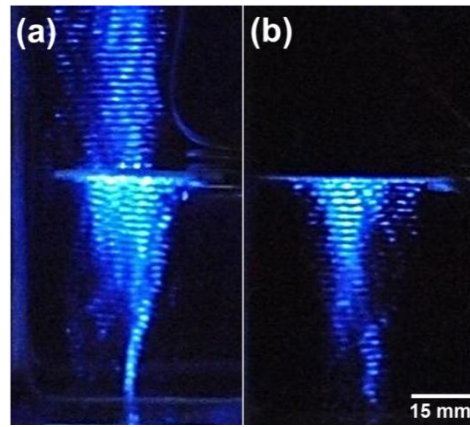


Abbildung 5.3: SCL-Aufnahmen (ISO-25600) bei 580 kHz (50 W elektrische Leistung, 6,09 W effektive Leistung) mit (a) ABS und (b) Messing; die Substrate wurden parallel im Abstand von 98 mm zur Transduceroberfläche positioniert.

Nun werden geometrische Aspekte im Detail untersucht. Ein wichtiger Parameter, der zum Erreichen eines homogenen akustischen Feldes bzw. einer Kavitationsverteilung an der festen Oberfläche berücksichtigt werden muss, ist die Orientierung des Substrats im Reaktor gegenüber dem Transducer. Abbildung 5.4 zeigt SCL-Aufnahmen mit dem ABS-Substrat für verschiedene Neigungswinkel (0° , 45° , 83° und 90° zur Horizontalen) bei ähnlichen Distanzen zwischen dem Transducer und der unteren Kante des Substrats (98, 98, 83 und 85 mm). Alle drei hohen Frequenzen wurden untersucht. Die Substratseite, welche in Richtung der Transduceroberfläche liegt, wird als Vorderseite und die gegenüberliegende Fläche als Rückseite definiert. Grundsätzlich kann beobachtet werden, dass der Neigungswinkel die räumliche Verteilung des akustischen Felds im Reaktor und auf der Substratoberfläche stark beeinflusst. Dieser Effekt kann nun dazu genutzt werden, durch die Variation des Neigungswinkels die Verteilung der Kavitationsaktivität an der Oberfläche des Substrats zu optimieren. Wie schon zuvor diskutiert wurde, führt im Falle einer horizontalen Ausrichtung des Substrats (0°) die Reflexion der Schallwelle an der Flüssigkeit/ABS-Grenzfläche zu einer erhöhten SCL-Aktivität an der Vorderseite. Die laterale SCL-Verteilung auf der festen Oberfläche stimmt gut mit dem SCL-Profil überein und zeigt somit eine erhöhte SCL-Aktivität am Zentrum des Substrates (beson-

ders bei 860 kHz). Die nahezu planaren Wellen bei 580 kHz werden bei einem Neigungswinkel von 45° spiegelbildlich zur linken Seite hin reflektiert. Höhere Frequenzen, bei denen die Nahfeld-Interferenzen stärker ausgeprägt sind, zeigen durch die Reflexion weniger klare Strukturen, zum Beispiel bei 1142 kHz kann nur ein schwacher SCL-Strahl in Substratrichtung (oben-links) beobachtet werden. Wenn das Substrat vertikaler zur Transduceroberfläche (83° und 90°) positioniert wird, dann verhält es sich eher wie ein Beugungsobjekt als ein Reflektor für die akustische Welle. Das führt zu einer Aufspaltung der SCL-Struktur in einen linken und rechten Teil, was gut bei 580 kHz zu erkennen ist. Bei 83° zeigt die SCL-Verteilung eine ausgeprägte Asymmetrie hinsichtlich einer starken SCL-Emission zur linken Seite (Vorderseite), während der hintere Teil (Rückseite) im „Schatten“ liegt und keine SCL-Aktivität vorhanden ist. Das Weiterbestehen der Asymmetrie für die vertikale Ausrichtung (90°) bei 860 und 1142 kHz ist unerwartet und kann möglicherweise auf eine ungleichmäßige Wellenausbreitung vom Transducer oder auf die Anwesenheit des Probenhalters zurückgeführt werden.

Zusammenfassend ist ein Trend zu erkennen, dass die Transmission durch größere Neigungswinkel des Substrates verringert wird und so dessen Rückseite eine geringe SCL-Aktivität aufweist. Andererseits ist die SCL-Aktivität an der Vorderseite intensiver und homogener verteilt. Eine gute Verteilung der SCL-Emission an der Vorderseite des Substrats kann mit einem Neigungswinkel von 83° für alle untersuchten Frequenzen erreicht werden.

Um die Resultate der SCL-Experimente in Bezug auf eine homogene Verteilung der Kavitationsaktivität an der ABS-Vorderseite zu verifizieren, wurden SL-Versuche in 3 M NaCl-Lösung bei 25°C durchgeführt. Die optimierten Parameter für die Substratposition und den Neigungswinkel von 83° wurden dabei verwendet. Die SL-Emission wurde mit und ohne Substrat bei 580, 860 und 1142 kHz aufgenommen. Dabei wurde für jede Frequenz eine optimierte Ultraschallleistung ausgewählt, so dass die Bilder zur Untersuchung der SL-Feinstruktur (resultierend von der stehenden Welle) geeignet waren. Die Resultate sind in Abbildung 5.5 zusammengefasst.

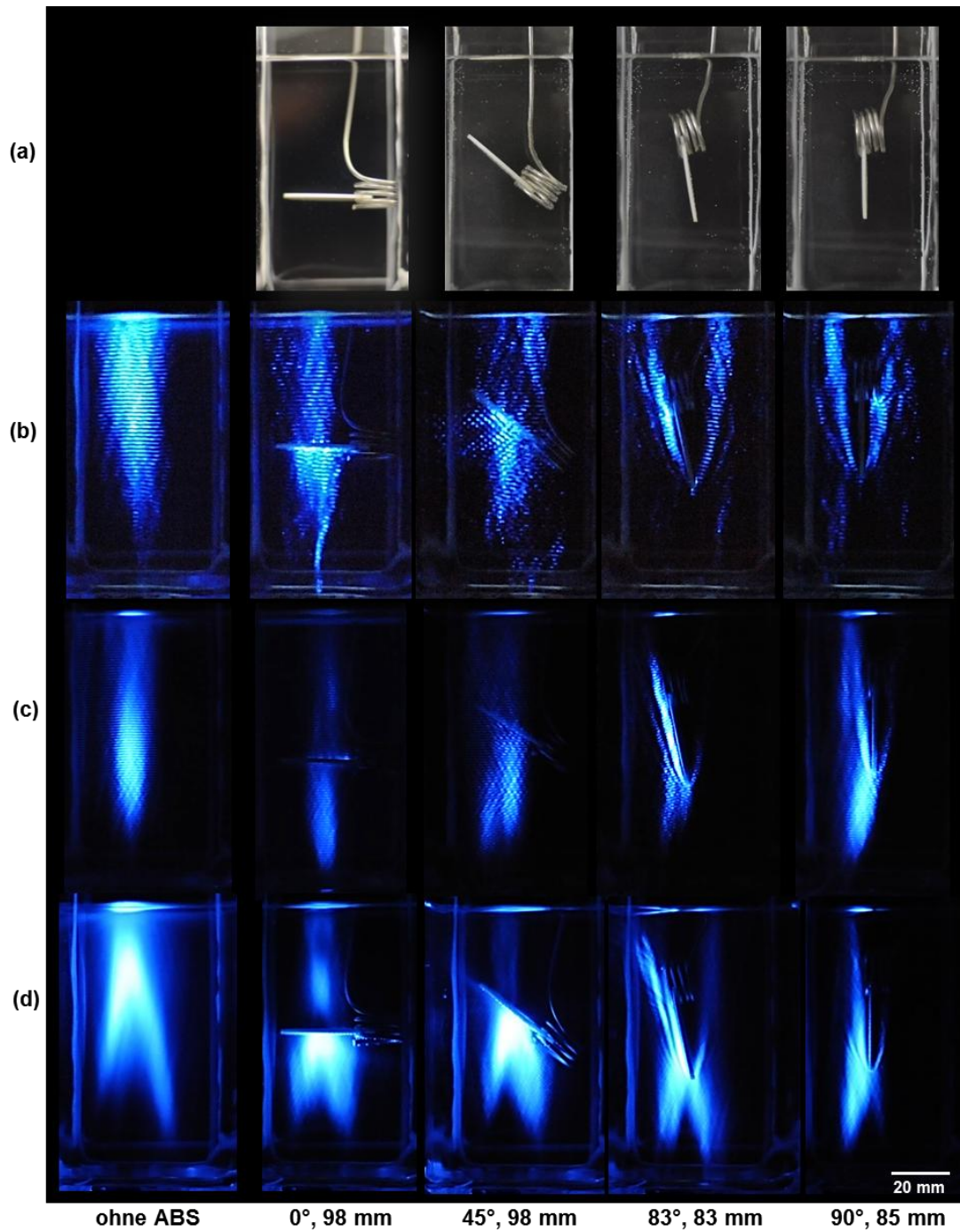


Abbildung 5.4: (a) Fotografien vom Reaktor mit ABS-Substrat; SCL-Aufnahmen bei Frequenzen von (b) 580 kHz (50 W elektrische Leistung, 6,09 W effektive Leistung, ISO-25600), (c) 860 kHz (20 W elektrische Leistung, 0,14 W effektive Leistung, ISO-6400) und (d) 1142 kHz (20 W elektrische Leistung, 0,48 W effektive Leistung, ISO-6400) in Ab- und Anwesenheit des ABS-Substrates, das in unterschiedlichen Entfernungen und Neigungswinkel zur Transduceroberfläche positioniert ist: 0°, 98 mm; 45°, 98 mm; 83°, 83 mm; 90°, 85 mm (von links nach rechts).

Bei allen untersuchten Frequenzen zeigt sich eine rot-orange SL-Emission (Abbildung 5.5a–d), hervorgerufen von der Na^* -Emission um die 589 nm im elektromagnetischen Spektrum. Die Farbe der SL-Emission verändert sich bei der höchsten untersuchten Frequenz von 1142 kHz zu blau-weiß (Abbildung 5.5e, f), weil die Intensität der Natriumlinie verringert wird, währenddessen das Emissionskontinuum konstant bleibt [55, 147]. Diese Beobachtung stimmt auch mit anderen Studien über die Frequenzabhängigkeit der Emissionslinien überein [54, 55] und könnte auf eine geringere Eintragung der flüssigen Phase in den Kavitationsblasen hindeuten, verursacht durch eine stark sphärisch ausgeprägte Blasendynamik bei höheren Frequenzen. Die SL-Aufnahmen zeigen bei 1142 kHz einen Farbgradienten in der Lumineszenz von weiß nach rot in Richtung des Transducers (vergleiche mit Abbildung 5.1 und die dazugehörigen Anmerkungen).

Die SL-Strukturen im Reaktor ohne ABS-Substrat sind vergleichbar mit den Strukturen der SCL. Bei den zwei niedrigen Frequenzen sind wieder stehende Wellen sichtbar (Abbildung 5.5a, c). Die Region mit SL-Aktivität wird durch das Einbringen vom Substrat kleiner und erscheint nun an der Vorderseite vom ABS (Abbildung 5.5b, d, f), während auf der Rückseite keine Aktivität registriert werden kann. An der unteren Kante und entlang des Substrats kann man Interferenzstreifen sehen, verursacht durch schräg reflektierte Schallwellen. Zusätzlich sind bei 580 und 860 kHz die Streifenstrukturen der stehenden Welle gut aufgelöst (unscharf bei 1142 kHz). Interessanterweise ist eine rötliche SL-Emission an der unteren Substratkante bei 1142 kHz sichtbar, was auf einen Einfluss der festen Oberfläche auf die Blasendynamik in ihrer Nähe hinweist. Im Allgemeinen erscheint der Kontrast und die Schärfe von den Strukturen der stehenden Welle bei der SL höher zu sein als bei den SCL-Aufnahmen. Für beide Lumineszenz-Methoden kann eine relativ homogene Lichtverteilung entlang der ABS-Frontseite bei 83° Neigungswinkel festgestellt werden. Folglich kann man darauf schließen, dass die Lichtverteilung auch mit einer relativ gleichmäßigen Kavitationsaktivität an der Vorderseite des Substrats korrelieren müsste.

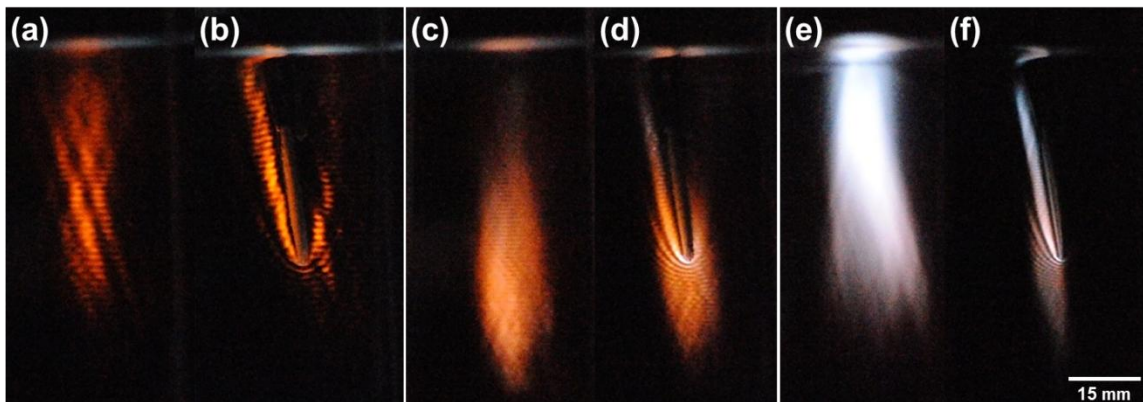


Abbildung 5.5: SL-Aufnahmen (ISO-25600) ohne ABS-Substrat [(a) 580 kHz, 40 W elektrische Leistung, 1,96 W effektive Leistung; (c) 860 kHz, 38 W elektrische Leistung, 1,80 W effektive Leistung; (e) 1142 kHz, 28 W elektrische Leistung, 2,06 W effektive Leistung] und mit ABS-Substrat bei einem Neigungswinkel von 83° und einem Abstand zum Transducer von 102 mm [die elektrische und effektive Leistung ist die Gleiche wie ohne Substrat: (b) 580 kHz; (d) 860 kHz; (f) 1142 kHz].

Die Verschiebung der SL-Region zur ABS-Oberfläche ist gut erkennbar bei 860 kHz und einer geringen effektiven Ultraschalleistung von 0,14 W (20 W elektrische Leistung, die auch für die SCL-Aufnahmen verwendet wurden), wie in Abbildung 5.6 gezeigt wird. In diesem Fall ist das Substrat 83 mm vom Transducer entfernt positioniert bei einem Neigungswinkel von 83° (Abbildung 5.6b, c). Das akustische Feld und/oder die Kavitationsblasen wechselwirken mit der Substratoberfläche und der Großteil der optisch aktiven Kavitationsblasen erscheint dadurch im Bereich der ABS-Vorderseite (Abbildung 5.6c).

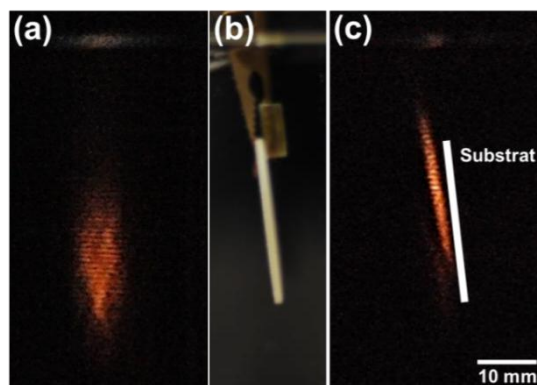


Abbildung 5.6: SL-Aufnahmen (ISO-25600, 860 kHz, 20 W elektrische Leistung, 0,14 W effektive Leistung) ohne ABS-Substrat (a) und mit Substrat (c); (b) Fotografie vom eingetauchten ABS-Substrat beim Neigungswinkel von 83° und 83 mm Abstand vom Transducer.

Es sei erwähnt, dass es keine wesentlichen Unterschiede zwischen der SL- und SCL-Verteilung in der Nähe des Substrats bei 83° Neigungswinkel gibt (vergleiche mit Abbildung 5.4b, c, d bei 83° und Abbildung 5.5b, d, f). Allerdings ist der Bereich der Lichtemission bei der SCL etwas größer als bei der SL, was mit den Ergebnissen in [36] übereinstimmt.

5.2.2 Numerische 2D Simulation

Abbildung 5.7b zeigt die simulierte Verteilung der Druckamplitude im Reaktor für die stromlose Kupferabscheidung bei einer Frequenz von 860 kHz (zur Methode siehe Abschnitt 3.9). Man erkennt eine ausgebildete stehende Welle über die gesamte Gefäßhöhe, deren Amplitude um die Symmetrieachse maximal wird. Dies entspricht auch im Wesentlichen dem Bild der SL-Emissionen um den zentralen Bereich (Abbildung 5.7a), wobei man von einem Schwellwert für den Wechseldruck ausgehen muss, bevor SL einsetzt (daher kein SL-Signal am Rand). Es fällt allerdings auf, dass der Bereich über dem Boden nicht leuchtet, während die Simulation dort ähnliche Druckwerte liefert wie darüber. Vermutlich kommen hier zusätzliche Effekte ins Spiel, die nicht mit linearer Schallausbreitung erfasst werden. Mögliche schnelle Blasenbewegungen und -wechselwirkungen in der unteren Zone könnten die SL dort unterdrücken. Auf stärker deformierte Blasen in der Nähe des Schallwandlers deutet auch die orange Farbe hin, die im unteren Teil des Leuchtgebiets dominiert (vergleiche Abschnitt 5.2.1.1 und [56]). Weiterhin wurde auch jegliche Dämpfung der Schallausbreitung durch die Kavitationsblasen in der Simulation vernachlässigt, wodurch eventuell die Ausdehnung der Region mit hohem Wechseldruck überschätzt wird. Dämpfungseffekte durch Kavitation können relativ groß werden (siehe zum Beispiel [140]). Ihre Behandlung führt an dieser Stelle aber über die Zielsetzung der Arbeit hinaus.

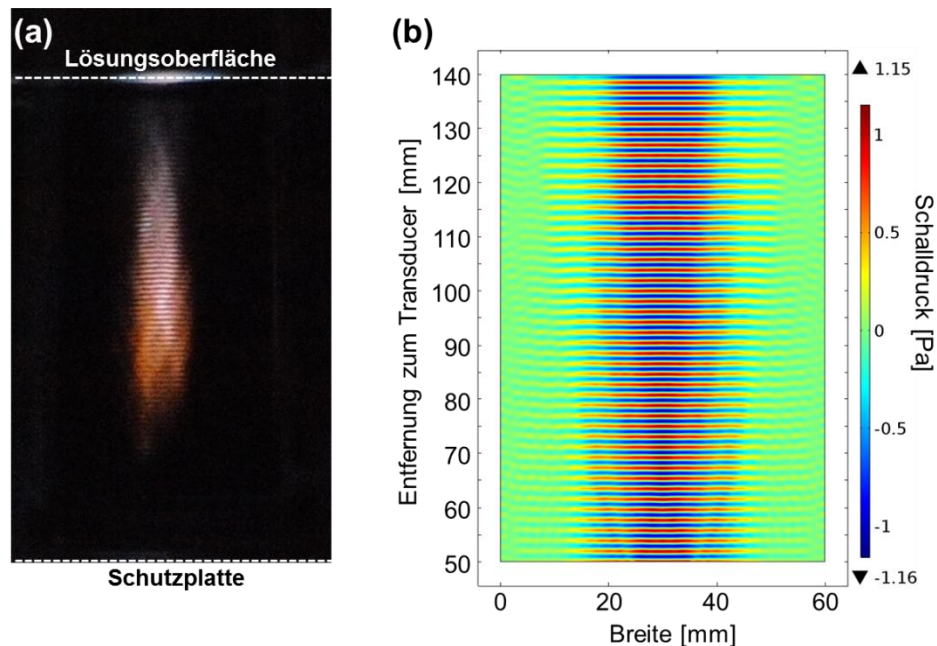


Abbildung 5.7: (a) SL-Aufnahme (ISO-25600, Bildbreite: 6 cm) im Reaktor mit Schutzplatte bei 25 °C und einer Frequenz von 860 kHz (40 W elektrische Leistung, 2 W effektive Leistung). (b) Ergebnis der numerischen Simulation der Schalldruckverteilung im Ultraschallreaktor bei 860 kHz.

In Abbildung 5.8a sind die Ergebnisse der 2D Simulationen des Schalldruckfelds für unterschiedliche Neigungswinkel bei 580 kHz dargestellt. Es kann eine gute Übereinstimmung zwischen den numerischen Simulationen und den experimentellen Ergebnissen (Abbildung 5.8b) bei reduziertem (effektivem) Transducerdurchmesser von 10 mm erzielt werden. Die Regionen mit hohem Schalldruck spiegeln sich solide in der SCL-Verteilung wieder und die Korrelation zwischen dem Schallfeld und der SCL kann nachvollzogen werden, obwohl nicht alle berechneten Bereiche mit hohem Schalldruck auch als helle Zonen im SCL-Experiment erscheinen. Auffällig ist die gute Übereinstimmung in der Nähe vom Substrat. Sowohl in der Simulation als auch bei den SCL-Abbildungen kann man eine relativ gleichmäßige Aktivität der SCL bzw. gleichverteilten Schalldruck bei 83° registrieren.

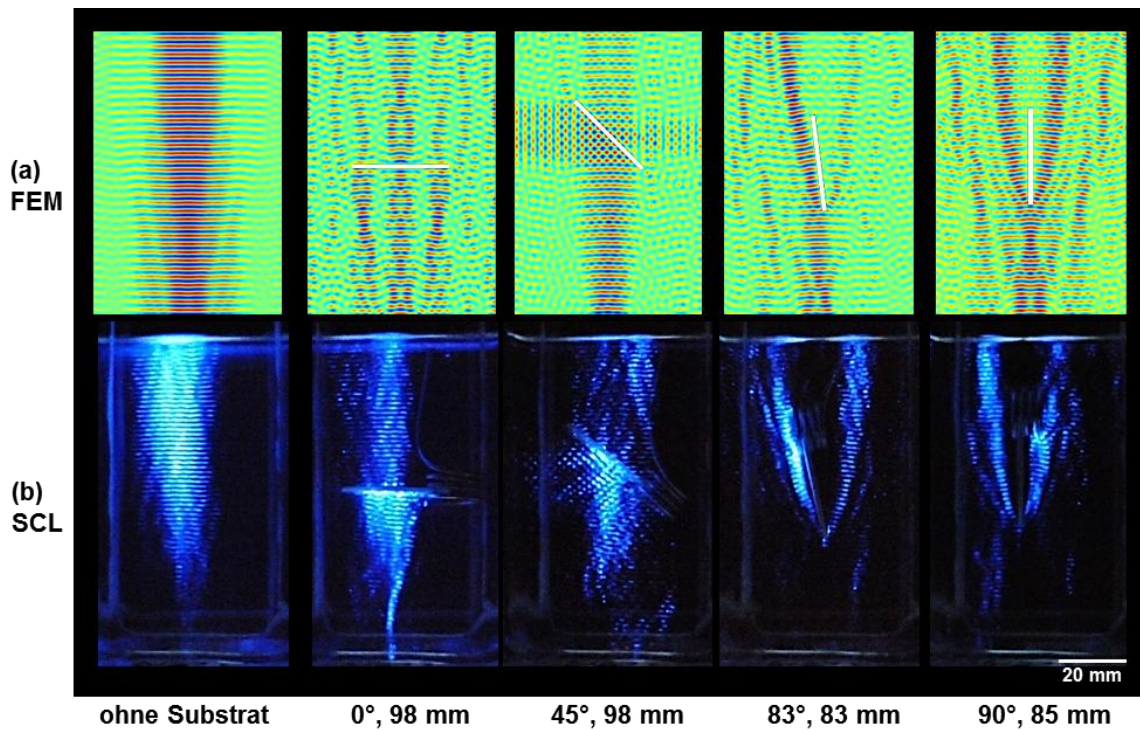


Abbildung 5.8: (a) Ergebnis der numerischen Simulationen der Schalldruckverteilung und (b) SCL-Abbildungen (ISO-25600, 50 W elektrische Leistung, 6,09 W effektive Leistung) im Ultraschallreaktor ohne und mit ABS-Substrat bei 580 kHz; der Neigungswinkel des Substrats und die Entfernung zum Transducer variiert: 0°, 98 mm; 45°, 98 mm; 83°, 83 mm; 90°, 85 mm.

Das ist auch bei den anderen Frequenzen der Fall, wie in Abbildung 5.9 für einen Neigungswinkel von 83° dargestellt ist. Auch hier kann man die SCL-Struktur mit dem berechneten Schalldruckfeld am Substrat gut korrelieren. Zusammenfassend kann man sagen, dass die Simulation des Schallfeldes in einem Ultraschallreaktor grob eine Aussage über die Verteilung der Kavitationsaktivität sowohl mit anderen Materialien als auch Geometrien vorhersagen lässt, wenn die Emissionscharakteristik und die akustischen Eigenschaften der Materialien ausreichend berücksichtigt werden. Es scheint für eine einfache Simulation auch nicht unbedingt notwendig, den Einfluss von Blasen auf die Schallausbreitung in die Simulation einfließen zu lassen.

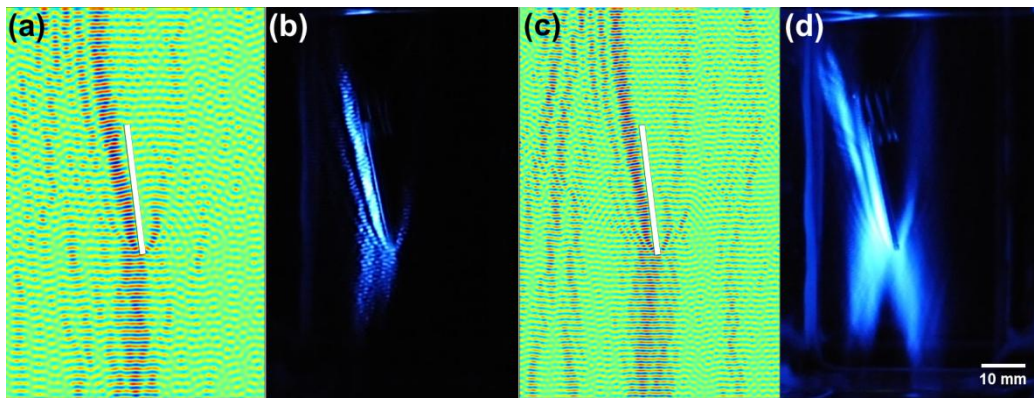


Abbildung 5.9: Ergebnis der numerischen Simulationen der Schalldruckverteilung für (a) 860 kHz und (c) 1142 kHz; SCL-Abbildungen (ISO-6400) im Ultraschallreaktor bei (b) 860 kHz (20 W elektrische, 0,14 W effektive Leistung) und (d) 1142 kHz (20 W elektrische Leistung, 0,48 W effektive Leistung); das ABS-Substrat hat einen Neigungswinkel von 83° und ist 83 mm vom Transducer entfernt.

5.3 Reaktor für die elektrolytische Kupferabscheidung

Abbildung 5.10 zeigt den Aufbau für die elektrolytische Kupferabscheidung, der für die folgenden Versuche verwendet wurde. Im Quarzglasreaktor befinden sich auf gegenüberliegenden Seiten die inerten Anoden, die von Membranen umgeben sind. Parallel dazu ist das Substrat zwischen beiden Membranen an einem Probenhalter befestigt. Bei dem Substrat handelt es sich um ein verkupfertes Trägermaterial mit $200\ \mu\text{m}$ -THs und $100\ \mu\text{m}$ -BMVs (siehe Abbildung 5.14a). Von beiden Seiten ist im unteren Teil des Reaktors das Einblasen von Argon möglich. Alle Aufnahmen der SL und SCL wurden bei einer Lösungstemperatur von $25\ ^\circ\text{C}$ durchgeführt.

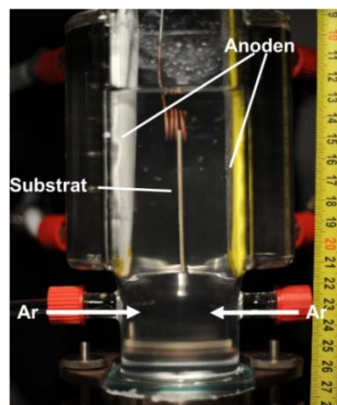


Abbildung 5.10: Ultraschallreaktor für die elektrolytische Kupferabscheidung.

5.3.1 SL/SCL bei hohen Frequenzen

In der Abbildung 5.11 sind SCL- und SL-Aufnahmen vom Reaktor ohne Anoden und ohne Substrat bei hohen Frequenzen (580, 860 und 1142 kHz) abgebildet. Die elektrische Leistung wurde dabei von 5 W bis 50 W variiert. Es wurden Bilder von der SL/SCL für die verschiedenen Frequenzen bei gleicher elektrischer Leistung aufgenommen. Es sei erwähnt, dass die Lichtintensität der SCL deutlich höher ist als bei der SL. Das ist in Abbildung 5.11 nicht zu erkennen, weil bei den SCL-Bildern ein deutlich geringerer ISO-Wert (SCL: ISO-4000, SL: ISO-25600) und eine kürzere Belichtungszeit (SCL: 15 s, SL: 30 s) als bei den SL-Bildern verwendet wurden. So wurde sichergestellt, dass die Aufnahmen eine ähnliche Helligkeit haben, wodurch die SL- und SCL-Abbildungen besser miteinander verglichen werden können.

Wie schon im vorigen Abschnitt beobachtet wurde, kann man bei 580 und 860 kHz alternierend helle und dunkle Streifen parallel zur Transduceroberfläche erkennen. Allerdings „verschwimmen“ die Streifen mit zunehmender elektrischer Leistung. Wahrscheinlich ist dieser Effekt der ultraschallinduzierten Strömung geschuldet, die mit zunehmender Schallintensität zunimmt. Durch eine erhöhte Strömung, welche nach oben gerichtet ist, bewegt sich die Flüssigkeitsoberfläche. Bei hoher elektrischer Leistung (50 W) kann man sogar den „Springbrunnen“-Effekt beobachten [137, 138]. Die Bewegung an der Oberfläche verändert die stehende Welle im Reaktor. Dadurch kann man in den zeitlich gemittelten SL- (30 s) und SCL-Aufnahmen (15 s) die Streifen nicht oder nur noch unscharf erkennen. Eine andere Ursache könnte die hohe Anzahl von Kavitationsblasen sein, wodurch die Dissipation und damit der Anteil der laufenden Welle erhöht wird. Dies würde zu weniger ausgeprägten Maxima und Minima in der Stehwelle führen.

Mit zunehmender elektrischer Leistung verstärkt sich im Allgemeinen die Intensität der SL und SCL, die Leuchtzone dehnt sich nach unten aus, und das Lichtmaximum verschiebt sich teilweise in Richtung der Flüssigkeitsoberfläche. Hierbei treten im SL/SCL-Emissionsbereich ab einer elektrischen Leistung von 15 W zwei dominante Bereiche auf (ähnlich umgekehrtes V). Dies könnte durch Nahfeldeffekte oder eine inhomogene Schallemission des Transducers verursacht werden.



Abbildung 5.11: SCL-Aufnahmen (links, ISO-4000, 15 s Belichtungszeit) und SL-Aufnahmen (rechts, ISO-25600, 30 s Belichtungszeit) im Ultraschallreaktor für die elektrolytische Kupferabscheidung ohne Anoden und ohne Substrat; die elektrische Leistung variiert von 5 bis 50 W für die verwendeten Frequenzen (580, 860 und 1142 kHz).

Das Fehlen der Lichtemissionen nahe der Transduceroberfläche wurde oben schon diskutiert und könnte mit (zu) schnell bewegten und/oder wechselwirkenden Blasen erklärt werden. Bei einer elektrischen Leistung über 20 W gibt es eine hohe Übereinstimmung zwischen der SL- und SCL-Verteilung. Das Intensitätsmaximum befindet sich nahe der Flüssigkeitsoberfläche. Oberhalb der Gaseinblasung ist im gesamten Reaktor eine SL/SCL-Emission sichtbar. Jedoch zeigt sich abweichend bei 860 kHz in den SCL-Abbildungen ein Maximum, das sich bei 30 und 40 W eher in der Reaktormitte befindet. Bei elektrischen Leistungen ≤ 15 W sind deutliche Unterschiede zwischen SL und SCL auszumachen. Das wird insbesondere bei einer Frequenz von 580 kHz deutlich. Bei 5 und 10 W befindet sich ein längeres SCL-Band nahezu entlang der gesamten Reaktorhöhe (außer in der Nähe des Transducers). Die SL-Aktivität ist jedoch nur im oberen Teil des Reaktors sichtbar. Ein möglicher Grund könnten die leicht unterschiedlichen Eigenschaften der Lösungen sein (NaCl- und Luminollösung, leicht verschiedene Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung, eventuell andere Gaslöslichkeit). Dadurch könnten die akustische Intensitätsverteilung und auch die Dynamik und Entstehung der Kavitationsblasen beeinflusst werden. Vermutlich sieht man aber in den Differenzen tatsächlich auch Unterschiede in den Blasenpopulationen, die SCL bzw. SL hervorbringen: Für intensivere SCL vermutet man eher nicht-sphärisch kollabierende Blasen, die Flüssigkeit in die Gasphase teilweise einmischen und erzeugte freie Radikale wieder in die Flüssigkeit austragen können, während für intensive SL vermutlich ein hinreichend kugelförmiger Kollaps notwendig ist. Diese mikroskopischen Bilder sind allerdings Vermutungen und können hier nicht direkt beobachtet oder nachgewiesen werden.

Bei 1142 kHz scheint die Kavitationsschwelle höher zu liegen als bei niedrigen Frequenzen. Bei einer elektrischen Leistung von 5 W kann man nur eine sehr schwache SCL-Emission beobachten. Dagegen gibt es keine wahrnehmbare Lichtemission in der NaCl-Lösung. Wie schon bei niedriger effektiver Leistung im Ultraschallreaktor mit der Schutzplatte zu beobachten war, kann auch hier eine frequenzabhängige Farbveränderung der SL beobachtet werden. Bei niedriger Frequenz (580 kHz) ist die SL-Lichtemission rot-orange und bei hoher Frequenz (1142 kHz) erhält man eine weiß-bläuliche Farbe. Auch hier ist womöglich die Kollapsform der Blasen verantwortlich, wie bereits oben erläutert.

Die Verteilung der SL im Reaktor mit Anoden und Substrat ist in Abbildung 5.12 zusammengefasst. Zum einem zeigt sie die SL ohne das Einblasen von Argon und zum anderen mit sehr starker Argoneinströmung während der Belichtung. SCL-Experimente waren nicht möglich, da anscheinend das Luminol mit dem Substrat und/oder den Anoden reagierte und die Lösung ohne Ultraschalleintrag von alleine leuchtete.

Zunächst werden die SL-Aufnahmen ohne Argonbegasung diskutiert. Das Einbringen der Anoden und des Substrats hat eine deutliche Auswirkung auf die räumliche SL-Verteilung und die Intensität der SL. Die Lichtintensität ist eindeutig schwächer. Der Schalldruck könnte durch die eingebrachten Festkörper gedämpft werden. So liegt die Leistungsschwelle bei optisch aktiven Blasen für 860 kHz bei 10 W und für 1142 kHz sogar bei 20 W. Außerdem wird sich die räumliche Schalldruckverteilung ändern, was man anhand der SL-Verteilung beobachten kann. Die höchste Anzahl von optisch aktiven Kavitationsblasen befindet sich generell in der Nähe des Substrats. Bei geringer elektrischer Leistung erkennt man bei 580 und 860 kHz einen optisch aktiven Bereich an der unteren Kante des Substrates, der sich nach oben hin auf beiden Substratseiten aufspaltet. Durch die Erhöhung der elektrischen Leistung lässt sich der optisch aktive Bereich am Substrat weiter nach oben ausdehnen, so dass bei 50 W eine Lichtemission entlang des gesamten Substrats erreicht werden kann, jedoch mit inhomogener Intensitätsverteilung. Eine Frequenz von 1142 kHz führt dagegen lediglich zu einer SL im oberen Bereich des Substrates.

Mit starker Argonbegasung kann die räumliche SL-Verteilung verändert werden (siehe Abbildung 5.12, rechts). Unterhalb von 15 W befindet sich das Maximum der SL zwischen der Gaseinblasung und dem Substrat. Durch eine Leistungserhöhung auf 50 W ist im ganzen Reaktor oberhalb der Gaseinblasung eine SL-Emission sichtbar, die homogener verteilt ist als mit fehlender Argonbegasung. Durch das Einblasen von Argon erhält man auf kurzen Zeitskalen ein fluktuierendes System, weil die aufsteigenden Gasblasen die Schallwellen an der Gas/Flüssig-Grenzfläche reflektieren. Dadurch ändert sich die räumliche Schalldruckverteilung über die Zeit und die SL-Intensität ist durch die zeitliche Mittelung im Reaktor gleichmäßiger verteilt.

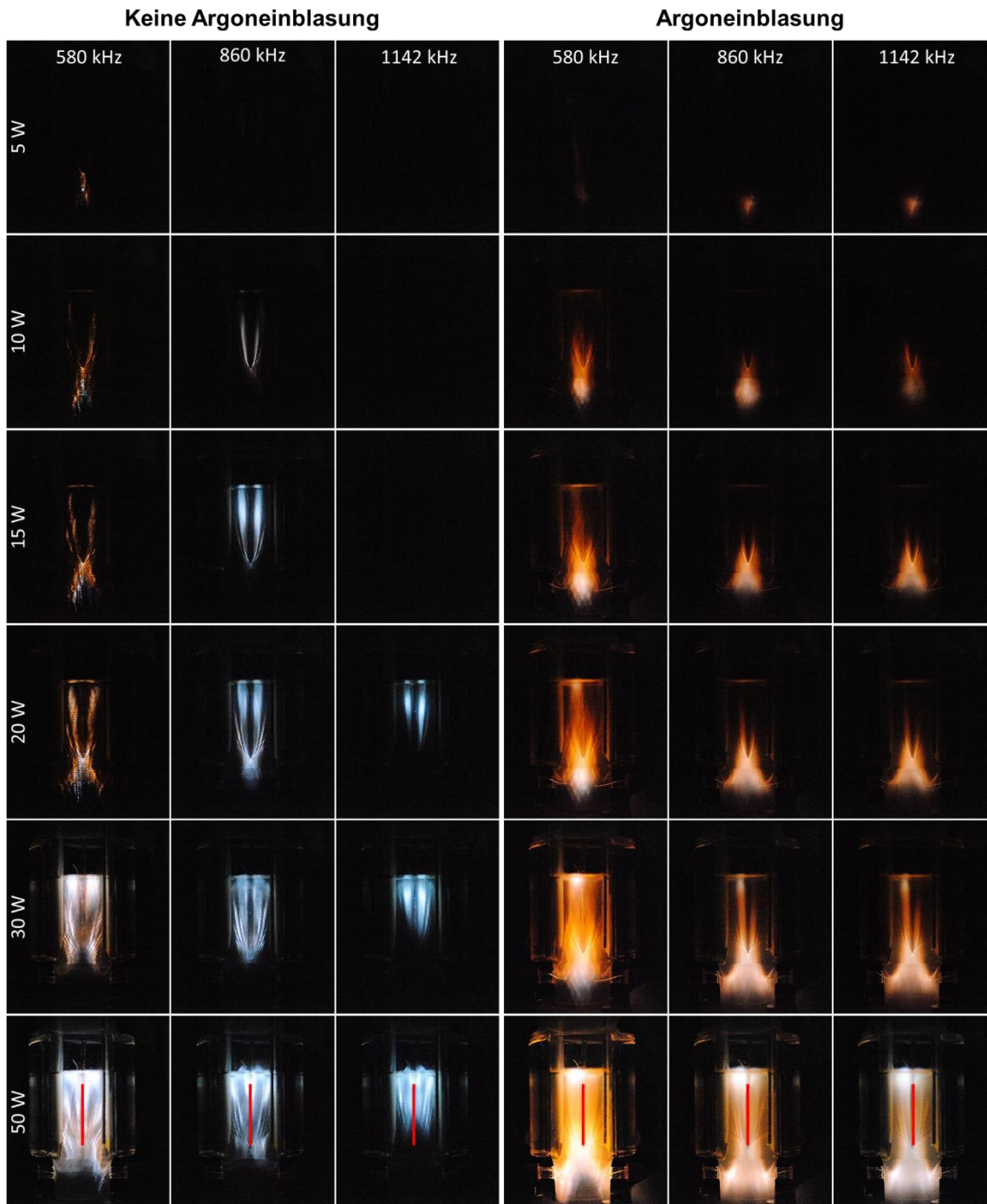


Abbildung 5.12: SL-Aufnahmen (ISO-25600, 30 s Belichtungszeit) im Ultraschallreaktor für die elektrolytische Kupferabscheidung mit Anoden und Substrat; die elektrische Leistung variiert von 5 bis 50 W für die verwendeten Frequenzen (580, 860 und 1142 kHz). Auf der rechten Seite der Abbildung erfolgt während der Belichtung eine starke Argoneinblasung. Die Substratposition im Reaktor ist bei 50 W rot markiert und ist in allen Aufnahmen an der gleichen Position.

Das starke Einblasen von Gas unterhalb des Substrates scheint eine gute Methode bei hohen Frequenzen zu sein, um eine gleichmäßige Kavitationsblasenverteilung an der Substratoberfläche zu erreichen.

Neben der SL-Verteilung verändert sich mit der Argonbegasung auch die Farbe der SL-Emission. Die SL hat bei allen hohen Frequenzen und bei jeder Leistung eine rötliche Farbe. Durch die aufsteigenden Blasen wird eine Strömung im Reaktor induziert, was zum Jetting der Kavitationsblasen führen kann. Dieser unsymmetrische Kollaps kann dann zu einer verstärkten rötlichen Emission führen, die durch die Eintragung von Natrium in die Kavitationsblase hervorgerufen wird [55]. Auch wird die Blasendynamik bei erhöhtem Gasgehalt in der Lösung verändert. Der Kollaps sollte weniger stark ausgeprägt sein.

5.3.2 SL/SCL bei niedriger Frequenz

Bei dem 38,5 kHz-Transducer konnten die Versuche zur SCL nicht durchgeführt werden, weil die Transduceroberfläche anscheinend mit dem Luminol reagiert und dadurch eine Lumineszenz schon ohne Ultraschall sichtbar ist. Abbildung 5.13a zeigt die SL-Verteilung im Ultraschallreaktor ohne Substrat und ohne Anoden bei 38,5 kHz für unterschiedliche effektive Ultraschalleistungen (0,8 W bis 33,1 W). Die Intensität der SL zeigt dabei einen anderen Trend in Abhängigkeit der Leistung gegenüber hohen Frequenzen. Zwar steigt die SL-Intensität von 0,8 W zu 3,5 W an, sinkt dann jedoch bis 33,1 W wieder deutlich ab. Bei 3,5 und 7,2 W sind parallele horizontale Streifen zu erkennen, insbesondere im oberen Bereich des Reaktors. Der mittlere Abstand der Streifenmaxima beträgt 22 mm. Das entspricht ungefähr $\lambda_{1/2}$ in 3 M NaCl-Lösung bei 38,5 kHz ($\lambda = 42,8$ mm). Die Farbe innerhalb der Streifen ist unterschiedlich, denn neben rot-orangen Bereichen gibt es auch blaue Zonen. Wie schon zuvor diskutiert, deutet dies auf unterschiedliche Arten des Blasenkollapses hin.

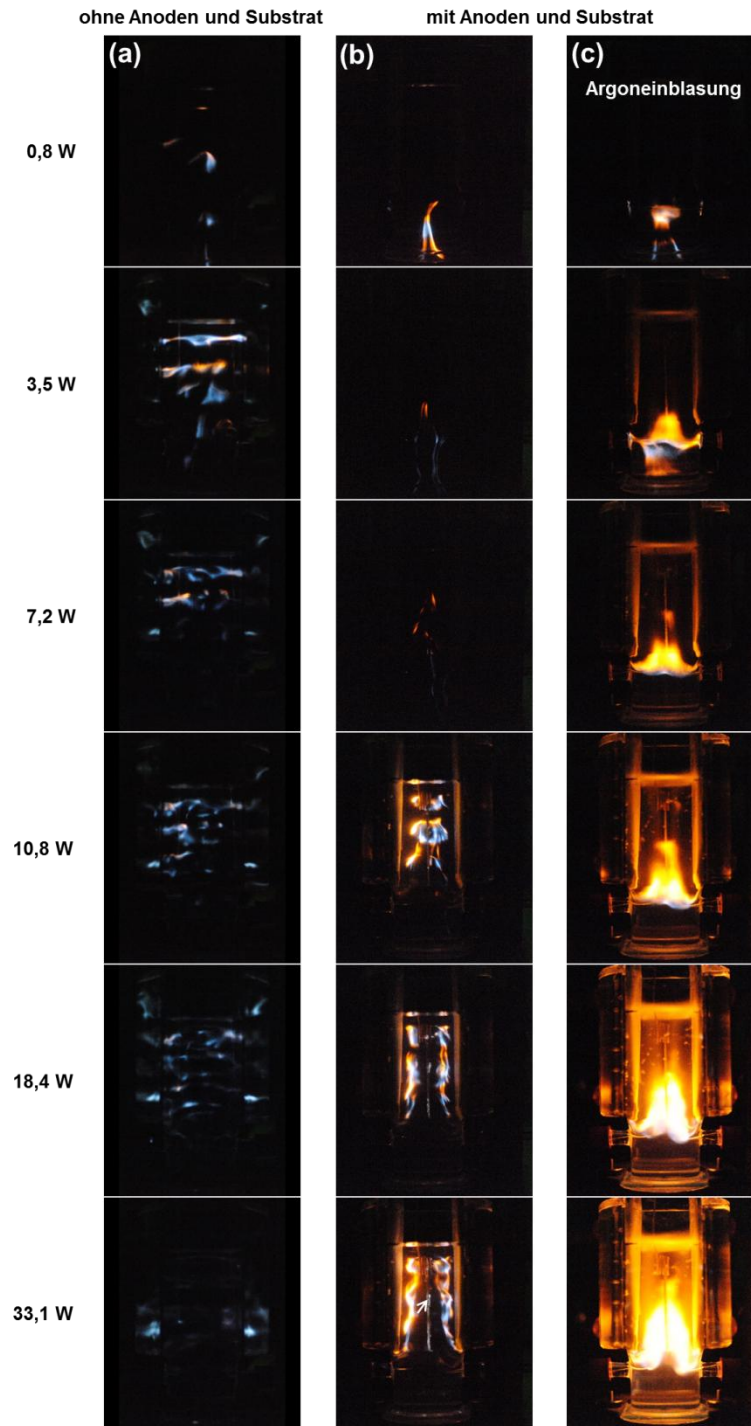


Abbildung 5.13: SL-Aufnahmen (ISO-25600, 30 s Belichtungszeit) im Ultraschallreaktor (38,5 kHz) für die elektrolytische Kupferabscheidung (a) ohne und (b, c) mit Anoden und Substrat; bei (c) erfolgt während der Belichtung eine starke Argoneinblasung. Die effektive Ultraschalleistung variiert von 0,8 bis 33,1 W.

Die Streifen sind bei 18,4 W nicht mehr deutlich ausgeprägt. Hier sind eher „Jellyfish“-Strukturen [148] zu erkennen. Durch die hohe akustische Amplitude der stehenden Welle befinden sich die Kavitationsblasen zwischen den Druckbäuchen und Druckknotenpunkten [18]. Bemerkenswert ist die SL-Verteilung bei 33,1 W. In der NaCl-Lösung ist fast keine optische Aktivität zu erkennen, jedoch sind optisch aktive Blasen im rechten und linken Kühlmantel vorhanden.

Das Einbringen des Substrats und der Anoden führt auch bei 38,5 kHz zu einer erheblichen Veränderung der SL-Verteilung im Reaktor. In Abbildung 5.13b sind die SL-Bilder ohne Gaseinblasung während der Belichtung zu sehen. Bei einer niedrigen effektiven Leistung von 0,8 W ist ein lumineszierender Bereich zwischen der Transduceroberfläche und der unteren Substratkante zu beobachten, wobei folgender Farbverlauf in Richtung der Substratunterkante zu beobachten ist: orange-blau-orange. Dabei haben die Farbbereiche eine ungefähre vertikale Ausdehnung von $\lambda_{1/4}$. Die SL-Intensität ist bei 3,5 und 7,2 W geringer und ist nun auch im mittleren Teil des Reaktors wahrnehmbar. Bei einer effektiven Leistung von 10,8 W ist die SL-Emission direkt am Substrat erkennbar, jedoch ist die Verteilung an der Substratoberfläche nicht homogen. Auffällig ist auch hier, dass es deutliche Farbunterschiede in der SL gibt.

Bei höherer effektiver Ultraschalleistung (18,4 und 33,1 W) entfernt sich die Position der SL-Emission vom Substrat in Richtung der beiden Anoden. Auf der Höhe der BMVs (mittig des Substrates, markiert mit einem weißen Pfeil) kann man direkt auf der Substratoberfläche SL-Aktivität sehen. In Abbildung 5.14 ist eine Frontalansicht des Substrates bei 33,1 W effektiver Ultraschalleistung abgebildet. Hier kann man SL-Strukturen im Bereich der 200 μm -THs (unten) und 100 μm -BMVs (oben) sehen. Wie schon FERNANDEZ RIVAS et al. [55] berichtet haben, führt eine Anordnung von kleinen Löchern mit kleinem Abstand zu einer Intensivierung der SCL und SL auf der Substratoberfläche. Jedoch ist die Verteilung der SL nicht gleichmäßig, wie man in Abbildung 5.14b erkennen kann.

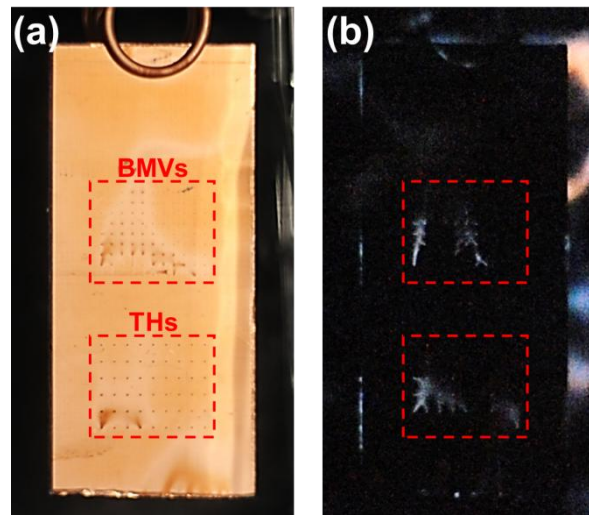


Abbildung 5.14: (a) Fotografie vom verkupferten Substrat mit 100 μm -BMVs (oben) und 200 μm -THs (unten); (b) SL-Aufnahme (ISO-25600, 30 s Belichtungszeit) vom gleichem Substrat bei 38,5 kHz (33,1 W effektive Ultraschalleistung).

Durch die Argoneinströmung (siehe Abbildung 5.13c) erhält man keine klaren SL-Strukturen, sondern eher einen zusammenhängenden Bereich mit hoher SL-Aktivität. Das ist wahrscheinlich der langen Belichtungszeit von 30 s geschuldet. Wie schon bei hohen Frequenzen diskutiert, wird wahrscheinlich die akustische Welle an der Gas/Flüssig-Phasengrenze der aufsteigenden Blasen reflektiert. Die Intensität der SL ist durch die Argoneinströmung deutlich höher. Es scheint jedoch zu einer stärkeren Abschirmung der Ultraschallwelle durch die Gasblasen zu kommen, so dass im oberen Teil des Reaktors keine optische Aktivität zu erkennen ist. Dennoch erkennt man bei 33,1 W eine relativ gleichmäßig verteilte optische Aktivität auf einem Großteil der Substratoberfläche. Die Einströmung von Argon unterhalb des Substrates im Ultraschallreaktor ist offenbar eine aussichtsreiche Methode, um eine gleichmäßige Kavitationsaktivität an der Substratoberfläche zu gewährleisten.

5.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Es konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass SL und SCL geeignete experimentelle Methoden sind, um einen Überblick über die räumliche Verteilung der Kavitationsaktivität in Ultraschallreaktoren zu bekommen. Das Einbringen von Festkörpern hat neben der Ultraschallfrequenz einen großen Einfluss auf das Schallfeld im Reaktor. Das sollte ge-

rade bei heterogenen Fest/Flüssig-Reaktionen berücksichtigt werden. Denn die Versuche zeigten eindeutig, dass die Kenntnis über die Kavitationsverteilung im leeren Reaktor nicht ausreichend ist, um das Substrat optimal zu positionieren.

Bei dem Reaktor mit der Schutzwand konnten anhand der SCL-Aufnahmen der Neigungswinkel (83°) und der Abstand zum Transducer (83 mm) optimiert werden, so dass eine relativ gleichmäßige Verteilung der optisch aktiven Kavitationsblasen an einer Seite des Substrates gewährleistet ist. Das gleiche Ergebnis konnte auch mit den SL-Aufnahmen beobachtet werden. Neben der Kavitationsverteilung kann man aus den SL-Aufnahmen zusätzlich Informationen über die Dynamik der Kavitationsblasen in verschiedenen Bereichen im Reaktor erhalten. Die Farbgebung der Emission gibt einen Hinweis auf die Symmetrie des Blasenkollapses. Offenbar zeigt eine weiße Lichtemission einen relativ symmetrischen Kollaps an, wohingegen ein Jetting, durch das Einbringen von NaCl-Lösung in die Blase, zu einer rot-orangen Farbgebung führt. Die durchgeführten numerischen Simulationen des Schallfeldes bestätigen die SL/SCL-Ergebnisse. Es ist eine effektive Methode, die Kavitationsaktivität in der Nähe des Substrats mittels der akustischen Druckverteilung zu rekonstruieren. Der Einfluss der Kavitationsblasen auf die Schallausbreitung spielt offenbar nur eine untergeordnete Rolle, jedoch sollten die Transducer- und Materialeigenschaften bei der Simulation berücksichtigt werden. Für die Untersuchung des Ultraschalleinflusses auf die stromlose Kupferabscheidung ist es ausreichend, wenn auf nur einer Seite des Substrats eine homogene Kavitationsverteilung gewährleistet ist. Für die industrielle Anwendung müssten jedoch beide Seiten des Substrats behandelt werden. Dafür wären weitere Untersuchungen notwendig. Es könnten zum Beispiel mehrere Transducer verwendet werden oder durch Reflektoren die Rückseite des Substrats stärker beschallt werden, um eine gleichmäßige Kavitationsaktivität zu erreichen.

Die SL-Verteilung im Reaktor für die elektrolytische Kupferabscheidung konnte wegen des statischen Aufbaus nicht durch Variation der Position und der Orientierung des Substrats verändert werden. Das Einblasen von Argon bewirkte eine starke Veränderung auf die SL-Verteilung und es konnte eine gute Verteilung an beiden Substratseiten erreicht werden. Die Ultraschallwelle wird an der Flüssig/Luft-Phasengrenze reflektiert, was

dann große Auswirkungen auf das gesamte Schallfeld im Reaktor hat. Die Gaseinblasung ist eine geeignete Methode für den Laboralltag, allerdings könnten die Gasblasen im größeren Maßstab zur Folge haben, dass im oberen Bereich des Reaktors (bzw. am oberen Teil des Substrats) durch die Reflexion und Absorption der Schallwelle an der Flüssig/Luft-Phasengrenze der Gasblasen nur noch ein geringer Schalldruck vorhanden ist. Auf eine numerische Simulation wurde bei dem Reaktor für die elektrolytische Kupferabscheidung verzichtet. Die instationären Gasblasen und die nicht bekannten akustischen Eigenschaften der Membran, in der sich die Anoden befinden, würden die Simulation zu komplex machen.

Grundsätzlich zeigen die SL- und SCL-Aufnahmen nur eine Verteilung am Substrat aus der Seitenansicht. Die Verteilung in der räumlichen Tiefe wurde nicht untersucht, was noch optimiert werden sollte. Eine tomographische SCL/SL-Emissionsabbildung von verschiedenen Beobachtungswinkeln und 3D Simulationen könnten Bestandteile zukünftiger Untersuchungsmethoden sein.

Mit den Erkenntnissen der SL/SCL-Untersuchungen sollte die gängige Methode kritisch hinterfragt werden, bei der die Kavitationsverteilung in Ultraschallreaktoren und Reinigungsbädern mit Aluminiumfolie bestimmt wird. Das Einlegen der Folie verändert das Schallfeld und spiegelt somit nicht mehr die Kavitationsverteilung im leeren Bad bzw. Reaktor wieder. Es mag eventuell sinnvoll sein, sich einen ersten Überblick über die Intensitätsverteilung zu machen. Dennoch sollten die Ergebnisse in Bezug auf die SL/SCL-Untersuchungen stets kritisch betrachtet werden.

Letztendlich lässt sich festhalten, dass die Analyse und Optimierung der Kavitationsverteilung an der Substratoberfläche mit den Lumineszenz-Methoden ein notwendiger Schritt ist, bevor der Ultraschalleinfluss auf eine chemische heterogene Fest/Flüssig-Reaktion untersucht werden kann. Diese Arbeit soll dazu einladen, die hier vorgestellten experimentellen Methoden und die numerische Simulation zu verwenden, um aussagekräftige Resultate zu erzielen.

6 Ultraschallunterstützte stromlose Kupferabscheidung

6.1 Motivation

In der Literatur wurde berichtet, dass Ultraschall einen starken Einfluss auf die Abscheidengeschwindigkeit bei der stromlosen Verkupferung hat. Mit einer Beschallung konnte bis zu fünfmal schneller abgeschieden werden [92]. Diese Studien erfolgten jedoch nach einer Aktivierung mit Pd/Sn-Kolloiden. In diesem Kapitel wird der Einfluss von Ultraschall auf mit ionogenen Palladiumkatalysator aktivierten Substraten untersucht. Neben der Abscheidengeschwindigkeit wird auch die Auswirkung von Ultraschall auf die Kupfermorphologie und das Kupfergefüge ermittelt. Des Weiteren werden drei verschiedene Substrate (FR-4, ABS und PI) verwendet, um die Auswirkung der Substratrauigkeit auf die Abscheidengeschwindigkeit im Ultraschallfeld zu ermitteln.

Die stromlos abgeschiedenen Kupferschichten weisen unabhängig von der Schichtdicke generell Defekte auf. Dabei handelt es sich um kleine Löcher, die im Gegenlicht sichtbar gemacht werden können. Bei immer kleiner werdenden Strukturen auf den Leiterplatten ist es von großem Interesse der Galvanikindustrie eine Methode zur Vermeidung dieser Löcher zu finden. Es wird angenommen, dass Wasserstoffblasen die Oberfläche blockieren bzw. abschirmen und so zur Bildung der Löcher führen [149]. Die Anzahl der Wasserstoffblasen an der Oberfläche lässt sich durch Elektrolytzusätze und das mechanische

„Klopfen“ der Leiterplatten verringern. In diesem Kapitel soll zum einen die Entstehung der Löcher diskutiert werden. Dafür werden die Positionen der Wasserstoffblasen auf dem Substrat während der Abscheidung mit den Positionen der Löcher in der Kupferschicht verglichen. Zum anderen wird das Entfernen der anhaftenden Wasserstoffblasen und somit der Löcher durch ein Ultraschallfeld untersucht. Hierbei werden die Wechselwirkungen der Wasserstoffblasen mit dem akustischen Feld anhand von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen diskutiert.

6.2 Einfluss von Ultraschall auf die Abscheidegeschwindigkeit

Zunächst werden die Einflüsse von Ultraschall und der Substratrauigkeit auf den Abscheidungsprozess untersucht. Dazu wurden neben ABS, ein gängiges Testsubstrat für die stromlose Kupferabscheidung, das sehr raue FR-4 und die glatte Polyimidfolie verwendet (siehe Abbildung 3.6). In Abbildung 6.1 ist der Einfluss von Ultraschall auf die Kupferschichtdicke für die unterschiedlichen Substrate dargestellt. Die Abscheidung erfolgte im Bad A (36 °C) mit unterschiedlichen Abscheidungszeiten (5 s bis maximal 30 min) bei dem im Kapitel 5 ermittelten optimalen Neigungswinkel des Substrates von 83° und einem Abstand zur Transducer-Oberfläche von 83 mm. Für die Beschallung wurden eine hohe Frequenz von 860 kHz (2,2 W, Abbildung 6.1a-c) und eine niedrige Frequenz von 38,5 kHz (3,3 W, Abbildung 6.1d, e) verwendet. In jedem Diagramm ist als Referenz der zeitliche Verlauf über 30 min der abgeschiedenen Kupferschichtdicke ohne Ultraschall dargestellt. Die Schichtdicke wurde auf der Vorderseite (zum Transducer ausgerichtete Seite) des Substrates mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Bei dem sehr rauen FR-4-Substrat entspricht die gemessene Schichtdicke nicht der Realität. Die hohe Rauigkeit führt zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche, auf der das Kupfer abgeschieden wird. Dadurch wird ein wesentlich zu hoher Wert gemessen. Allerdings ist eine qualitative Beurteilung über den Einfluss des Ultraschalls auf die Dicke der Kupferschicht möglich.

Allgemein kann man anhand des zeitlichen Verlaufs der Schichtdicke erkennen, dass die Abscheidungsrate nicht konstant ist. In den meisten Publikationen, die sich mit dem Einfluss von Ultraschall auf die Abscheidegeschwindigkeit befassen, wird als gängiges Maß

die Abscheidungsrate (Schichtdicke / Abscheidungszeit) angegeben. Dies sollte jedoch kritisch betrachtet werden, da es sich eigentlich um eine zeitlich gemittelte Abscheidungsrate handelt, denn es wurde größtenteils die Schichtdicke nach einer bestimmten Abscheidungszeit ermittelt.

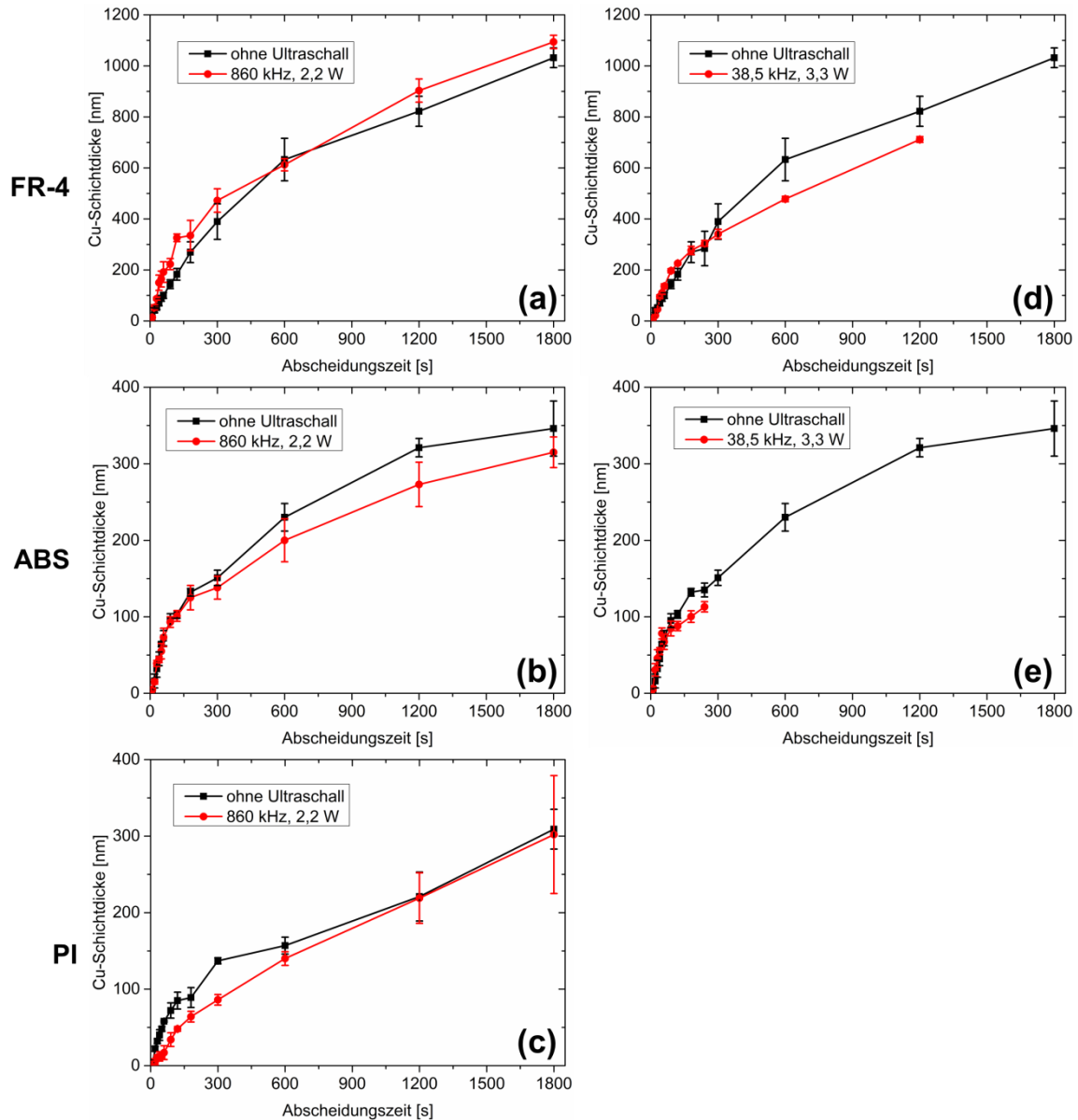


Abbildung 6.1: Die Diagramme zeigen die Abhängigkeit der Kupferschichtdicke von der Abscheidungszeit auf (a, d) FR-4, (b, e) ABS und (c) PI. Die Abscheidung erfolgte bei folgenden Frequenzen: (a, b, c) 860 kHz (2,2 W) und (d, e) 38,5 kHz (3,3 W). Für die stromlose Kupferabscheidung wurde Bad A (36 °C) verwendet und der Neigungswinkel der Substrate betrug 83°.

Die Abscheidegeschwindigkeit ist bei allen Substraten (Abbildung 6.1) in den ersten 3 min am höchsten. Ein Grund dafür könnte sein, dass die Palladiumkeime noch nicht vollständig mit Kupfer bedeckt sind und die Palladium-katalysierte Reaktion schneller ist als die autokatalytische Reaktion an der Kupferoberfläche. Im weiteren zeitlichen Verlauf (> 3 min) nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit im Allgemeinen ab. Ohne Ultraschall ändert sich die Abscheidegeschwindigkeit nicht mehr bei FR-4 nach 10 min und bei PI nach 20 min, wohingegen sie bei ABS stets niedriger wird.

Die Beschallung bei 860 kHz und einer effektiven Ultraschallleistung von 2,2 W hat je nach Substrat einen unterschiedlichen Einfluss auf die Abscheidegeschwindigkeit (Abbildung 6.1a-c). Auf dem FR-4-Substrat kann man in den ersten 2 min eine deutliche Erhöhung der Abscheidegeschwindigkeit beobachten. Die Schichtdicke ist bei 2 min um 80 % höher mit der Beschallung. Jedoch sinkt die Abscheidegeschwindigkeit danach ab und ist nach 20 min ungefähr so hoch wie in Abwesenheit von Ultraschall, so dass nach 30 min Abscheidungszeit lediglich eine 6 % dickere Kupferschicht durch die Beschallung erreicht wird. Für das ABS-Substrat kann für die ersten 3 min keine signifikante Änderung durch das Schallfeld festgestellt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt im weiteren Verlauf sogar ab und die Schichtdicke ist durch die Ultraschallbehandlung nach 30 min um 10 % geringer. Die Abscheidegeschwindigkeit des Kupfers auf die Polyimidfolie ist im Schallfeld in den ersten 5 min wesentlich geringer. Bei einer Abscheidungszeit von 5 min ist die Schichtdicke um 60 % kleiner als ohne Beschallung. Die Abscheidung erfolgt danach schneller und die Kupferschicht ist nach 30 min ungefähr gleich groß.

Ein Grund für das substratabhängige Abscheidungsverhalten, das gerade in den ersten Minuten der Abscheidung sehr ausgeprägt ist, könnten die unterschiedlichen Substratrauigkeiten sein. Das hat einen Einfluss auf die adsorbierte Menge an Palladium auf der Substratoberfläche. Die Rauigkeiten der unterschiedlichen Substrate ($PI < ABS < FR-4$) lässt sich mit dem Ultraschalleinfluss auf die Abscheidegeschwindigkeit zu Beginn ($PI < ABS < FR-4$) korrelieren. Die niedrige Rauigkeit beim PI könnte zu einer schlechten Haftung der Palladiumkeime führen. Es besteht die Möglichkeit, dass oberflächen-nahe Kavitationsblasen am Anfang der Verkupferung die Keime durch Jetting und Mik-

roströmungen von der Oberfläche entfernen. Bei ABS und FR-4 ist durch die höhere Rauigkeit die spezifische Oberfläche höher, so dass mehr Palladium adsorbiert werden kann. Die Oberflächenkonzentration von Palladium konnte für FR-4 und ABS nach der Aktivierung bestimmt werden, indem das Palladium mit 50 ml Königswasser (Gemisch aus konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure (3:1)) vom Substrat (1 dm²) gelöst und mittels Atomabsorptionsspektroskopie von der Abteilung Material Science (Atotech Deutschland GmbH) analysiert wurde. Für die PI-Folie war die Messung nicht möglich, da sich das PI im Königswasser auflöste. Die gemessene Oberflächenkonzentration von Palladium beträgt bei ABS ($0,28 \pm 0,02$) $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ und bei FR-4 ($0,66 \pm 0,03$) $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Die hohe Menge von Palladium an der FR-4-Oberfläche könnte zu einer schnelleren Kupferabscheidung führen. Eine andere Ursache für das substratabhängige Abscheidungsverhalten mit der Beschallung könnte der unterschiedliche Kontaktwinkel von Wasser auf den Substraten nach der Aktivierung sein. Bei PI ist der Kontaktwinkel mit $55^\circ \pm 5^\circ$ am geringsten, bei ABS ($101^\circ \pm 3^\circ$) ist er deutlich höher und bei FR-4 konnte der höchste Wert mit $126^\circ \pm 12^\circ$ gemessen werden. BELOVA-MAGRI et al. [150, 151] konnten beobachten, dass sich mehr Kavitationsblasen an hydrophoben Oberflächen befinden als an hydrophilen Oberflächen. Das würde bedeuten, dass an der hydrophilen PI-Folie die Kavitationsaktivität geringer wäre als an der hydrophoben ABS- und FR-4-Oberfläche, was sich dann auf die Abscheidegeschwindigkeit auswirken kann. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Kupferabscheidung mit dem Bad A durch hochfrequenten Ultraschall (860 kHz) nur bei FR-4 geringfügig beschleunigt werden konnte.

In Abbildung 6.1d, e ist der Einfluss von Ultraschall auf den zeitlichen Verlauf der Schichtdicke für 38,5 kHz bei einer effektiven Ultraschalleistung von 3,3 W dargestellt. Es konnten nur die Schichtdicken auf FR-4 und ABS ermittelt werden, da keine Kupferabscheidung auf der Polyimidoberfläche bei 38,5 kHz beobachtet werden konnte. Durch die niedrige Frequenz haben die Kavitationsblasen mehr Zeit, um sich aufzuschwingen und der Kollaps, das Jetting und die Mikroströmung sind somit wesentlich stärker als bei 860 kHz, wodurch die Palladiumkeime wahrscheinlich von der Polyimidoberfläche teilweise entfernt werden. Dadurch kommt es zu einer langsameren Initiierung der stromlo-

sen Verkupferung. Bei FR-4 zeigte sich nach 5 min eine Eintrübung der Lösung. Es sind wahrscheinlich kleine Kupferpartikel, die durch Kavitationserosion von der Oberfläche entfernt werden. Durch die autokatalytische Reaktion an der Kupferoberfläche der Partikel kam es in der Reaktionslösung zu einer sehr starken Gasentwicklung. Die Partikel wuchsen recht schnell und setzten sich auf der Transducer-Oberfläche ab. Die Abscheidung wurde jedes Mal nach 20 min abgebrochen, da die Lösung sich deutlich entfärbte (vorher war sie dunkelblau), was auf einen niedrigen Kupfergehalt hindeutet. In den ersten 5 Minuten ist kein Effekt durch die Beschallung erkennbar (siehe Abbildung 6.1d). Dann sinkt die Abscheidengeschwindigkeit ab, was auf Erosion der Kupferschicht oder auf eine niedrigere Konzentration von Kupfer(II) bzw. Reduktionsmittel in der Lösung hindeutet. Bei ABS (Abbildung 6.1e) konnte nicht länger als 5 min beschichtet werden, da es zur Erosion der Kupferschicht kam. In den ersten 3 min kam es wie bei 860 kHz (Abbildung 6.1b) zu keiner Veränderung der Abscheidengeschwindigkeit.

Abbildung 6.2 zeigt Einzelbilder einer Videoaufnahme während der stromlosen Verkupferung eines ABS-Coupons bei 38,5 kHz. Nach 1,5 min kann man im unteren Bereich des Substrates erste Erosionsschäden der Kupferoberfläche beobachten, die mit zunehmender Zeit größer werden. Im oberen rechten Bereich des ABS-Substrats entsteht ab 4,0 min eine größer werdende Fläche, auf der das Kupfer durch Kavitationserosion entfernt wurde. Letztendlich war die effektive Ultraschalleistung für 38,5 kHz mit 3,3 W zu hoch für die stromlose Kupferabscheidung. Für die Abscheidungsversuche stand jedoch kein anderer Ultraschallgenerator zur Verfügung, bei dem eine geringere Leistung einstellbar war. Deswegen wurden die nachfolgenden Versuche zur Kupferabscheidung ausschließlich bei hohen Frequenzen durchgeführt (580, 860 und 1142 kHz).

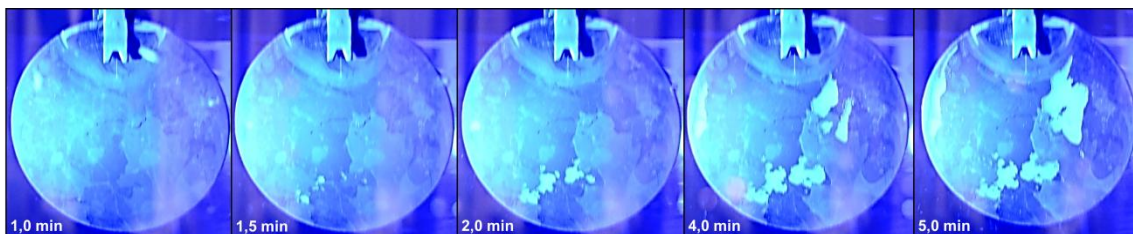


Abbildung 6.2: Einzelbilder einer Videoaufnahme von der Erosion der Kupferschicht auf dem ABS-Substrat während der stromlosen Verkupferung (Bad A, 36 °C) bei 38,5 kHz (3,3 W).

Die Ergebnisse der Abscheidungsversuche im Bad B (35 °C) sind in der Abbildung 6.3 zusammengefasst. Die Schichtdicke wurde nach 15 min Abscheidungszeit mittels RFA gemessen. Es wurde für jeden Parameter eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Das stromlose Kupferbad B findet schon Anwendung in der Galvanikindustrie. Deswegen wird das gängige Testsubstrat ABS verwendet, das in unterschiedlichen Neigungswinkel und Abstand zur Transducer-Oberfläche positioniert wurde: 0°, 98 mm; 45°, 98 mm; 83°, 83 mm; 90°, 85 mm (vergleiche mit Kapitel 5). Die Versuche wurden zum einem ohne Beschallung und mit Ultraschall bei 580, 860 und 1142 kHz durchgeführt. Für alle Frequenzen wurde die Leistungsstufe Amplitude 5 und Amplitude 6 am Funktionsgenerator eingestellt. Die entsprechenden effektiven Leistungen sind in den Legenden der Diagramme aufgelistet. Neben der kontinuierlichen Beschallung wurden die Versuche auch mit gepulstem Ultraschall durchgeführt, wobei alternierend der Ultraschall im 100 ms Takt ein- und ausgeschaltet wurde. Die teilweise hohe Standardabweichung der ermittelten Schichtdicken lassen sich auf die leicht inhomogene ABS-Oberfläche zurückführen.

Bei der Beschichtung ohne Beschallung zeigt sich eine leichte Veränderung der Schichtdicke in Abhängigkeit des Neigungswinkels, wobei sich die Veränderungen innerhalb der Standardabweichung befinden. Die niedrigste Schichtdicke ohne Ultraschall von 0,47 µm erhält man bei einem Neigungswinkel von 0°, bei dem das ABS-Substrat parallel zur Transduceroberfläche ausgerichtet ist. Die entstandenen Wasserstoffblasen können somit nicht durch die Auftriebskraft an die Oberfläche aufsteigen und werden relativ groß, so dass die Substratoberfläche größtenteils mit Gasblasen bedeckt ist. Dadurch könnte die Oberfläche blockiert und auch der Stofftransport zum Substrat behindert werden, was eine geringere Abscheidegeschwindigkeit zur Folge hätte. Die Schichtdicken für die Neigungswinkel 45°, 83° und 90° von 0,49 µm, 0,51 µm und 0,50 µm unterscheiden sich kaum.

Bei einer Ultraschallfrequenz von 580 kHz (Abbildung 6.3a) kann die größte Schichtdicke von 0,60 µm bei 0° für 1,3 W abgeschieden werden, was eine Steigerung um 26 % bedeutet. Eine ähnlich große Schichtdicke (0,59 µm) erhält man mit gepulstem Ultraschall bei einer Leistung von 3,2 W. Im kontinuierlichen Betrieb verringert sich die

Schichtdicke jedoch auf $0,42 \mu\text{m}$. Dieser negative Effekt ist bei einem Winkel von 45° stärker ausgeprägt. Die Kupferschicht nimmt um 30 % bei 1,3 W und 50 % bei 3,2 W ab, wohingegen mit gepulstem Ultraschall die Schichtdicke um 11 % gesteigert werden konnte. Für die Neigungswinkel von 83° und 90° ist der Einfluss von Ultraschall auf die Dicke der Kupferschicht relativ gering. Im kontinuierlichen Betrieb steigt sie mit zunehmender Leistung an und ist beim gepulsten Ultraschall nahezu unverändert.

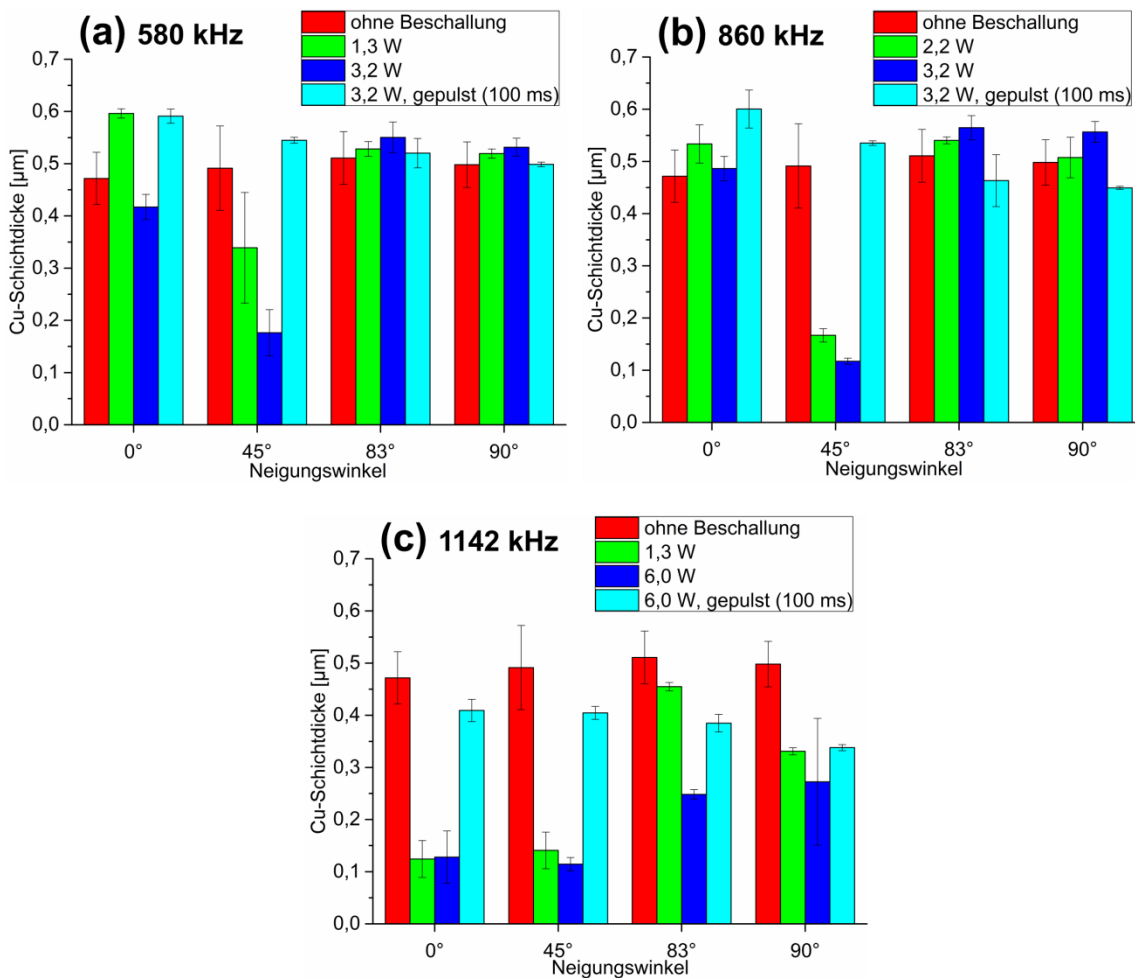


Abbildung 6.3: Die Diagramme zeigen die Dicke der abgeschiedenen Kupferschicht für die unterschiedlichen Neigungswinkel des ABS-Substrates bei folgenden Ultraschallfrequenzen: (a) 580 kHz, (b) 860 kHz und (c) 1142 kHz. Für die Abscheidung wurde das Substrat 15 min mit dem stromlosen Kupferbad B (35°C) behandelt.

Für 860 kHz (Abbildung 6.3b) erhält man ein ähnliches Gesamtbild wie bei 580 kHz. Hier wurde die höchste Schichtdicke von $0,60 \mu\text{m}$ bei gepulstem Ultraschall (3,2 W) für einen Neigungswinkel von 0° gemessen und die Reduzierung der Schichtdicke beim

kontinuierlichen Ultraschall ist bei 45° wesentlicher ausgeprägter. Um 76 % verringert sich die abgeschiedene Kupferschicht bei 3,2 W im kontinuierlich betriebenen Ultraschall. In Abbildung 6.3c zeigt sich für alle Parameter eine Verringerung der Kupferschicht durch die Beschallung bei 1142 kHz. Besonders bei den Neigungswinkeln 0° und 45° ist es deutlich zu erkennen. Die Schichtdicke verringert sich im kontinuierlichen Betrieb (1,3 und 6,0 W) um 71 % bis 78 % und im gepulsten Schallfeld (6,0 W) ist der Abfall von 13 % bis 18 % moderater. Die Gründe für die Verringerung der Kupferschicht könnten die Erosion durch oberflächennahe Kavitationsblasen, sonochemische Effekte und Mikroströmungen an der Substratoberfläche sein, welche die Reaktionskinetik beeinflussen können. Die Kavitationserosion der Kupferschicht wird im nächsten Abschnitt eingehend diskutiert.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass die Abscheidegeschwindigkeit durch Ultraschall kaum erhöht werden konnte. Die größte Steigerung um 27 % der Schichtdicke konnte mit gepulsten Ultraschall (860 kHz, 3,3 W) bei einem Neigungswinkel des ABS-Substrats von 45° im Bad B erzielt werden. Jedoch konnten die vielversprechenden Resultate vieler Studien nicht erreicht werden. Ein Grund dafür könnte sein, dass in dieser Arbeit ein anderer Aktivator (ionogenes Palladium) und andere Kupferbäder verwendet wurden. Angemerkt sei, dass es sehr wichtig ist, die Elektrolyttemperatur während der Beschallung konstant zu halten. Hier war es nicht ausreichend ausschließlich die Temperatur der Temperierflüssigkeit zu kontrollieren, denn während der Beschallung stieg die Temperatur im Reaktorinneren deutlich an. Das hat einen großen Einfluss auf die Abscheidegeschwindigkeit. Bei einer Temperaturerhöhung von 1 °C steigt die Abscheiderate um ungefähr 7 % im stromlosen Kupferbad A an. Deshalb wurde bei den Versuchen für diese Arbeit die Temperatur direkt im Kupferbad kontrolliert und mit einer maximalen Abweichung von 0,1 °C konstant gehalten. Dadurch konnte der Temperatureinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit minimiert werden.

6.3 Einfluss von Ultraschall auf die Oberflächenmorphologie und das Kupfergefüge

In diesem Abschnitt wird die Veränderung der Oberflächenmorphologie und des Kupfergefüges der stromlos abgeschiedenen Kupferschicht durch die Anwendung von Ultraschall diskutiert. Bei allen gezeigten Abbildungen handelt es sich um stromlos verkupferte ABS-Substrate nach einer Abscheidungszeit von 15 min. Zunächst werden die REM- und FIB-REM-Aufnahmen in Abbildung 6.4 für die stromlose Verkupferung mit dem Bad A betrachtet. Für die Substrate in Abbildung 6.4b wurde während der Abscheidung eine Frequenz von 860 kHz (2,2 W) bei einem Neigungswinkel von 83° verwendet. Die Oberflächenmorphologie ist in den oberen REM-Abbildungen und der Querschnitt, der das Kupfergefüge zeigt, in den unteren FIB-REM-Abbildungen zu sehen.

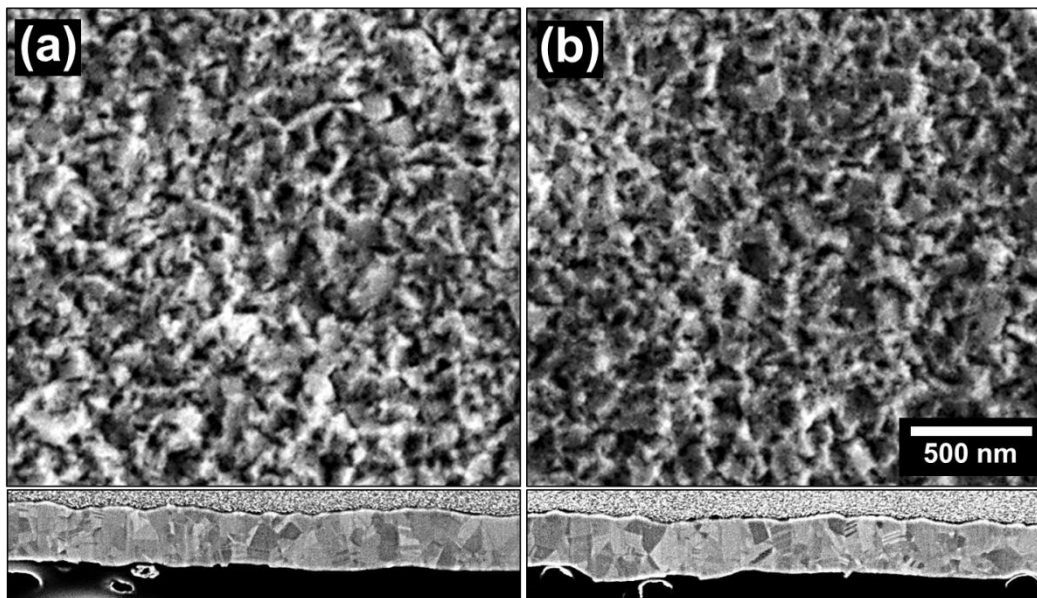


Abbildung 6.4: REM-Aufnahmen (oben, Beschleunigungsspannung: 5 kV) von der Kupferoberfläche und FIB-REM-Aufnahmen (unten, Beschleunigungsspannung: 3 kV) vom Kupfergefüge; die Abscheidung auf einem ABS-Substrat erfolgte 15 min (a) ohne Ultraschall und (b) mit Beschallung (860 kHz, 2,2 W) bei einem Neigungswinkel von 83° mit Bad A.

Es ist keine signifikante Veränderung der Oberflächenmorphologie zu erkennen. Die Kristallite erscheinen in gleicher Größe, sowohl ohne Ultraschall als auch mit der Ultraschallbehandlung. Im Kupfergefüge sind auch keine wesentlichen Unterschiede visuell

feststellbar. Im Querschnitt kann man die Größe der Kupferkristallite vermessen. Dafür wird die maximale horizontale Ausdehnung der Kristallite (zwischen zwei Korngrenzen) mit IMAGEJ ermittelt. Die Größe der Kristallite ist ohne Beschallung mit (62 ± 22) nm geringfügig kleiner als mit Beschallung (65 ± 29) nm. Es zeigt sich, dass Ultraschall während der stromlosen Kupferabscheidung im Bad A auch bei 580 und 1142 kHz kaum Auswirkungen auf die Oberflächenmorphologie und das Kupfergefüge hat.

Im Folgenden wird nun der Ultraschalleinfluss auf die Oberflächenmorphologie und das Kupfergefüge der im Bad B abgeschiedenen Kupferschichten diskutiert. In Abbildung 6.5 werden REM-Aufnahmen von verkupferten ABS-Oberflächen gezeigt, die bei drei unterschiedlichen Neigungswinkeln im Bad B metallisiert wurden. In der ersten Spalte sind die REM-Aufnahmen von der Kupferoberfläche dargestellt, bei der das ABS-Substrat während der Abscheidung parallel zur Transduceroberfläche (0°) positioniert wurde und in der zweiten Spalte wurde das Substrat um 45° angewinkelt. In der letzten Spalte wurde ein Neigungswinkel von 83° verwendet, bei dem eine gleichmäßige Verteilung der Kavitationsblasen erwartet wird, wie in Kapitel 5 diskutiert wurde. Die Versuche wurden ohne Beschallung und mit Ultraschall für die drei Frequenzen 580, 860 und 1142 kHz und bei zwei Leistungseinstellungen des Ultraschallgenerators (Amplitude 5 und Amplitude 6) durchgeführt. Die effektive Ultraschallleistung ist auf der linken Seite der Abbildung 6.5 der jeweiligen Frequenz zugeordnet.

Ohne Beschallung sind die Kristallite auf der Oberfläche sehr gut zu erkennen. Die Oberflächenmorphologie ändert sich nicht durch das Variieren des Neigungswinkels. Im Gegensatz zu Bad A (Abbildung 6.4) zeigt sich bei der im Bad B (Abbildung 6.5) abgeschiedenen Kupferschicht durch den Einsatz von hochfrequentem Ultraschall eine deutliche Veränderung der Oberflächenmorphologie. In Abbildung 6.5 kann man erkennen, dass die Frequenz, die Ultraschallleistung und der Neigungswinkel die Morphologie der Kupferoberfläche beeinflussen.

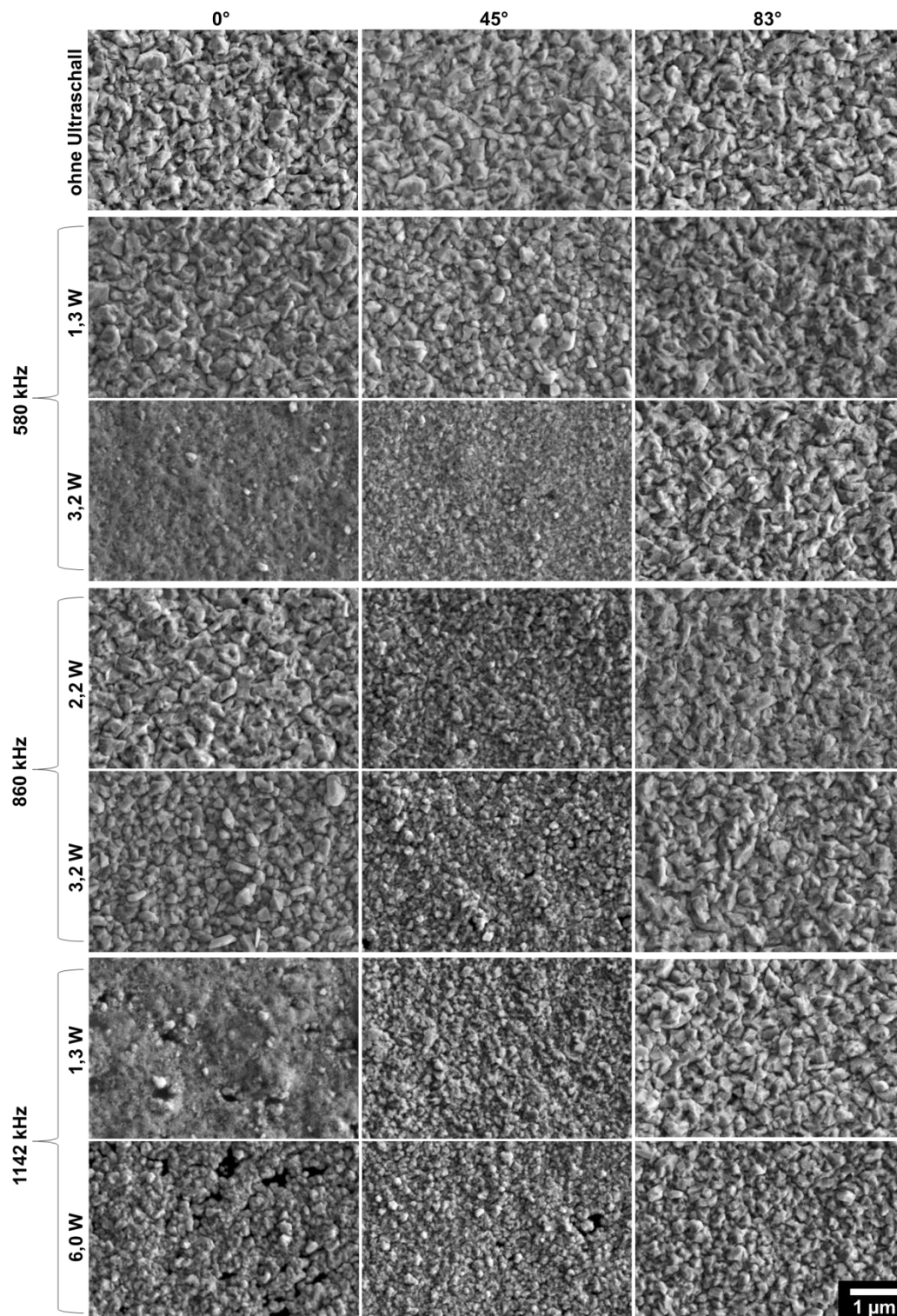


Abbildung 6.5: REM-Aufnahmen (Beschleunigungsspannung: 5 kV) der Kupferoberfläche für unterschiedliche Neigungswinkel, Ultraschallfrequenzen und Leistungen (Leistungseinstellung am Funktionsgenerator: Amplitude 5 und Amplitude 6); die ABS-Substrate wurden 15 min im Bad B beschichtet.

Zunächst werden die REM-Aufnahmen bei einem Neigungswinkel von 83° betrachtet. Bei den Frequenzen 580 und 860 kHz ist keine Veränderung der Kristallitgröße sichtbar. Die Kristallite sind jedoch bei 1142 kHz deutlich kleiner, wobei die Größe der Kristallite bei 6,0 W effektiver Leistung geringer ist als bei 1,3 W. Für einen Neigungswinkel von 45° verursacht die Behandlung mit Ultraschall generell eine Verkleinerung der Kristallite. Bei 580 kHz und 1,3 W effektiver Leistung verringert sich Kristallitgröße nicht so stark wie bei höherer Leistung und bei den anderen untersuchten Frequenzen. Das kann man mit der Schichtdicke korrelieren (vergleiche mit Abbildung 6.3). Bei einem Neigungswinkel von 45° verringert sich die Schichtdicke bei 580 kHz (1,3 W) am geringsten. Die Dicke der Kupferschicht halbiert sich bei 3,2 W und man erhält für 45° die kleinsten Kristallite (Abbildung 6.6). Bei 860 kHz und 1142 kHz kann man bei höherer Leistung in der Kupferschicht Löcher feststellen.

Die größten Veränderungen der Kupferoberfläche sind für einen Neigungswinkel von 0° zu erkennen. So ist die Kupferoberfläche bei 580 kHz (3,2 W) und 1142 kHz (1,3 W) recht glatt. An der Oberfläche sind die Konturen der Kristallite nicht mehr zu erkennen. Jedoch ragen einzelne Kristallite aus der Kupferschicht hervor. Auch bei 860 kHz (3,2 W) stehen Kristalle aus der Kupferschicht heraus. Die Oberfläche ist hier allerdings nicht glatt, sondern die Konturen der Kristallite sind hier klar erkennbar. In der Kupferschicht bei 1142 kHz (1,3 W) befinden sich mehrere Löcher, die bei 6,0 W wesentlich größer sind.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die Morphologie der Kupferoberfläche bei den Neigungswinkeln 45° und 0° stärker durch die Beschallung verändert wird als bei 83° . Ein möglicher Grund könnte die Abhängigkeit der Schallintensität (bezogen auf die Substratoberfläche) vom Neigungswinkel sein. Bei der Annahme einer nach oben gerichteten Ausbreitung der laufenden Welle mit der initialen Schallintensität $I_{S,0}$, kann die Schallintensität I_S an der Substratoberfläche für die unterschiedlichen Neigungswinkel β nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$I_S = I_{S,0} \cos \beta \quad (6.1)$$

Daraus geht hervor, dass die Schallintensität für den Neigungswinkel 0° am höchsten ist. Für 45° erhält man 71 % und für 83° nur noch 12 % der Schallintensität. Das würde mit der beobachteten Veränderung der Oberflächenmorphologie korrelieren. Eine andere Ursache für die ausgeprägte Veränderung der Morphologie bei kleinen Neigungswinkeln könnte sein, dass sich die Kavitationsblasen an der unteren Seite des Substrats ansammeln, da sie nicht aufsteigen können.

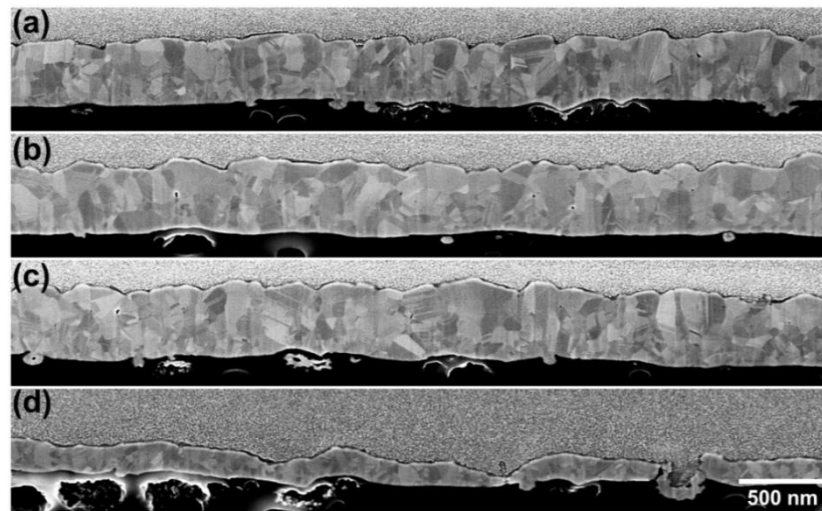


Abbildung 6.6: FIB-REM-Aufnahmen (Beschleunigungsspannung: 3 kV) vom Kupfergefüge (a) ohne Beschallung und mit Ultraschall: (b) 580 kHz, 1,3 W; (c) 860 kHz, 2,2 W und (d) 1142 kHz, 1,3 W. Die ABS-Substrate wurden 15 min bei einem Neigungswinkel von 0° mit dem Bad B behandelt.

Abbildung 6.6 zeigt das Kupfergefüge im Querschnitt von abgeschiedenen Kupferschichten bei einem Neigungswinkel von 0° und der niedrigen verwendeten Leistungsstufe (Amplitude 5) des Ultraschallgenerators. Die mittlere Größe der Kristallite beträgt ohne Ultraschall (62 ± 27) nm. Die Körnung des Kupfergefüges bei einer Beschallung mit einer Frequenz vom 580 kHz (1,3 W, Abbildung 6.6b) ist sichtbar gröber. Die Kristallite haben eine durchschnittliche Größe von (80 ± 44) nm. Es sind einige Poren in der Kupferschicht zu sehen, wobei es sich wahrscheinlich um Einschlüsse von Wasserstoff handelt. Solche Poren können unter anderem einen negativen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Kupferschicht haben und sollten deshalb vermieden werden [74]. Die Kristallitgröße ist bei 860 kHz (2,2 W, Abbildung 6.6c) mit (75 ± 40) nm geringfügig kleiner als bei 580 kHz. Bei einer Beschallung mit 1142 kHz (Abbildung 6.6d, 1,3 W)

erhält man, wie schon in Abbildung 6.3c gezeigt wurde, die geringste Schichtdicke. Auch sind die Kristallite mit einer durchschnittlichen Größe von (38 ± 20) nm recht klein, was wahrscheinlich zu der glatten Oberfläche führt, die in Abbildung 6.5 (1142 kHz, 1,3 W) zu beobachten ist.

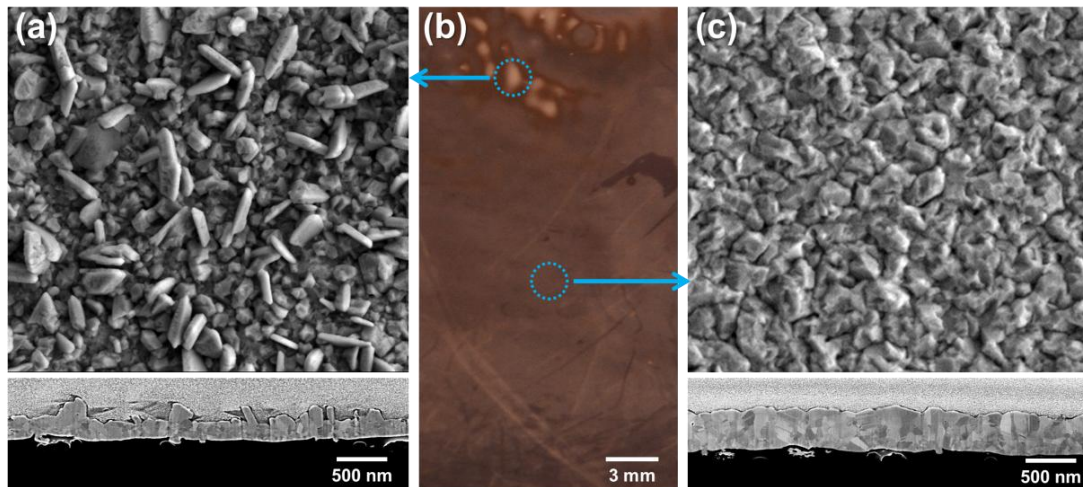


Abbildung 6.7: (a, c) REM-Aufnahmen (oben, Beschleunigungsspannung: 5 kV) von der Kupferoberfläche und FIB-REM-Aufnahmen (unten, Beschleunigungsspannung: 3 kV) vom Kupfergefüge an unterschiedlichen Positionen auf dem Substrat, die in (b) der Fotografie der Kupferoberfläche blau markiert sind. Die stromlose Kupferabscheidung erfolgte bei einem Neigungswinkel von 0° mit Ultraschall (860 kHz, 2,2 W) im Bad B.

Die Morphologie der Kupferschicht ist insbesondere bei hoher Ultraschalleistung auf der gesamten Substratoberfläche nicht homogen. Das zeigt sich besonders bei einem niedrigen Neigungswinkel (0° und 45°). Eine inhomogene Verteilung der Kavitationsblasen an der Oberfläche, wie in Kapitel 5 gezeigt wurde, könnte eine plausible Erklärung dafür sein. In Abbildung 6.5 sind die REM-Aufnahmen abgebildet, die den Großteil der Kupferschicht widerspiegeln. Abbildung 6.7 zeigt ein Beispiel für die inhomogene Morphologie der Kupferoberfläche. Die Fotografie (Abbildung 6.7b) zeigt die Oberfläche eines stromlos verkupferten ABS-Substrates. Die Kupferabscheidung erfolgte bei 860 kHz (2,2 W) und einem Neigungswinkel von 0° . Im oberen Teil des Bildes sind helle Bereiche zu erkennen, die matt erscheinen. Die restliche Kupferschicht hat eine glänzende Erscheinung. Die Abbildung 6.7a zeigt die REM- (oben) und FIB-REM-Aufnahmen (unten) des markierten matten und Abbildung 6.7c des glänzenden Bereichs. Hier lässt sich sehr gut beobachten, wie wahrscheinlich durch den Kollaps von Kavita-

tionsblasen die Oberflächenmorphologie und das Kupfergefüge beeinflusst wurden. Im matten Bereich hat man große Kupferkristallite, die aus einer 150 nm-dicken Kupferschicht herausragen. Die Kristallite haben dabei eine schlanke, abgeflachte Form. Die Oberfläche ist dadurch sehr rau, was zu dem matten Erscheinungsbild führt.

Neben der Veränderung der Oberflächenmorphologie kommt es auch zur Bildung von nichtbeschichtenden Bereichen in der Kupferschicht. Diese sind zum Beispiel in der REM-Aufnahme für 1142 kHz (6,0 W) bei einem Neigungswinkel von 0° in Abbildung 6.5 zu sehen. Abbildung 6.8a zeigt ein Gegenlichtbild dieser Probe. Die hellen Bereiche auf der Probe zeigen die nichtbeschichteten Gebiete an. In der Vergrößerung sieht man (Abbildung 6.8b), dass die hellen Bereiche in der Mitte relativ gleichmäßig angeordnet sind. Der mittlere Abstand der sehr hellen Bereiche zueinander beträgt 0,63 mm. Das entspricht ungefähr einer halben Wellenlänge von 0,66 mm bei 1142 kHz in Wasser. Durch die stehende Welle im Reaktor ist die räumliche Verteilung des akustischen Drucks und somit der Kavitationsblasen moduliert. Dadurch entsteht das Muster, was dem Interferenzmuster der stehenden Welle entsprechen könnte.

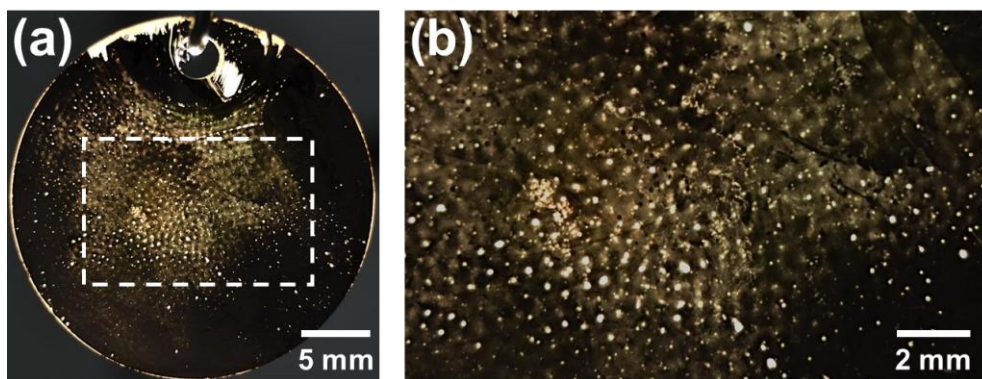


Abbildung 6.8: (a) Gegenlichtbild eines kupferbeschichteten ABS-Substrats, bei dem nichtbeschichtete Bereiche hell erscheinen; eine Vergrößerung des markierten Bereichs ist in (b) dargestellt. Die stromlose Kupferabscheidung erfolgte mit Beschallung (1142 kHz, 6,0 W) bei einem Neigungswinkel von 0° mit Bad B.

Aus den REM-Aufnahmen lässt sich der Mechanismus nicht aufklären, der zu Veränderungen der Oberflächenmorphologie und des Kupfergefüges durch Ultraschall führt. Zum einen könnte es sich um Erosionen handeln, die durch den Kollaps von Kavitationsblasen (Jetting und Stoßwelle) verursacht werden. Eine andere Möglichkeit wäre,

dass schnelle Strömungen (Jetting und Mikroströmung) das Wachstum der Kupferkristallite beeinflussen. Möglich wäre auch ein sonochemischer Prozess, bei der reaktive Radikale (z.B. Hydroxylradikale) sich auf die stromlose Kupferabscheidung auswirken. Es müssten weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um den Mechanismus zu finden, der die beobachteten Effekte erklären könnte. So könnten Erosionsversuche durchgeführt werden, bei denen eine ohne Beschallung abgeschiedene Kupferschicht durch Ultraschall erodiert wird. Die Morphologie könnte dann mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit verglichen werden und so Rückschlüsse auf den Mechanismus liefern.

6.4 Einfluss von Ultraschall auf Defekte in der Kupferschicht

6.4.1 Löcher in der Kupferschicht/Gasblasen-Korrelation

Bei der autokatalytischen Reaktion an der Kupferoberfläche entsteht Wasserstoff, wie in der Reaktionsgleichung (2.13) gezeigt wurde. Die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser ist recht gering [152] und so entstehen durch eine Übersättigung der Lösung an der Kupferoberfläche Wasserstoffblasen. Es wird vermutet, dass anhaftende Wasserstoffblasen die Oberfläche blockieren und somit Unebenheiten, Vertiefungen und sogar Löcher verursachen könnten [149]. Bei den verwendeten Bädern (A und B) konnten nach der Beschichtung stets kleine Löcher detektiert werden. Für die Untersuchung des Ultraschalleinflusses auf die Löcher wurden das ABS-Substrat und das Bad B verwendet.

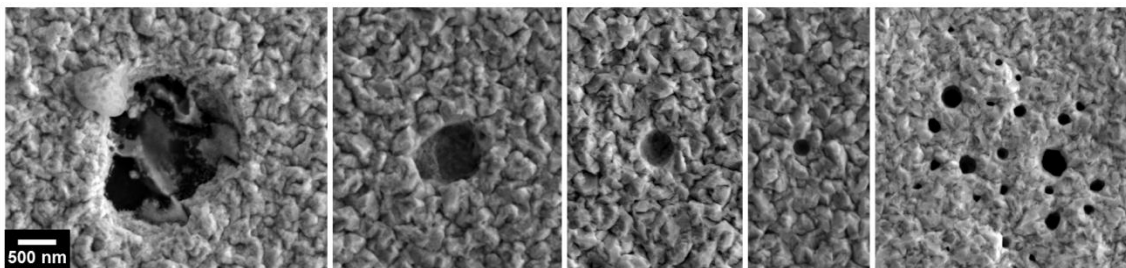


Abbildung 6.9: Auswahl von REM-Aufnahmen (Beschleunigungsspannung: 5 kV), die Löcher in der Kupferschicht zeigen. Die stromlose Kupferabscheidung erfolgte ohne Beschallung bei einem Neigungswinkel von 83° mit Bad B.

Abbildung 6.9 zeigt eine Auswahl von REM-Aufnahmen, in der Löcher in der stromlosen Kupferschicht zu sehen sind. Die Kupferabscheidung erfolgte ohne Beschallung bei

einem Neigungswinkel von 83° . Die Größe der Löcher ist sehr unterschiedlich. So konnten Löcher mit einer Ausdehnung von 20 nm bis $2\ \mu\text{m}$ detektiert werden. Auch zeigten sich Anordnungen von mehreren nebeneinanderliegenden Löchern, wie zum Beispiel rechts in Abbildung 6.9 zu sehen ist.

Während der Verkupferung konnten viele Gasblasen an der Substratoberfläche beobachtet werden. Ein Großteil der Gasblasen entsteht an der Oberfläche und bewegt sich dann durch die Auftriebskraft nach oben. Teilweise bleiben die Gasblasen über einen längeren Zeitraum an einem Ort und werden stetig größer, bis sie sich von der Oberfläche ablösen und durch die Auftriebskraft nach oben steigen. An den gleichen Positionen entstehen wieder Gasblasen und der Vorgang wiederholt sich. Diese langanhaltenden Gasblasen werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit als stationäre Gasblasen bezeichnet. Um ein Bild zu erhalten, in dem nur die stationären Blasen sichtbar sind, wurden die Einzelbilder einer Videoaufnahme (siehe Einzelbild bei $t = 8\ \text{min}$ in Abbildung 6.10a) während der Verkupferung (ohne Ultraschall, 83° Neigungswinkel) eines ABS-Substrats in Bad B über einen Zeitraum von 3 min gemittelt (Abbildung 6.10b). Die Positionen der stationären Gasblasen werden mit den Positionen der kleinen Löcher verglichen, die mittels Hintergrundbeleuchtung sichtbar gemacht wurden (Abbildung 6.10c). Die roten Kreise markieren dabei die Positionen auf dem Substrat, bei der sowohl ein Loch als auch eine stationäre Gasblase zu sehen sind. Es ist deutlich zu erkennen, dass ein Großteil der Löcher mit der Position von stationären Gasblasen korreliert. Jedoch kann man damit keine zuverlässige Aussage darüber treffen, ob die Gasblasen die Ursache für die Bildung der Löcher sind. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass die Gasblasen bevorzugt an den Kanten der Löcher entstehen. Um die erste Möglichkeit zu beweisen, könnten die Gasblasen entfernt werden. Folglich müsste die Bildung der Löcher verhindert werden. Dieser Effekt wird in Abschnitt 6.4.3 beobachtet und diskutiert. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die stationären Gasblasen wahrscheinlich zu den Löchern in der stromlos abgeschiedenen Kupferschicht führen.

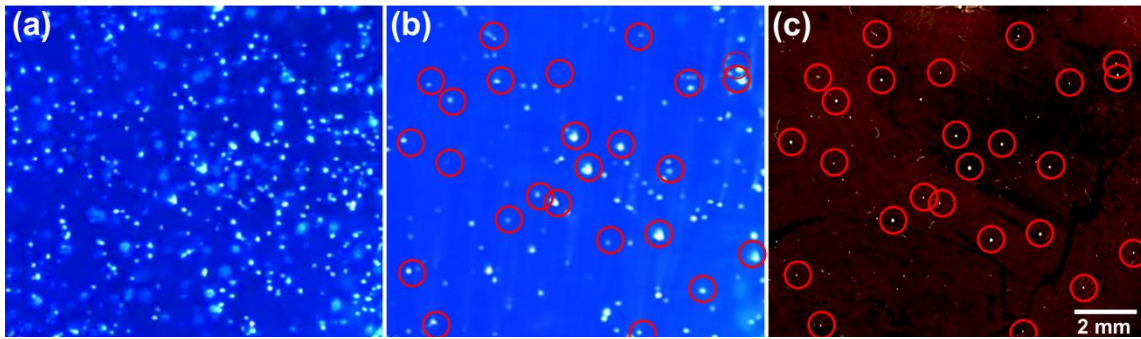


Abbildung 6.10: (a) Einzelbild einer Videoaufnahme bei $t = 8$ min und (b) zeitlich gemittelttes Bild einer Videoaufnahme während des Beschichtungsprozess ($t = 7-10$ min) an einer ABS-Oberfläche. (c) Foto mit Hintergrundbeleuchtung von einem mit Kupfer beschichteten ABS-Substrat (Dicke der Kupferschicht: 340 nm); (a), (b) und (c) zeigen die gleiche Probe, die im Bad B ohne Beschallung verkupfert wurde. Die roten Kreise markieren die Positionen auf dem ABS-Coupon, wo sowohl Gasblasen als auch Löcher in der Kupferschicht sichtbar sind.

6.4.2 Einfluss von Ultraschall auf die Lochanzahl in der Kupferschicht

Ziel ist es nun, die Wasserstoffblasen von der Substratoberfläche durch Anwendung von Ultraschall zu entfernen und somit die Anzahl von Löchern in der Kupferschicht zu verringern. Dafür wurde eine Methode entwickelt, um die Anzahl der Löcher zu ermitteln. Für die Quantifizierung der Löcher wurden Fotografien im Gegenlicht aufgenommen, bei denen die Löcher sichtbar werden. Vorher musste die Kupferschicht auf der Rückseite des ABS-Substrates mechanisch entfernt werden. Die Gegenlichtbilder wurden mit einer digitalen Spiegelreflexkamera (D3100, Nikon, Japan) bei einer Belichtungszeit von 25 ms aufgenommen. Die Empfindlichkeit der Kamera wurde auf ISO-100 und die Blendenzahl auf F/5,6 eingestellt. Für die Bildbearbeitung und -auswertung wird die Software IMAGEJ verwendet. Das Gegenlichtbild (Abbildung 6.11a) wird zunächst in ein binäres Bild transformiert, was die Löcher als schwarze Punkte anzeigt (Abbildung 6.11b). Durch die Analyse des binären Bildes, wird die Anzahl der Löcher pro Substrat ermittelt.

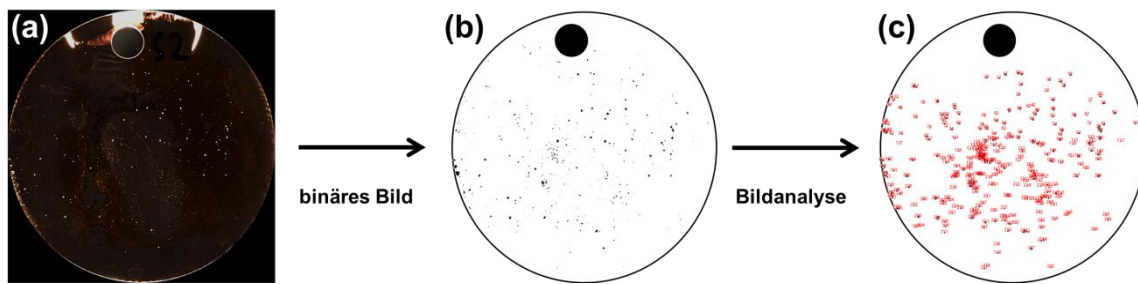


Abbildung 6.11: Methode zur Bestimmung der Anzahl von Löchern in der Kupferschicht. (a) zeigt ein Gegenlichtbild, das in ein (b) binäres Bild transformiert und (c) analysiert wird.

Die Resultate der Analysen sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Es wurden dieselben Proben (Dreifachbestimmung) analysiert, die auch für den Ultraschalleinfluss auf die Schichtdicke verwendet wurden (vergleiche mit Abbildung 6.3). Die ABS-Substrate wurden im stromlosen Kupferbad B bei unterschiedlichen Neigungswinkeln (0° , 45° , 83° und 90°) 15 min lang beschichtet. Die Beschallung erfolgte im kontinuierlichen und gepulstem Betrieb (100 ms Ultraschallpuls und 100 ms Pause) bei den Frequenzen 580, 860 und 1142 kHz. Es wurden zwei Leistungsstufen des Funktionsgenerators (Amplitude 5 und 6) verwendet, wobei die entsprechenden effektiven Ultraschalleistungen in den Legenden der Diagramme aufgelistet sind. Die Anzahl der Löcher variierte sehr stark, selbst bei gleichen Parametern. Das hat eine relativ hohe Standardabweichung zur Folge, so dass kleine Veränderungen in der Lochanzahl nicht diskutiert werden. Die hohe Standardabweichung kann durch die leicht inhomogene Oberfläche der ABS-Substrate und durch eine leichte Veränderung der Position im Reaktor hervorgerufen werden. Ohne Beschallung erhält man bei einer Substratneigung von 0° durchschnittlich 470 Löcher pro ABS-Substrat, was wesentlich höher ist als bei 45° , 83° und 90° , wo eine ungefähr gleiche Anzahl von Löchern (um die 150) detektiert wird. Bei der horizontalen Position (0°) können die Wasserstoffblasen nicht durch die Auftriebskraft nach oben entweichen. So blockieren mehr Wasserstoffblasen die Substratoberfläche, was zu einer höheren Anzahl von Löchern führt. Bei einem Ultraschallfeld von 580 kHz (Abbildung 6.12a) verringert sich die Lochanzahl bei einer effektiven Ultraschalleistung von 1,3 W um mehr als 60 % für eine Neigung von 0° , 45° und 83° . Lediglich bei einer Substratneigung von 90° erhöht sich die Anzahl der Löcher von 150 auf 200. Eine Erhöhung der Leistung auf 3,2 W führt bei allen Neigungswinkeln, außer bei 45° , zu einer Verringerung der Loch-

anzahl um mehr als die Hälfte. Im gepulsten Betrieb kann die Lochanzahl für alle Neigungswinkel gesenkt werden. Das gilt auch für 860 kHz (Abbildung 6.12b), wo sogar die niedrigste Anzahl von durchschnittlich 15 Löchern erreicht wird. Im kontinuierlichen Ultraschallbetrieb (2,2 und 3,2 W bei 860 kHz) zeigt sich, bis auf 45°, eine Verringerung der Lochanzahl. Bei einer Frequenz von 1142 kHz (Abbildung 6.12c) konnte für beide Leistungsstufen die Anzahl der Löcher bei 83° und 90° gesenkt werden. Für die Neigungswinkel 0° und 45° steigt sie jedoch stark an. Wie schon bei 580 und 860 kHz zu beobachten ist, verringert sich die Zahl der Löcher im gepulsten Betrieb bei 1142 kHz für alle Neigungswinkel.

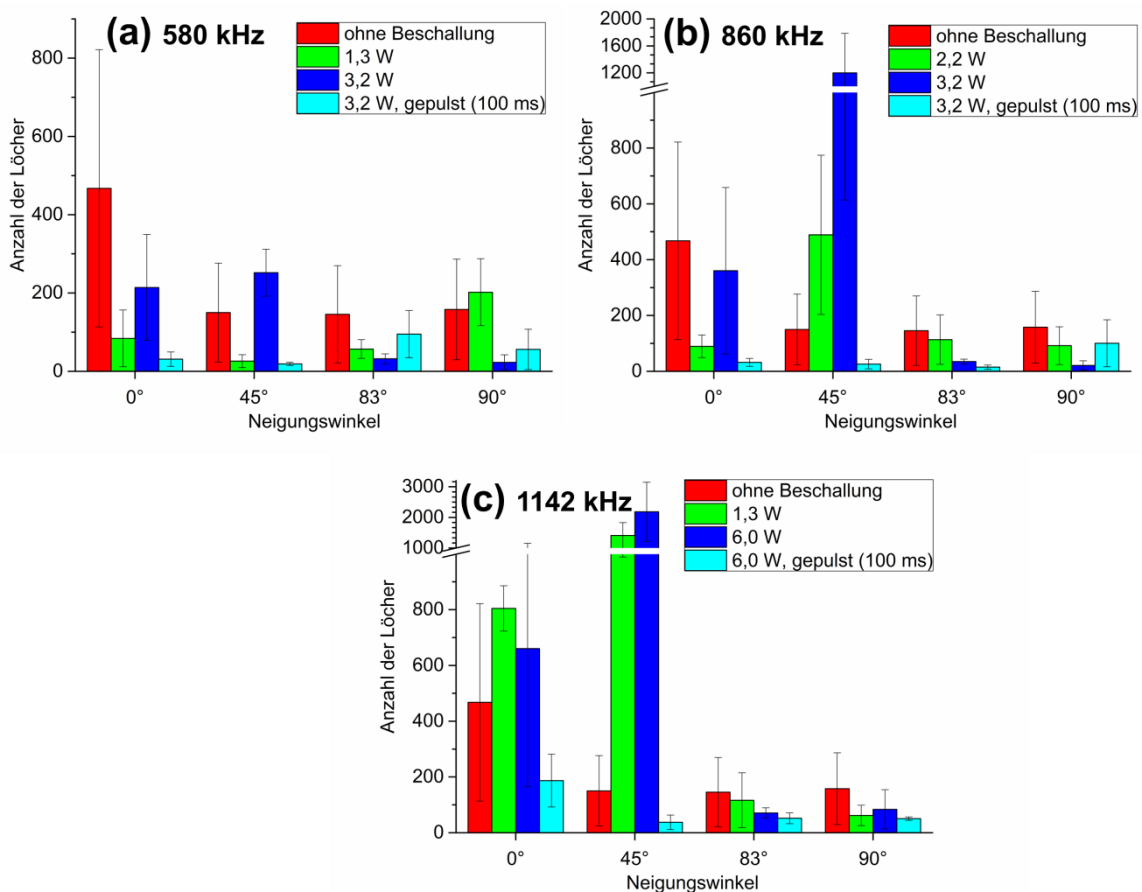


Abbildung 6.12: Die Diagramme zeigen die Anzahl der Löcher pro ABS-Substrat für die unterschiedlichen Neigungswinkel bei folgenden Ultraschallfrequenzen: (a) 580 kHz, (b) 860 kHz und (c) 1142 kHz. Für die Abscheidung wurde das Substrat 15 min mit dem stromlosen Kupferbad B behandelt.

Es konnte gezeigt werden, dass es grundsätzlich möglich ist die Lochanzahl durch hochfrequenten Ultraschall deutlich zu verringern (bis zu 90 %). Allerdings konnten bei keiner Probe alle Löcher entfernt werden. Auffällig ist, dass im gepulsten Betrieb die Lochanzahl bei allen getesteten Parametern gesenkt wird. Der dazugehörige Mechanismus wird im nächsten Abschnitt erläutert. Um die Standardabweichung zu verringern, könnte in zukünftigen Studien ein Substrat mit einer homogenen Oberfläche verwendet werden. Hier wäre Glas geeignet, da es auch transparent ist und die Löcher im Gegenlicht detektiert werden können.

6.4.3 Oberflächenblasen/Schallfeld-Wechselwirkungen

In diesem Abschnitt werden die Wechselwirkungen der stationären Wasserstoffblasen mit dem Schallfeld diskutiert. Ziel dieser Untersuchung ist es, die stationären Gasblasen durch hochfrequenten (580, 860 und 1142 kHz) oder niederfrequenten (38,5 kHz) Ultraschall von der Substratoberfläche zu entfernen und den dazu gehörigen Mechanismus aufzuklären. Die Versuche wurden im Bad A mit ABS-Substraten bei einem Neigungswinkel von 83° durchgeführt. Die Visualisierung der Blasen erfolgte während des Abscheidungsprozess mit einer Hochgeschwindigkeitskamera. In Abbildung 6.13 sind zwei Einzelbilder während der stromlosen Kupferabscheidung ohne Beschallung dargestellt. Eine Seitenansicht der Substratoberfläche ist in Abbildung 6.13a zu sehen, wobei die Gasblasen durch das Gegenlicht sichtbar gemacht werden. Der Nachteil dieser Aufnahmen ist, dass alle Gasblasen, die sich nicht im Fokuspunkt befinden, unscharf erscheinen. Um mehrere Gasblasen auf der Substratoberfläche gleichzeitig zu beobachten, ist eher die Frontalansicht (Abbildung 6.13b) geeignet. Hier wird der hohe Reflexionsgrad der Kupferschicht ausgenutzt, denn die Beleuchtung erfolgt hier auch frontal. Die Lichtausbeute ist allerdings nicht so hoch wie im Gegenlicht, wodurch eine längere Belichtungszeit von mindestens $200 \mu\text{s}$ notwendig ist. Somit können nur maximal 5000 Bilder pro Sekunde aufgenommen werden.

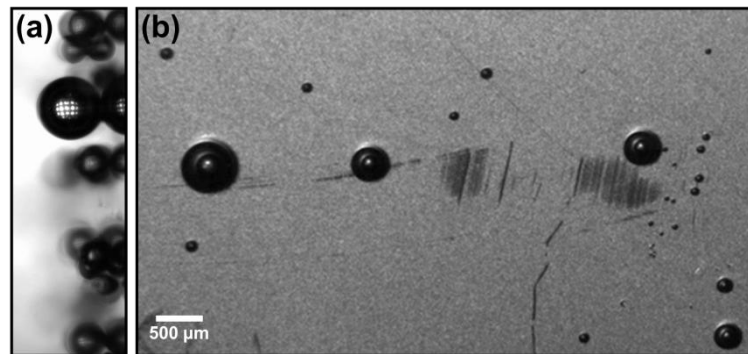


Abbildung 6.13: Einzelbilder von Gasblasen auf der Kupferoberfläche in der (a) Seitenansicht (14 μ s Belichtungszeit) und (b) Frontalansicht (1,25 ms Belichtungszeit) während der stromlosen Kupferabscheidung ohne Beschallung.

Es konnte keine allgemeine Tendenz beobachtet werden, bei welchem Blasendurchmesser ein Ablösen der Gasblase von der Oberfläche ohne Beschallung erfolgt. Es wurden sowohl Gasblasen beobachtet, die sich bei einem Durchmesser von 15 μ m als auch bei 1,2 mm von der Oberfläche ablösten. Das könnte auf eine inhomogene Oberfläche des Substrates hindeuten. Ein anderer Grund könnte eine inhomogene Strömung im Reaktor sein, die durch das leichte Einblasen von Luft induziert wird.

6.4.3.1 Hochfrequenter Ultraschall

In Abbildung 6.12 konnte gezeigt werden, dass hochfrequenter Ultraschall (580, 860 und 1142 kHz) die Anzahl der Löcher in der Kupferschicht verringern kann. Dabei wird angenommen, dass die stationären Blasen das Kupferwachstum auf der Substratoberfläche blockieren und somit die Löcher verursachen. Beobachtungen mit der Hochgeschwindigkeitskamera zeigten eine deutliche Verringerung der stationären Blasen im Dauerbetrieb für alle untersuchten Frequenzen. Jedoch blieben stets Gasblasen auf der Oberfläche haften, die nicht entfernt werden konnten. Bei diesen Gasblasen konnte ein leichtes „Zittern“ beobachtet werden. Es könnte sein, dass die verbleibenden stationären Gasblasen sich in den Druckknotenpunkten der stehenden Welle befinden und somit die primäre Bjerknes-Kraft nicht hoch genug ist, um die Adhäsionskräfte der Blasen zu überwinden. Das könnte sich dann in einem „Zittern“ äußern, wobei die Gasblase sich nicht wegbewegt. Um die Gasblasen im Schallfeld genauer zu untersuchen, wurde zunächst das ABS-Substrat ohne Ultraschall stromlos verkupfert, um so stationäre Gasblasen an

der Kupferoberfläche gezielt zu erzeugen. In Abbildung 6.14 sind jeweils 4 Einzelbilder von den Gasblasen auf der Kupferoberfläche für die drei Frequenzen zu unterschiedlichen Zeitpunkten dargestellt. Es erfolgte jede Sekunde (1, 2, 3 s) ein 100 ms-Ultraschallpuls mit einer Leistung von 2,0 W bei 580 und 860 kHz, sowie 2,4 W bei 1142 kHz. Die Einzelbilder (bis auf $t = 0$ s) sind jeweils 100 ms nach dem Ende des Ultraschallpulses aufgenommen worden.

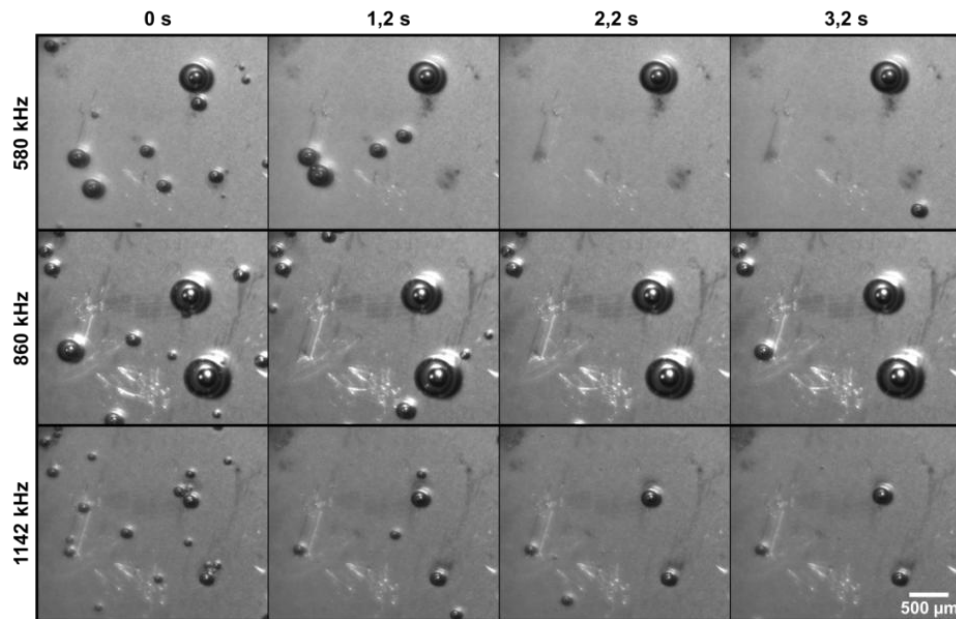


Abbildung 6.14: Die Einzelbilder (1,25 ms Belichtungszeit) zeigen das Entfernen von stationären Gasblasen für gepulstem Ultraschall bei 580 kHz (2,0 W), 860 kHz (2,0 W) und 1142 kHz (2,4 W). Die 100 ms-Pulse erfolgen jeweils bei 1, 2 und 3 s.

Nach drei Pulsen ($t = 3,2$ s) sind noch stationäre Gasblasen auf der Oberfläche zu sehen. Man kann erkennen, dass vor allem die kleineren Blasen ($R < 50 \mu\text{m}$) durch die Ultraschallpulse entfernt werden, während größere Blasen unverändert auf der Oberfläche haften. Eine Erklärung könnte die Betrachtung des Resonanzradius R_{res} liefern. Dieser kann für die verschiedenen Frequenzen f via $R_{\text{res}} \approx 3 \text{ m s}^{-1} / f$ [12, 16] abgeschätzt werden. So erhält man für 580, 860 und 1142 kHz folgende Resonanzradien: $5,2 \mu\text{m}$, $3,5 \mu\text{m}$ und $2,6 \mu\text{m}$. Der Radius der sichtbaren Gasblasen in Abbildung 6.14 ist jedoch deutlich größer als der Resonanzradius, so dass sie keine starken Volumenszillationen ausführen. Je größer die Blasen sind, umso weniger stark ist die zu erwartende relative Volumenschwingungsamplitude (abgesehen von nichtlinearen Resonanzen) [12, 153].

Daher werden eventuell die kleineren Blasen noch abgelöst, die größeren weit oberhalb des Resonanzradius aber nicht mehr. Auch ohne starke Volumenoszillation können zusätzlich bei allen Blasen Oberflächenmoden bzw. Kapillarwellen angeregt werden, falls deren Resonanz von der Ultraschallfrequenz getroffen wird. Solche Oberflächenschwingungen könnten ebenfalls ablösend wirken, wobei vermutlich wiederum kleine Blasen leichter abgelöst werden.

Wenn die Beschallung im gepulsten Ultraschallbetrieb schon beim Eintauchen der Probe in das stromlose Kupferbad eingeschaltet ist, kann man wesentlich weniger stationäre Gasblasen beobachten, da die kleinen Blasen entfernt werden und somit größere Gasblasen erst gar nicht entstehen können. In Abbildung 6.15 sind die Gasblasen an der Probenoberfläche während der 100 ms-Pause (a) und während des 100 ms-Pulses (b, 580 kHz, 3,2 W) abgebildet. Sobald kein Schallfeld mehr vorhanden ist, kann man in der Videoaufnahme die Entstehung von vielen kleinen Gasbläschen beobachten (a), die sich anschließend im Schallfeld zu größeren Blasen vereinigen (b).

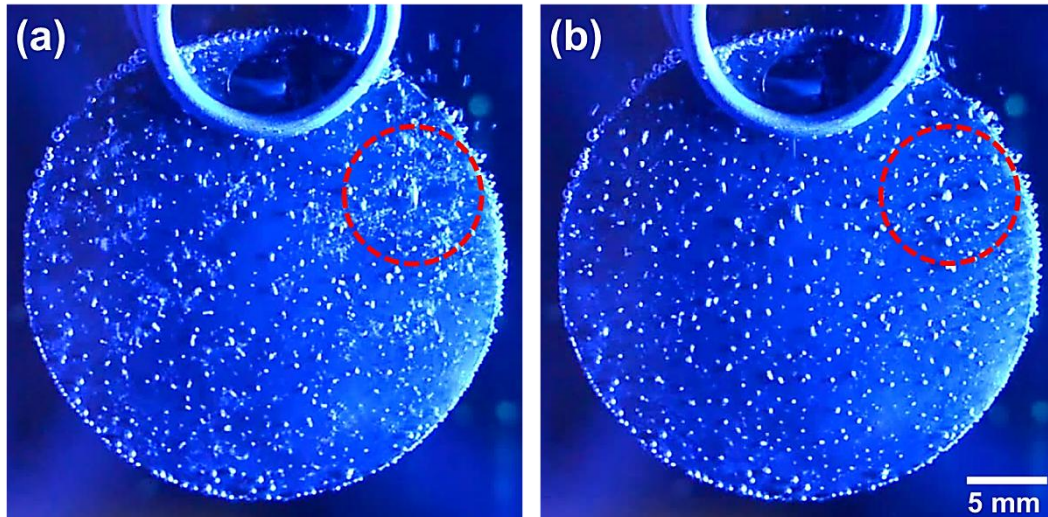


Abbildung 6.15: Die Einzelbilder vom Video einer Spiegelreflexkamera zeigen die Gasblasen (a) in der 100 ms-Pause und (b) während des 100 ms-Pulses bei einer Abscheidungsdauer von 60 s. Die Abscheidung erfolgte bei 580 kHz (3,2 W) im gepulsten Ultraschallbetrieb.

Diesen Prozess kann man in Abbildung 6.16 detaillierter erkennen. Es wird eine Sequenz einer Hochgeschwindigkeitsaufnahme während des Abscheidungsprozesses gezeigt. Um den Agglomerations- und Vereinigungsprozess besser untersuchen zu können,

wurde eine längere Pause von 1 s verwendet, damit sich mehr Gasblasen entwickeln können. Das Einzelbild bei $t = 0$ ms zeigt die Kupferoberfläche kurz nach dem 100 ms-Ultraschallpuls (580 kHz, 2,0 W). Innerhalb der ersten 800 ms entstehen viele kleine Blasen an der Oberfläche. Möglicherweise erfolgt die Blasennukleation der Wasserstoffblasen aus den Kavitationsblasen, die im Schallfeld entstanden sind. Der Ultraschallpuls startet zwischen 980 und 1000 ms und führt zu einer Bewegung der Gasblasen. Wahrscheinlich werden sie durch primäre Bjerknes-Kräfte zu den Druckknotenpunkten des stehenden Wellenfeldes geschoben, sie ziehen sich aber auch deutlich gegenseitig durch sekundäre Bjerknes-Kräfte an. Die Gasblasen agglomerieren und vereinigen sich zu größeren Blasen (1000 - 1080 ms), die sich anschließend in Abwesenheit des Schallfeldes (1100 ms) durch die Auftriebskraft nach oben bewegen.

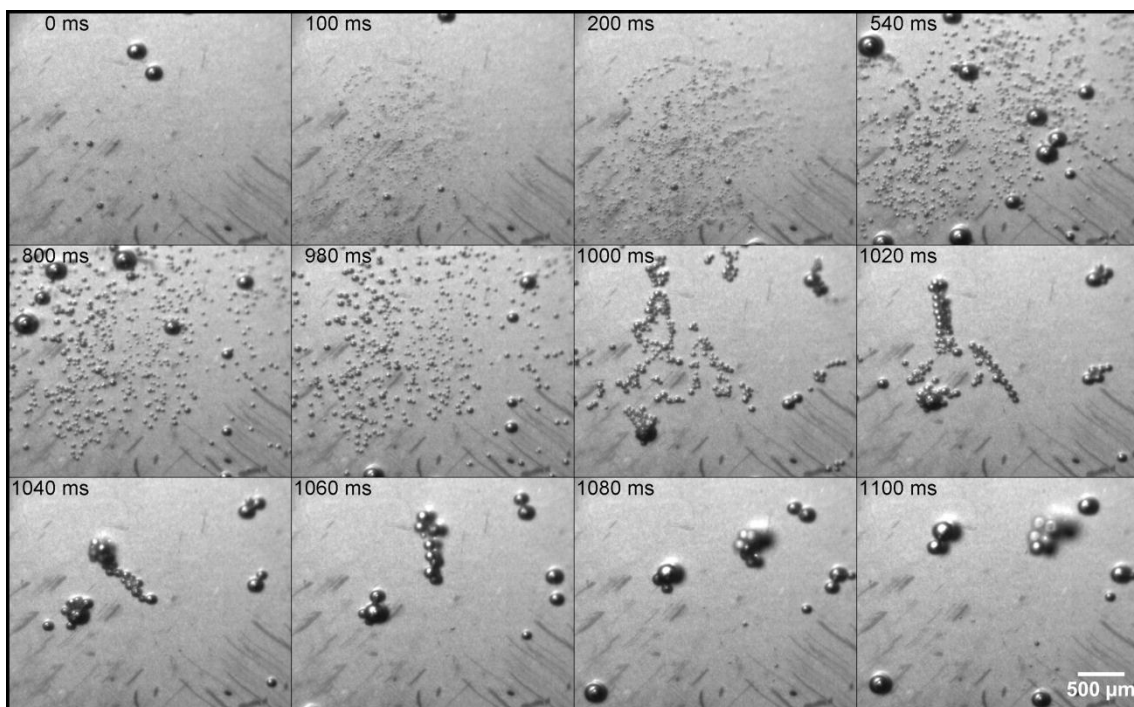


Abbildung 6.16: Die Einzelbilder (200 μ s Belichtungszeit) zeigen das Entstehen und Agglomerieren der Gasblasenwolke für gepulsten Ultraschall bei 580 kHz (2,0 W). Der 100 ms-Puls startet zwischen 980 und 1000 ms.

Die ständige Bewegung der Gasblasen auf der Substratoberfläche im Pulsbetrieb verringert die Anzahl der stationären Blasen. Allerdings können nicht alle stationäre Blasen vom Substrat entfernt werden. Für die Anwendung von hochfrequentem Ultraschall bei der stromlosen Kupferabscheidung scheint der Pulsbetrieb am besten geeignet zu sein,

um die Anzahl der Löcher in der Kupferschicht zu verringern. Es bietet auch den Vorteil, dass in der Kupferschicht, die im gepulsten Ultraschallfeld abgeschieden worden war, keine Schädigungen erkannt wurden, wie sie im kontinuierlichen Betrieb festgestellt werden konnten (vergleiche mit Abbildung 6.8).

6.4.3.2 Niederfrequenter Ultraschall

Wie schon zuvor gezeigt wurde, kommt es bei einer Frequenz von 38,5 kHz und einer effektivem Ultraschallleistung von 3,3 W zur Erosion der Kupferschicht (siehe Abbildung 6.2), obwohl die niedrigste Leistungseinstellung verwendet wurde. Für die Versuche mit der Hochgeschwindigkeitskamera ist es möglich den 38,5 kHz-Transducer mit dem Funktionsgenerator (33120A, HP Inc., USA) und dem Verstärker (1140LA, Electronics & Innovation, USA) zu betreiben. Mit diesem System kann der Reaktor auch mit noch niedrigerer Ultraschallleistung beschallt werden. Allerdings ist durch die technische Limitierung des Labors nur eine qualitative Untersuchung der stromlosen Kupferabscheidung möglich, da eine zeitnahe Vorbehandlung der Substrate nicht möglich ist. Für die Untersuchung des Ultraschalleinflusses auf die stationären Gasblasen ist es jedoch ausreichend, eine geschlossene Kupferschicht zu haben, an der sich Wasserstoffblasen entwickeln. Die Versuche wurden mit ABS-Coupons bei einem Neigungswinkel von 83° im Bad A durchgeführt.

Abbildung 6.17 zeigt in 12 Einzelbildern einer Hochgeschwindigkeitsaufnahme das Entfernen einer stationären Gasblase bei 0,8 W effektiver Ultraschallleistung. Der Ruherradius der Gasblase beträgt 180 μm ($t = 0$ ms) und ist somit größer als der Resonanzradius von 78 μm bei 38,5 kHz. Im Ultraschallfeld ($t = 1,19$ ms) wird die Gasblase zunächst zusammengedrückt, und nach 1,41 ms werden Oberflächenschwingungen höherer Ordnung angeregt. Gleichzeitig kommt es zu einer nach oben gerichteten translatorischen Bewegung. Eine zweite, kleinere Gasblase, die auch Oberflächenschwingungen aufzeigt, bewegt sich auf die größere Blase zu ($t = 2,48$ ms) und es kommt zum Zusammenschluss beider Gasblasen. In den drei Einzelbildern von 14,88 ms bis 14,91 ms sind unterhalb der großen Blase zwei kleinere Blasen zu erkennen, die stark oszillieren bzw. kollabieren. Die große Blase bewegt sich dann nach oben außerhalb des Bildes ($t = 39,84$ ms),

was auf die Auftriebskraft oder die primäre Bjerknes-Kraft zurückzuführen ist. Im Gegensatz zur hochfrequenten Ultraschallanwendung können im niederfrequenten Ultraschallfeld größere stationäre Blasen bewegt und somit von der Oberfläche entfernt werden, da sie dichter am Resonanzradius liegen und daher stärker angeregt werden können.

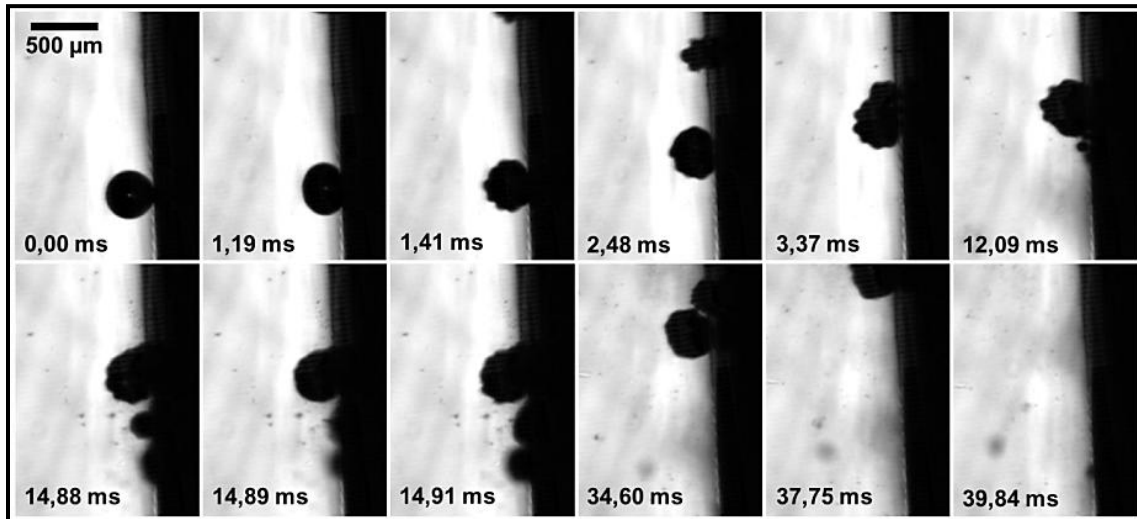


Abbildung 6.17: Die Einzelbilder ($13 \mu\text{s}$ Belichtungszeit) zeigen das Entfernen einer Gasblase ($180 \mu\text{m}$ Radius) durch Ultraschall bei $38,5 \text{ kHz}$ ($0,80 \text{ W}$). Die Bildmitte liegt ungefähr 10 cm über der Transducer-Oberfläche.

Das wird in der Frontalansicht (Abbildung 6.18) für eine größere Anzahl von Gasblasen demonstriert, die sich bei $t = 0 \text{ ms}$ an der Kupferoberfläche befinden. Ein Ultraschallpuls von 100 ms ($0,80 \text{ W}$) führt zu einer Bewegung der Gasblasen zur Bildmitte ($t = 50,0 \text{ ms}$), wo wahrscheinlich der akustische Druck am geringsten ist. Dabei kommt es zur Agglomeration und zur Fusion der Gasblasen. Die Beschallung endet ungefähr bei 100 ms und ab $103,3 \text{ ms}$ steigen dann die Gasblasen nach oben. Mit dieser Methode können alle Gasblasen an der Oberfläche effektiv entfernt werden. Dieser Effekt, mit dem gleichen Mechanismus, konnte auch bei kürzerer Pulsdauer von bis zu 10 ms beobachtet werden. Allerdings konnten keine Abscheidungsversuche bei so niedriger Leistung und im gepulsten Betrieb durchgeführt werden, um den Ultraschalleinfluss auf die Anzahl der Löcher in der Kupferschicht zu untersuchen. Das wären dann potentielle Experimente für spätere Studien.

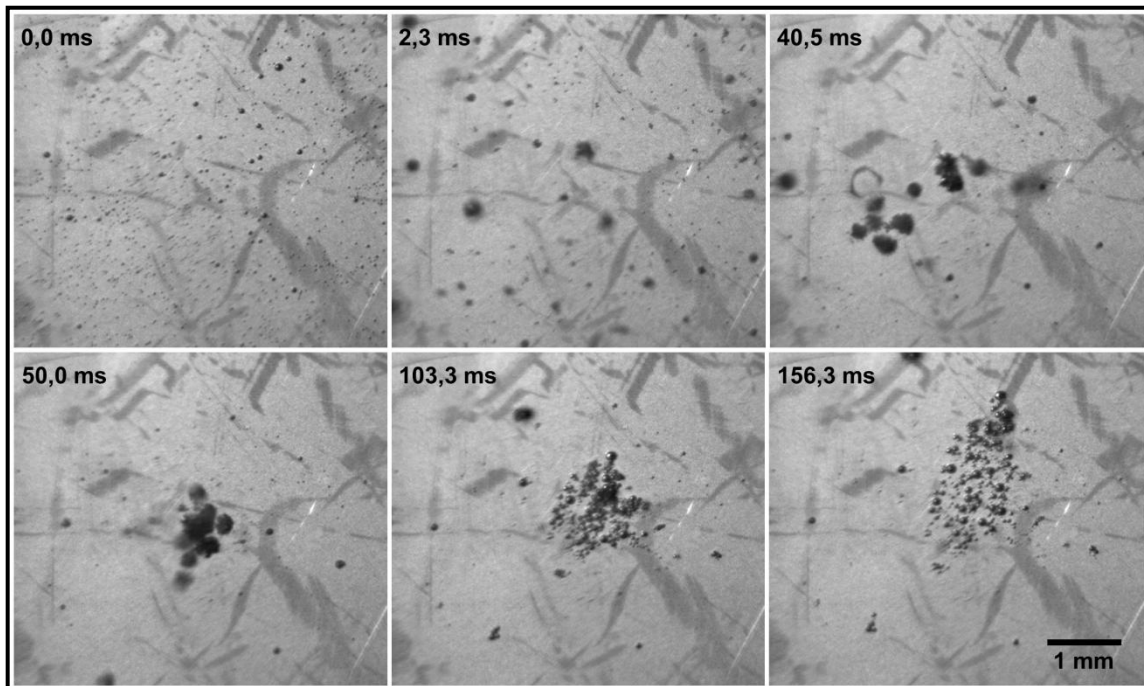


Abbildung 6.18: Die Einzelbilder (0,25 ms Belichtungszeit) zeigen das Entstehen und Agglomerieren der Gasblasenwolke für gepulsten Ultraschall bei 38,5 kHz (0,80 W). Der 100 ms Puls startet bei 0,0 ms.

6.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Eine starke Beschleunigung der stromlosen Kupferabscheidung mittels Ultraschall, wie sie in der Literatur zu finden ist, konnte in dieser Arbeit nicht erreicht werden. In der Anfangsphase des Abscheidungsprozesses mit dem Bad A hat Ultraschall jedoch einen starken Einfluss auf die Abscheidegeschwindigkeit. Dabei spielt anscheinend die Rauigkeit, die spezifische Oberfläche und die Oberflächenenergie der Substrate eine große Rolle. Während für die glatte PI-Folie die Kupferabscheidung durch Ultraschall langsamer wird und bei dem raueren ABS kein Effekt zu beobachten war, erhöht sich die Abscheidegeschwindigkeit auf dem sehr rauhen FR-4. Allerdings ist die Kupferschichtdicke mit hochfrequentem Ultraschall (860 kHz) nach 30 min Abscheidungszeit nur 6 % größer. Im Bad B konnte durch das Variieren der Frequenz, der Ultraschalleistung und des Neigungswinkels des Substrates zur Transduceroberfläche die Schichtdicke um 27 % erhöht werden (860 kHz, 3,3 W, 45°).

Indes zeigte sich, dass die Oberflächenmorphologie und das Kupfergefüge durch Beschallung für das Bad B verändert werden können, was für die Kupferschichten, die mit dem Bad A abgeschieden wurden, nicht beobachtet wurde. Die stärksten Veränderungen zeigten sich bei hohen Schallintensitäten, was auch zu Defekten in der Kupferschicht führen kann. So wurden kleine Bereiche des Substrates nicht beschichtet. Mögliche Ursachen könnten neben Kavitationserosion auch schnelle Mikroströmungen oder das Entfernen der Palladiumkeime von der Oberfläche sein.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Defekte bzw. Löcher in der stromlos abgeschiedenen Kupferschicht hauptsächlich durch Wasserstoffblasen verursacht werden. Diese Gasblasen blockieren die Substratoberfläche und somit den Stofftransport der Kupfer(II)-Ionen und des Reduktionsmittels. Durch das Entfernen dieser Gasblasen mit hochfrequentem Ultraschall kann die Anzahl der Löcher deutlich gesenkt werden. Am zuverlässigsten zeigt sich dafür der gepulste Ultraschallbetrieb, der stets zu einer Verringerung der Lochanzahl führte. Hierfür konnte mit den Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera ein möglicher Mechanismus vorgeschlagen werden. Während des Ultraschallpulses entstehen an der Oberfläche des Substrats Kavitationsblasen, die wahrscheinlich nach dem Ultraschallpuls als Nukleationskeime in der mit Wasserstoff übersättigten Lösung fungieren und so relativ schnell zu größeren Wasserstoffblasen anwachsen. Beim nächsten Ultraschallpuls bewegen sich Gasblasen durch die primäre Bjerknes-Kraft zum Druckknotenpunkt der stehenden Welle bzw. die Blasen ziehen sich gegenseitig durch sekundäre Bjerknes-Kräfte an. Dabei kommt es auch zur Kollision mit anhaftenden Gasblasen, die so von der Oberfläche entfernt werden können. Dennoch können nicht alle Gasblasen von der Oberfläche beseitigt werden. Insbesondere größere Gasblasen ($R > 50 \mu\text{m}$) bleiben auf dem Substrat haften. Diese können mit niederfrequentem Ultraschall (38,5 kHz) angeregt werden, so dass Schwingungen der Blasenoberfläche zur Ablösung vom Substrat führen. Es reicht schon eine Pulsdauer von 10 ms aus, um alle Gasblasen von der Oberfläche zu entfernen. Die Ultraschallleistung muss jedoch sehr gering sein ($< 1 \text{ W}$), um eine Schädigung der Oberfläche zu vermeiden. Mit dem vorhandenen Equipment waren Abscheidungsversuche bei 38,5 kHz unter diesen Bedingungen nicht möglich, um die Auswirkung von niederfrequentem Ultraschall auf die Anzahl der Löcher zu untersuchen. Das wären potentielle Versuche für zukünftige Studi-

en, denn es ist eine aussichtsreiche Methode, effektiv und ohne großen Energieverbrauch die Lochbildung in der Kupferschicht zu vermeiden.

7 Ultraschallunterstützte elektrolytische Kupferabscheidung

7.1 Motivation

In diesem Kapitel werden die Effekte von Ultraschall auf die elektrolytische Kupferabscheidung untersucht. Ziel der Versuche ist es, die Abscheidungszeit bei gleichbleibender Qualität der Kupferschicht zu verringern. In vielen Studien konnte schon gezeigt werden, dass mit Hilfe von Ultraschall die Grenzstromdichte bei der Kupferabscheidung deutlich erhöht werden kann [104-109]. Somit kann man Kupfer galvanisch mit der Anwendung von Ultraschall bei höheren Stromdichten abscheiden, was eine kürzere Abscheidungszeit zur Folge hätte. Das Beschleunigen der Metallabscheidung würde die Prozesse in der galvanischen Industrie effizienter machen. Es würden weniger Ressourcen benötigt und auch die Produktionskosten würden dadurch sinken.

Um den Einfluss von Ultraschall auf die Grenzstromdichte und die Abscheidegeschwindigkeit für verschiedene Kupferelektrolyte zu untersuchen, wurden elektrochemische Analysenmethoden, wie Voltametrie und Chronoamperometrie, und Hull-Zellenversuche verwendet. Außerdem wurde auf verschiedenen Substraten (Messingbleche und Kupfer-laminierte Platten) Kupfer unter Anwendung von Ultraschall galvanisch abgeschieden. Hier wurde zusätzlich der Einfluss von Ultraschall auf die Härte, Rauigkeit, Morphologie und das Gefüge der Kupferschicht untersucht. Die verschiedenen Ebenen in mehrschichtigen Leiterplatten werden mit Hilfe von Löchern kon-

taktiert: Sacklöcher (blind microvias, BMVs) und Durchgangslöcher (through holes, THs), die entweder mit Kupfer gleichmäßig beschichtet oder komplett gefüllt werden. In diesem Kapitel wird der Einfluss von Ultraschall auf die gleichmäßige Beschichtung und das Füllen der Löcher diskutiert.

7.2 Abscheidung in der Hull-Zelle

Üblicherweise werden Experimente mit der Hull-Zelle durchgeführt, um die Wirksamkeit von Elektrolytzusätzen über einen großen Stromdichtebereich zu untersuchen. In dieser Arbeit wird allerdings mit der Hull-Zelle der Einfluss von Ultraschall auf die Grenzstromdichte untersucht. Dafür wurde ein hoher Strom (5 A) angelegt, um hohe Stromdichten auf dem Messingblech zu erzeugen, die oberhalb der Grenzstromdichte liegen. Die Elektrolyse erfolgte 4 min im Elektrolyt D, welcher nur Natriumchlorid, Schwefelsäure und Kupfersulfat enthält. Die Abscheidung erfolgte mit Ultraschall bei der höchsten Leistungseinstellung (100 %) des Ultraschallbads bei 37 und 80 kHz für die verschiedenen Betriebsarten: „normal“, „sweep“, „degas“ und „pulse“. Die Temperatur im Ultraschallbad konnte nicht so konstant gehalten werden, wie in den Ultraschallreaktoren. Der Temperaturbereich lag zwischen 25 °C und 30 °C. In der Abbildung 7.1 sind zwei Beispiele für die in der Hull-Zelle beschichteten Messingbleche dargestellt. Es wird zum einen das beschichtete Messingblech gezeigt, bei dem kein Ultraschall während der Abscheidung verwendet wurde (a) und zum anderen ein Messingblech, das bei 37 kHz im normalen Betriebsmodus verkupfert wurde (b). In beiden Fällen ist die horizontale Verteilung der Stromdichte über die Länge des Bleches dargestellt, die nach der Gleichung (3.1) berechnet wurde. Der Verlauf des Schalldrucks entlang des Bleches ist in Abbildung 7.1b zusätzlich überlagert. Auf beiden Fotografien kann man einen dunklen Bereich auf der linken Seite der Bleche erkennen. Dort ist die Stromdichte zu hoch, so dass die Kupferschicht „verbrennt“. Durch die Verarmung von Kupfer(II)-Ionen an der Oberfläche kommt es zur Ausbildung von Dendriten und damit zu einer porösen und spröden Kupferschicht [154]. Der Übergang vom „verbrannten“ zum normalen Bereich ist mit einem weißen x markiert. Die gestrichelte weiße Linie zeigt an, auf welcher Höhe der Übergang bestimmt wird, denn der Übergangsbereich verschiebt sich nach oben hin weiter nach rechts. Das liegt daran, dass die Stromdichte auch vertikal nicht konstant ist

und nach oben hin zunimmt. Wenn die Position des Übergangs von dem „verbrannten“ zum optisch normalen Bereich auf dem Messingblech bestimmt wurde, kann mit der Gleichung (3.1) die Grenzstromdichte ermittelt werden. Der Übergangsbereich in Abbildung 7.1 verschiebt sich mit Ultraschall weiter nach rechts, also zu höheren Stromdichte. Man kann hier eine Grenzstromdichte von 20 ASD bei einem Schalldruck von 190 kPa ablesen bzw. berechnen.

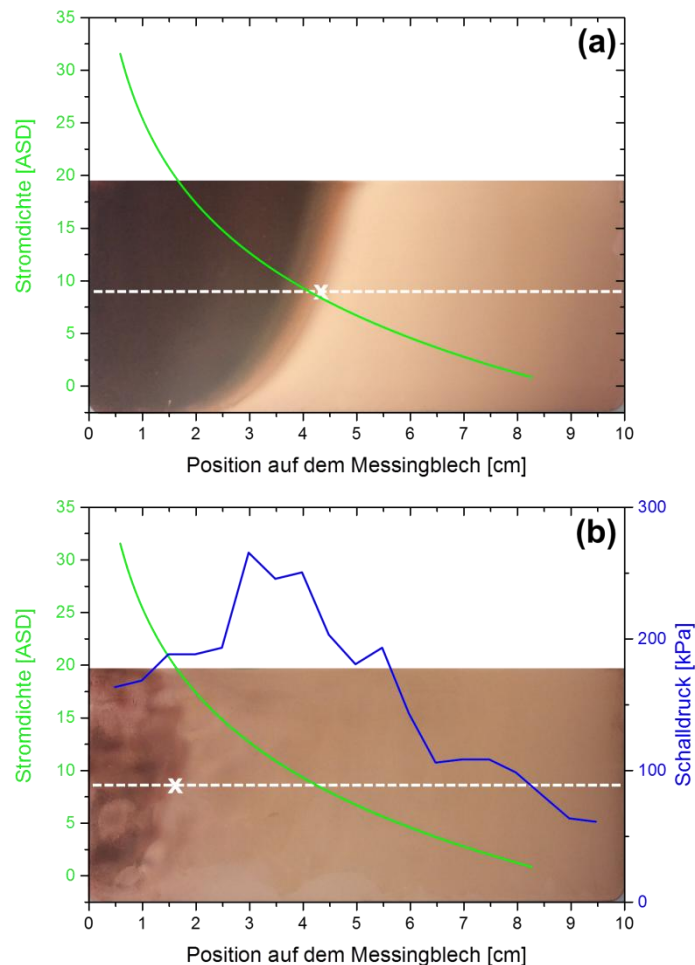


Abbildung 7.1: Fotografien von Hull-Zellenbleche nach der elektrolytischen Kupferabscheidung, die mit der Stromdichten- und Schalldruckverteilung überlagert sind. Die Abscheidung erfolgte im Elektrolyten D (a) ohne Beschallung und bei (b) 37 kHz (Leistungseinstellung: 100 %) im normalen Betriebsmodus. Das weiße „x“ markiert den Übergang von den optisch normalen zum „verbranntem“ Bereich.

Die Ergebnisse der berechneten Grenzstromdichten für 37 und 80 kHz bei den verschiedenen Betriebsarten sind in Abbildung 7.2 zusammengefasst. Man kann festhalten, dass

sich die Grenzstromdichte grundsätzlich durch Ultraschall erhöhen lässt. Ohne Ultraschall liegt die Grenzstromdichte bei 8,7 ASD. Bei einer Frequenz von 37 kHz kann die Grenzstromdichte mehr als verdoppelt werden. Beim „normal“- und „pulse“-Betrieb erreicht man 19,0 ASD und beim „sweep“- und „degas“-Betrieb erhält man eine Grenzstromdichte von 18,4 bzw. 17,5 ASD. Der Schalldruck bei dieser Frequenz liegt bei 280-380 kPa. Bei einer Frequenz von 80 kHz ist der Ultraschalleinfluss auf die Grenzstromdichte wesentlich geringer. Man erhält für alle Betriebsarten, außer dem „pulse“-Betrieb (10,2 ASD), eine Grenzstromdichte um die 11 ASD. Die niedrigeren Werte für die Grenzstromdichte bei 80 kHz gegenüber 37 kHz kann man auf den geringeren Schalldruck bei 80 kHz zurückführen (50-110 kPa).

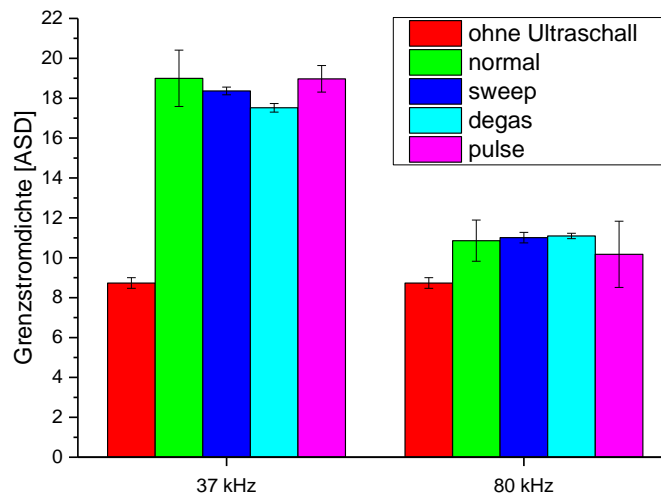


Abbildung 7.2: Das Säulendiagramm zeigt den Einfluss von Ultraschall auf die Grenzstromdichte bei 37 und 80 kHz für die verschiedenen Betriebsarten des Ultraschallbades im Elektrolyt D.

Nach der Abscheidung werden die mit Kupfer beschichteten Messingbleche 10 min bei 80 °C getrocknet und danach ausgewogen. Vor der Abscheidung wurde die Masse der Bleche gemessen und durch die Gewichts­differenz kann man nach der Gleichung (2.26) die kathodische Stromausbeute ermitteln. Die Resultate sind in der Abbildung 7.3 zusammengefasst. Die kathodische Stromausbeute lässt sich mit Ultraschall bei einer Frequenz von 37 kHz bei allen Betriebsarten von 44 % auf 84-90 % verdoppeln. Bei 80 kHz erhöht sich die Stromausbeute für den „normal“- , „sweep“- und „pulse“-Betrieb auf 69-

70 % und im „degas“-Betrieb verdoppelt sich die kathodische Stromausbeute (98 %) sogar.

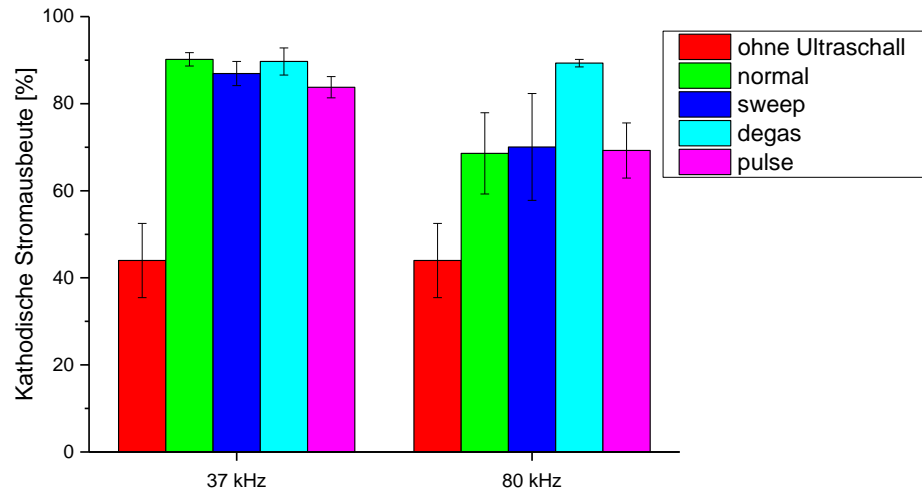


Abbildung 7.3: Das Säulendiagramm zeigt den Einfluss von Ultraschall auf die kathodische Stromausbeute bei 37 und 80 kHz für die verschiedenen Betriebsarten des Ultraschallbades im Elektrolyt D.

Die durchgeführten Experimente bestätigen die Studien, die gezeigt haben, dass durch Ultraschall die Grenzstromdichte und die kathodische Stromausbeute erhöht werden können. Somit könnte mittels Ultraschall Kupfer bei höheren Stromdichten elektrolytisch abgeschieden werden. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um einen kommerziellen Elektrolyten.

7.3 Abscheidung im Ultraschallreaktor

In den folgenden Experimenten wird nun das Abscheidungsverhalten eines kommerziellen Kupferelektrolyten (Elektrolyt B mit allen Elektrolytzusätzen) mit niedrigem Kupfergehalt (22 g/l) bei der Anwendung von Ultraschall und verschiedenen Stromdichten (1-10 ASD) untersucht. Die Versuche wurden im Ultraschallreaktor ohne Schutzplatte bei den Frequenzen 38,5 und 860 kHz durchgeführt. Die Abscheidungszeit wurde an die Stromdichte angepasst (siehe Tabelle 7.1), so dass eine Kupferschicht von 15,1 μm bei 100 %iger Stromausbeute zu erwarten war. Als Substrat wurden Messingbleche und mit Kupfer laminierte Platten verwendet. Es zeigte sich kein signifikanter Einfluss des Substrats auf das Abscheidungsverhalten und auf die Morphologie der Kupferschicht. Des-

wegen werden in dieser Arbeit nur die Ergebnisse für die mit Kupfer laminierten Platten gezeigt.

Tabelle 7.1: Zusammenfassung der Abscheidungszeiten für die verwendeten Stromdichten.

Stromdichte [ASD]	Abscheidungszeit [min]
1	68
2	34
4	17
8	8,5
10	6,8

In Abbildung 7.4 ist die Oberfläche der abgeschiedenen Kupferschicht ohne Beschallung (a) und mit Ultraschall bei 860 kHz und einer effektiven Leistung von 5,5 W (b) zu sehen. Ohne Beschallung erhält man eine matte und dunkle Schicht, die auch sehr porös ist. Die kathodische Stromausbeute beträgt hierbei lediglich 10 %. Mit der Anwendung von Ultraschall kann die kathodische Stromausbeute auf 96 % gesteigert werden. Auf der Oberfläche kann man horizontale matte (dunkle) und glänzende (helle) Streifen ausmachen, die parallel zur Transduceroberfläche ausgerichtet sind. Diese Streifen haben einen Abstand von ungefähr 1 mm, was etwa einer halben Wellenlänge entspricht. Die Streifen resultieren von der stehenden Welle im Reaktor, die in Abbildung 7.4c in einer Luminol-Lösung sichtbar gemacht wurden. Es sei jedoch angemerkt, dass die SCL-Aufnahme ohne Substrat aufgenommen wurde. Vermutlich sind die glänzenden Streifen auf eine hohe Aktivität von Kavitationsblasen zurückzuführen, wohingegen bei den matten Bereichen die Kavitationsaktivität eher niedriger ist. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 7.4 zeigen die Oberfläche der glänzenden (d) und matten Bereiche (e). Die Oberfläche in den glänzenden Bereichen ist wesentlich glatter als in den matten Streifen. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, dass es an der Oberfläche in den matten Bereichen durch die geringere Aktivität der Kavitationsblasen zu einer Verarmung der Kupfer(II)-Ionen kommt. Die Bereiche und Partikel, die aus dem Profil herausragen, haben eine höhere Konzentration von Kupfer(II)-Ionen und eine höhere Stromdichte an der Oberfläche als tieferliegende Bereiche und wachsen somit schneller, was eine unebene Kupferschicht und Bildung der Kupferpartikel zur Folge hat.

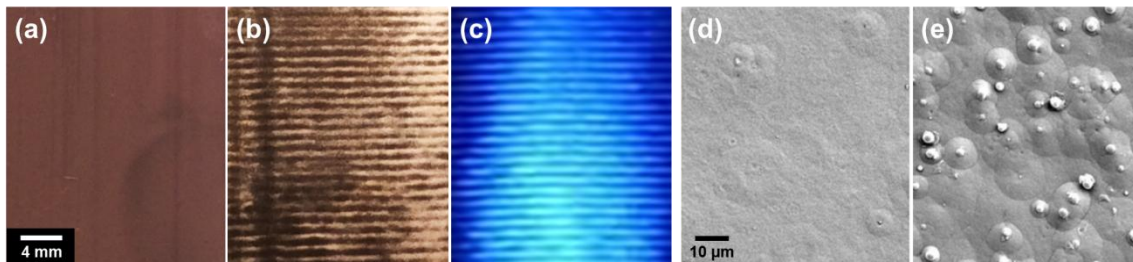


Abbildung 7.4: Fotografie von (a) einer matten Kupferschicht und (b) einer Schicht mit matten und glänzenden horizontalen Streifen; (c) SCL-Aufnahme (ISO-6400) bei 860 kHz (0,14 W); REM-Aufnahmen (Beschleunigungsspannung: 15 kV) von den (d) glänzenden und (e) matten Streifen in (b); die mit Kupfer laminierten Platten wurde 34 min (a) ohne Beschallung und (b) bei 860 kHz (5,5 W) und 2 ASD im Elektrolyt B behandelt.

Vermeiden lässt sich die Ausbildung der Streifen mit einer starken Lufteinblasung, wodurch eine homogene Verteilung der Kavitationsblasen an der Substratoberfläche gewährleistet wird (vergleiche mit Abbildung 5.12). Man erhält eine glänzende und gleichmäßige Kupferschicht. In Abbildung 7.5 ist die maximale Stromdichte, bei der mindestens 95 % der kathodischen Stromausbeute erreicht wird, für verschieden Parameter dargestellt. Die Abscheidungsversuche erfolgten bei 1, 2, 4, 8 und 10 ASD ohne Ultraschall und bei 38,5 kHz (31,5 W) bzw. 860 kHz (5,5 und 23,0 W). Zusätzlich wurden Versuche mit starker Lufteinblasung durchgeführt, was für eine gleichmäßige Verteilung der Kavitationsblasen sorgen sollte und auch eine Strömung im Reaktor induziert. Ohne Beschallung beträgt die maximale Stromdichte 1 ASD, was eine Abscheidungs-dauer von 68 min zur Folge hat, um eine 15,1 µm-dicke Kupferschicht abzuscheiden. Das starke Einblasen von Luft und die dadurch induzierte Strömung ermöglicht eine Abscheidung bei einer vierfach höheren Stromdichte. Bei hoher Frequenz (860 kHz) und niedriger Ultraschalleistung (5,5 W) kann die Stromdichte während der Abscheidung auf 2 ASD verdoppelt werden. Bei hoher Ultraschalleistung kann man für 860 kHz (23,0 W) und 38,5 kHz (31,5 W) die Abscheidung bei 4 ASD durchführen. Durch zusätzliches Einblasen von Luft kann Kupfer sogar mit einer Stromdichte von 8 ASD abgeschieden werden, was eine Verkürzung der Abscheidungszeit auf 8,5 min bedeutet. Die bei 8 ASD abgeschiedene Kupferschicht hat eine gleichmäßige glänzende Oberfläche.

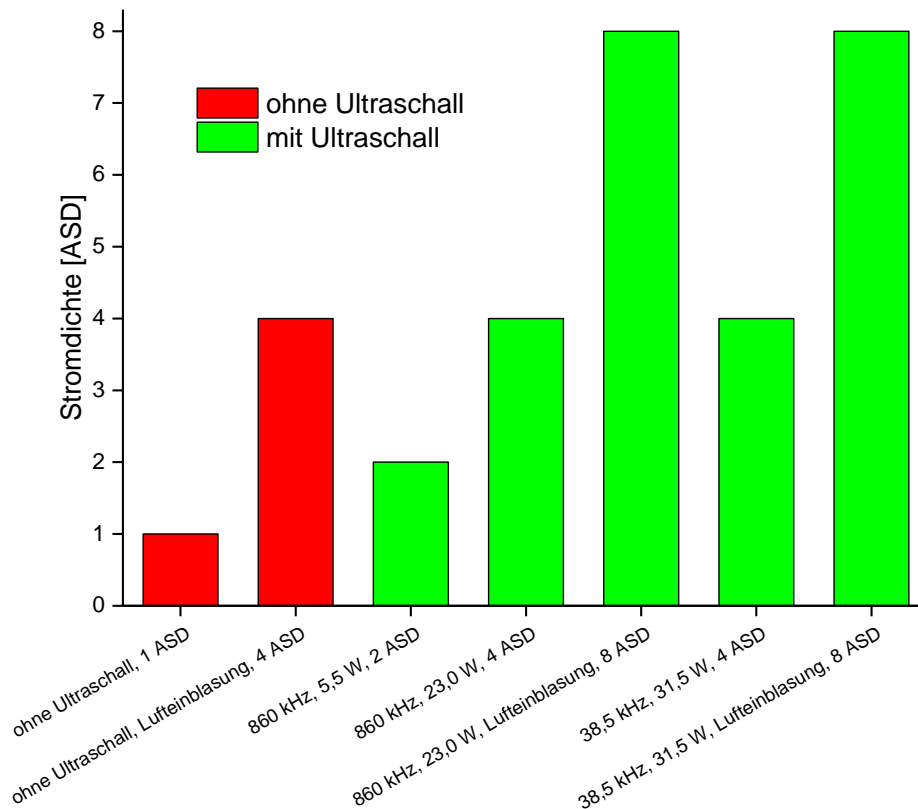


Abbildung 7.5: Einfluss von Ultraschall (38,5 und 860 kHz) und Lufteinblasung auf die maximal mögliche Stromdichte für Elektrolyt B, bei der mindestens eine Stromausbeute von 95 % erreicht wurde.

Der Einfluss von Ultraschall und Lufteinblasung auf die quadratische Oberflächenrauheit und die Eindringhärte der Kupferschicht sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Die quadratische Rauheit ist ohne Ultraschall mit 547 nm am höchsten und kann durch Lufteinblasung und Ultraschall deutlich verringert werden. Für 4 ASD erhält man mit Lufteinblasung bzw. hoher Ultraschallleistung bei 38,5 kHz (31,5 W) und 860 kHz (23,0 W) eine quadratische Rauheit um die 110 nm. Mit der Kombination aus Lufteinblasung und Ultraschall bei hoher Leistung wird bei 8 ASD eine quadratische Rauheit von 203 nm für 38,5 kHz und 217 nm für 860 kHz gemessen. Bei der Eindringhärte kann man einen gegensätzlichen Trend erkennen. Die geringste Eindringhärte mit 1270 N/mm² erhält man ohne Ultraschall und Lufteinblasung bei 1 ASD. Die Eindringhärte steigt bei 2 ASD (860 kHz, 5,5 W) und 4 ASD mit Lufteinblasung bzw. hoher Ultraschallleistung für beide Frequenzen auf rund 1410 N/mm² an. Eine Eindringhärte von 1390 N/mm² wird mit 38,5 kHz (31,5 W) und 1400 N/mm² mit 860 kHz (23,0 W) bei gleichzeitiger

Luftleinblasung erzielt. Es kann jedoch keine Aussage getroffen werden, ob die Luftleinblasung oder die Anwendung von Ultraschall sich auf die Härte direkt auswirkt, weil die Stromdichte auch variiert wurde. Es ist bekannt dass die Härte der Kupferschicht mit zunehmender Stromdichte zunimmt [155]. Allerdings kann Kupfer erst mittels Ultraschall und Luftleinblasung bei solch hoher Stromdichte abgeschieden werden und somit härtere Schichten erzielt werden.

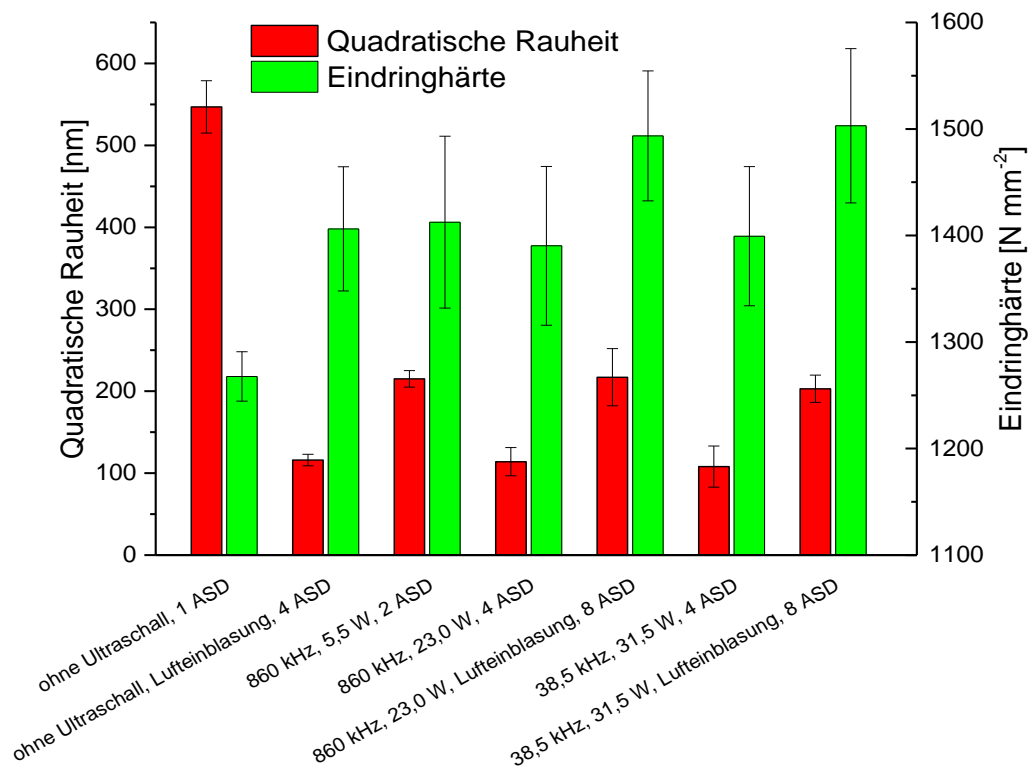


Abbildung 7.6: Einfluss von Ultraschall (38,5 und 860 kHz) und Luftleinblasung auf die quadratische Rauheit und die Eindringhärte der Kupferschicht nach der Abscheidung im Elektrolyten B.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 7.7 zeigen das Kupfergefüge im Querschliff der Kupferschicht bei 1 ASD ohne Ultraschall (a), 4 ASD mit Luftleinblasung (b) bzw. bei 860 kHz ((c), 23,0 W) und 8 ASD bei 860 kHz (23,0 W) und gleichzeitiger Luftleinblasung (d). Alle Kupfergefüge zeigen keine signifikante Anzahl von Poren. Die Kristalle erscheinen bei 4 ASD sowohl mit Luftleinblasung als auch mit Ultraschall kleiner zu sein als bei 1 ASD ohne Beschallung. Bei 8 ASD und der Kombination aus Ultra-

schall und Lufteinblasung erkennt man insbesondere im mittleren Bereich der Aufnahme (siehe Abbildung 7.7d) große Kupferkristalle.

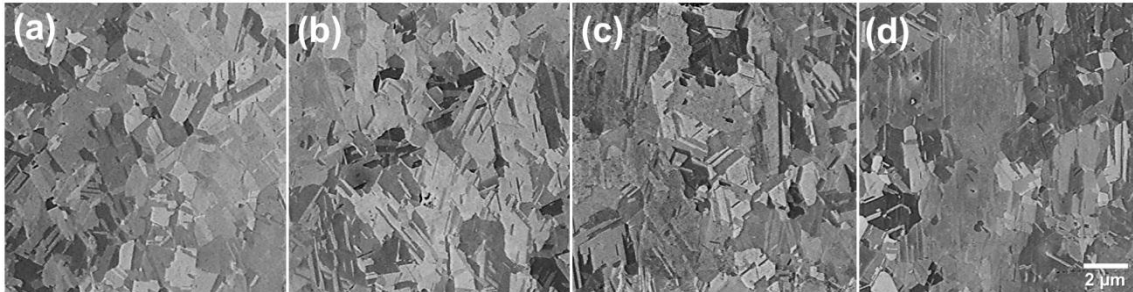


Abbildung 7.7: REM-Aufnahmen (Beschleunigungsspannung: 15 kV) vom Kupfergefüge im Querschliff nach der Abscheidung mit dem Elektrolyten B: (a) ohne Beschallung bei 1 ASD, (b) ohne Beschallung mit Lufteinblasung bei 4 ASD, (c) 860 kHz (23,0 W) ohne Lufteinblasung bei 4 ASD, (d) 860 kHz (23,0 W) mit Lufteinblasung bei 8 ASD.

Die Resultate der Versuche zeigen, dass mit Ultraschall bei hoher Leistung die elektrolytische Kupferabscheidung bei höherer Stromdichte durchgeführt werden kann. Durch zusätzliche Lufteinblasung und damit einhergehende Strömung im Reaktor ist sogar eine 8-fach höhere Stromdichte möglich, wobei eine höhere Härte und niedrigere Rauheit erreicht wird. Außerdem weist die Kupferschicht keine signifikante Anzahl von Poren auf. Somit ist es möglich, eine Kupferschicht von geeigneter Qualität mit einer Dicke von 15,1 μm in nur 8,5 min abzuschneiden.

7.4 Elektrochemische Untersuchungen

Um den Einfluss von Ultraschall auf die Grenzstromdichte im Elektrolyt B (22 g/l Kupfer(II)) zu quantifizieren, wurden elektrochemische Untersuchungen mit der Drei-Elektrodenanordnung durchgeführt (vergleiche mit Abbildung 3.7). Alle Versuche wurden bei 21 °C ohne eine Drehbewegung der rotierenden Platin-Scheibenelektrode ausgeführt. Das Potential wurde gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode gemessen. In Abbildung 7.8 ist ein Cyclovoltammogramm für einen vollständigen Zyklus dargestellt. Der beginnt bei einem Potential von 1000 mV, das Umkehrpotential liegt bei -700 mV und das Endpotential bei 1000 mV. Die Pfeile im Cyclovoltammogramm zeigen die Richtung der Potentialänderung an. Am Anfang findet an der Kathode noch keine Reaktion statt und somit fließt kein Strom. Ab einem Potential von -100 mV steigt die kathodische

Stromdichte durch die Reduzierung von Kupfer(II) zum metallischen Kupfer(0) an und es wird Kupfer an der Platinelektrode abgeschieden. Die kathodische Stromdichte erreicht bei -340 mV ein Maximum und sinkt wieder ab, weil sich eine Diffusionsschicht bildet und dadurch der Stromfluss verringert wird. An der abgeschiedenen Kupferschicht kann es bei diesem Potential zur Wasserstoffbildung kommen, was die kathodische Stromausbeute senken würde. Die kathodische Stromdichte sinkt auch nach dem Umkehrpunkt bis zu einem Potential von 0 weiter ab und geht in die anodische Stromdichte über, welche ab 100 mV ansteigt. Hier kommt es zur Oxidation vom metallischem Kupfer(0) zum Kupfer(II). Dadurch wird das Kupfer auf der Platinelektrode wieder entfernt und geht im Elektrolyten in Lösung. Auch hier kommt es zur Diffusionslimitierung und die anodische Stromdichte sinkt nach dem Durchlaufen eines Maximums bei 318 mV wieder ab.

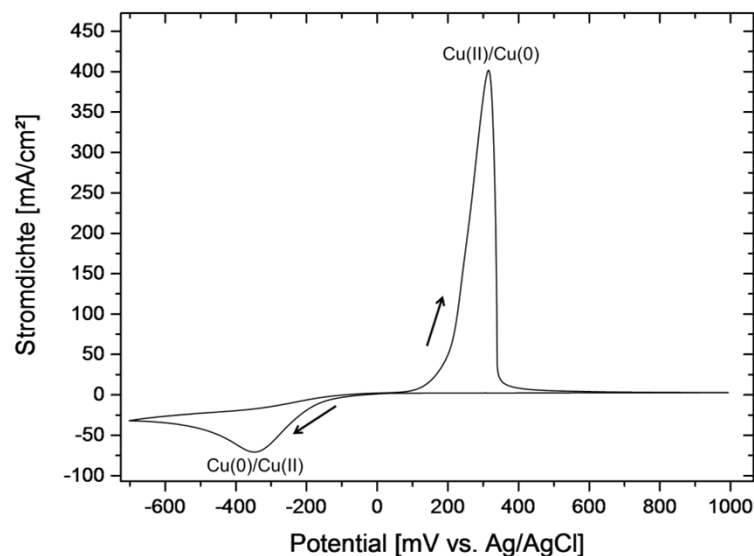


Abbildung 7.8: Cyclovoltammogramm vom Elektrolyt B ohne Ultraschall im Potentialbereich von 1 V bis -0,7 V. Die Pfeile zeigen die Abtastrichtung an.

Für die Untersuchung des Ultraschalleinflusses auf die Stromdichte für die elektrolytische Kupferabscheidung ist nur der kathodische Strom relevant. Bei der linearen Voltammetrie wird das Potential von 200 mV bis -700 mV verändert. Die Voltammogramme wurden für 860 kHz (Abbildung 7.9) und 38,5 kHz (Abbildung 7.10) bei unterschiedlichen effektiven Ultraschalleistungen aufgenommen. Bei 860 kHz verschiebt sich bei

niedriger Leistung (0,42 W) das Maximum der kathodischen Stromdichte nach -630 mV. Bei höherer Leistung ist kein Maximum und demnach auch kein Abfallen der Stromdichte mehr zu erkennen. Auffällig ist, dass die Stromdichtekurve bei der Anwendung von Ultraschall ein starkes Rauschen aufweist. Dieses stammt von dem Kollaps der Kavitationsblasen, was zu schnellen Veränderungen der Strömungsverhältnisse an der Platinelektrode führt. Durch die starke Konvektion liegt die Stromdichte mit Ultraschall wesentlich höher als ohne Beschallung. So kann bei einer effektiven Ultraschalleistung von 30,3 W und einem Potential von -700 mV eine kathodische Stromdichte von 1000 mA/cm² erreicht werden. Dabei scheint die kathodische Stromdichte im Potentialbereich von -500 mV bis -700 mV linear anzusteigen. Das deutet auf einen besseren Massentransport von Kupfer(II)-Ionen zur Elektrodenoberfläche und somit auf eine kleinere Diffusionsschicht hin.

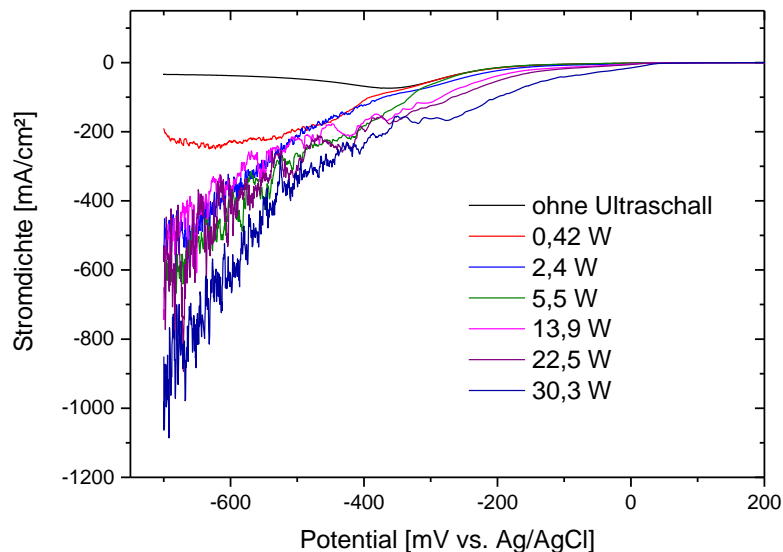


Abbildung 7.9: Voltammogramme vom Elektrolyt B mit dem Startpotential von 0,2 V und dem Endpotential von -0,7 V bei einer Frequenz von 860 kHz und unterschiedlichen effektiven Ultraschalleistungen.

Die Voltammogramme für 38,5 kHz (Abbildung 7.10) zeigen einen starken Einfluss von Ultraschall auf den Verlauf der kathodischen Stromdichte. Allerdings ist die Abhängigkeit von der effektiven Ultraschalleistung nicht so ausgeprägt wie bei 860 kHz. So steigt schon bei 3,3 W die kathodische Stromdichte ab einem Potential von -400 mV linear an. Mit zunehmender Leistung steigt die Stromdichte nur leicht an. Die höchste kathodische

Stromdichte von -1500 mA/cm^2 wird bei -700 mV und einer effektiven Ultraschalleistung von $16,7 \text{ W}$ erreicht.

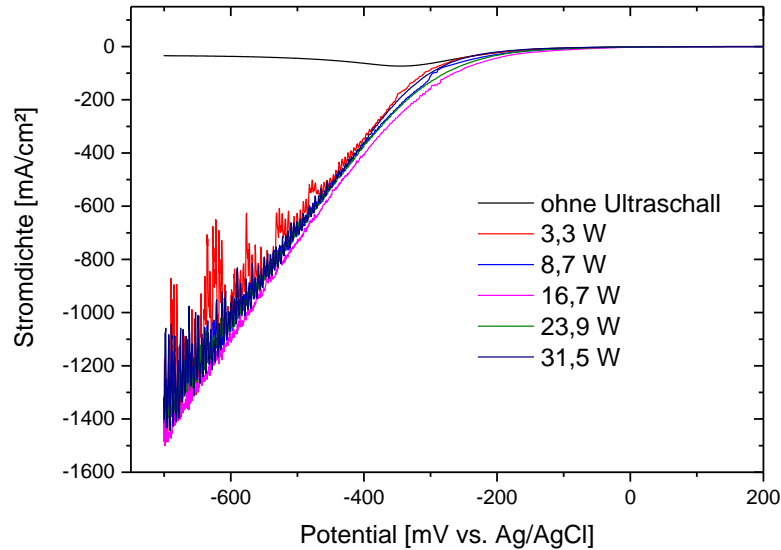


Abbildung 7.10: Voltammogramme vom Elektrolyt B mit dem Startpotential von $0,2 \text{ V}$ und dem Endpotential von $-0,7 \text{ V}$ bei einer Frequenz von $38,5 \text{ kHz}$ und unterschiedlichen effektiven Ultraschalleistungen.

Mit Hilfe der Chronoamperometrie wird nun die Abhängigkeit der Grenzstromdichte von der Ultraschalleistung und -frequenz diskutiert. Für die Chronoamperogramme bei 860 kHz (Abbildung 7.11) und $38,5 \text{ kHz}$ (Abbildung 7.13) wurde das Potential bei $t = 0$ sprunghaft von 0 auf -700 mV verändert. Ohne Ultraschall steigt die Stromdichte auf -370 mA/cm^2 an und nimmt im weiteren Verlauf ab. Diesen Verlauf kann man mit der Cottrel-Gleichung (siehe Gleichung (2.32)) beschreiben. Das ist mit der Anwendung von Ultraschall nicht mehr der Fall. So kann man bei 860 kHz für $0,42 \text{ W}$ (Abbildung 7.11) erst einen Abfall der kathodischen Stromdichte auf ein Plateau ($1,4 \text{ s}$ und $3,4 \text{ s}$) beobachten und anschließend fällt die kathodische Stromdichte weiter ab. Bei hoher Ultraschalleistung ($30,3 \text{ W}$) kommt es zu keinem Abfall der kathodischen Stromdichte, was auf eine Verringerung der Diffusionsschicht hindeutet. Ab ungefähr 25 s scheint sich ein Gleichgewicht eingestellt zu haben, da die Stromdichte relativ konstant bleibt. Die gemessene Stromdichte ab 25 s kann somit als Grenzstromdichte betrachtet werden.

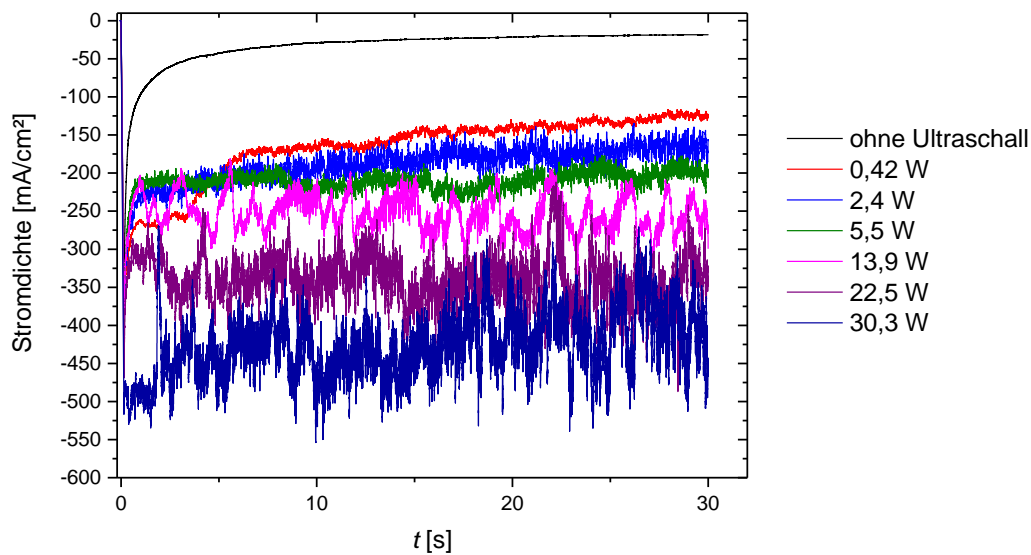


Abbildung 7.11: Chronoamperogramme vom Elektrolyt B mit einem Potentialsprung von 0 V auf -0,7 V bei $t = 0$ bei einer Frequenz von 860 kHz für unterschiedliche effektive Ultraschalleistungen.

Die Grenzstromdichten für die unterschiedlichen Leistungen bei 860 kHz wurden ermittelt, indem die kathodische Stromdichte in Abbildung 7.11 im Zeitraum von 25 s bis 30 s gemittelt wurde. Abbildung 7.12 zeigt die experimentellen Werte der Grenzstromdichte in Abhängigkeit der Quadratwurzel von der effektiven Ultraschalleistung $P_{US}^{1/2}$. POLLET et al. [106] fanden einen linearen Zusammenhang der Grenzstromdichte von der Quadratwurzel der Ultraschallintensität. Auch hier, bei 860 kHz, kann man diese lineare Abhängigkeit beobachten. Eine Erhöhung der Ultraschalleistung führt zu einer höheren Grenzstromdichte, was die Ergebnisse der vorangegangenen Abscheidungsversuche bestätigt. Die höchste Grenzstromdichte von 393 mA/cm² kann bei 30,3 W erreicht werden. Das wären 39,3 ASD und somit deutlich höher als die bei den Abscheidungsversuchen im vorigen Abschnitt erreichten 8 ASD. Es wurde hier jedoch eine andere Elektrode verwendet (Platin) und die Elektrode wurde parallel zum Transducer positioniert. Dadurch ist die Schallintensität, die auf die Elektrode wirkt höher als beim senkrecht zur Transduceroberfläche positionierten Substrat.

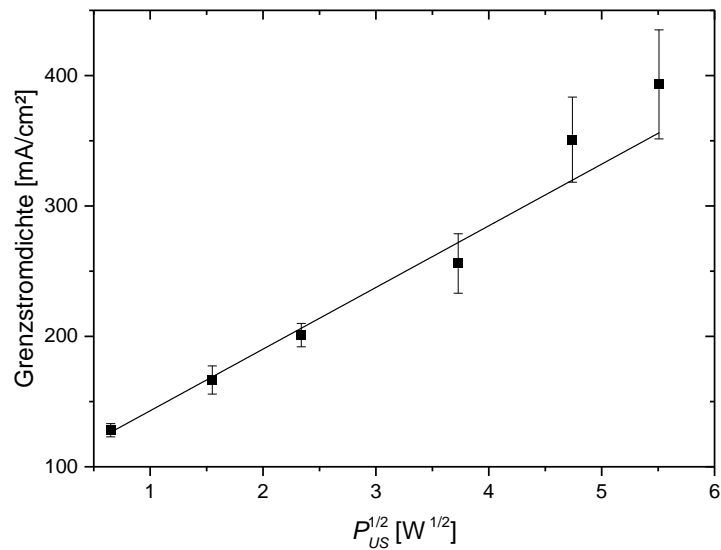


Abbildung 7.12: Abhängigkeit der Grenzstromdichte von der Quadratwurzel der effektiven Ultraschalleistung $P_{US}^{1/2}$ bei 860 kHz.

Die bei 860 kHz beobachtete Abhängigkeit der Grenzstromdichte von der Ultraschalleistung ist bei 38,5 kHz (Abbildung 7.13) nicht erkennbar. Die Grenzstromdichte liegt für alle Leistungsstufen des Ultraschallgenerators im Bereich von 280-350 mV. Es kann kein klarer Trend ausgemacht werden. So ist die Grenzstromdichte bei 8,7 W höher als bei der maximalen Ultraschalleistung von 31,5 W. Ein Grund für diesen Effekt könnte sein, dass ein Kupferelektrolyt (Elektrolyt B) verwendet wurde, das mehrere Elektrolytzusätze enthält. Einige dieser Zusätze inhibieren die Elektrolyse an der Elektrodenoberfläche in Bereichen mit einer hohen Strömungsgeschwindigkeit. Bei niedrigen Ultraschallfrequenzen kann es durch den Kollaps der Kavitationsblasen an der Elektrode zu starken Mikroströmungen kommen, die zur Verringerung der Diffusionsschicht führt aber gleichzeitig die Elektrolyse inhibiert. Das könnte dann trotz geringerer Diffusionsschicht zu geringerer oder gleichbleibender Grenzstromdichte führen.

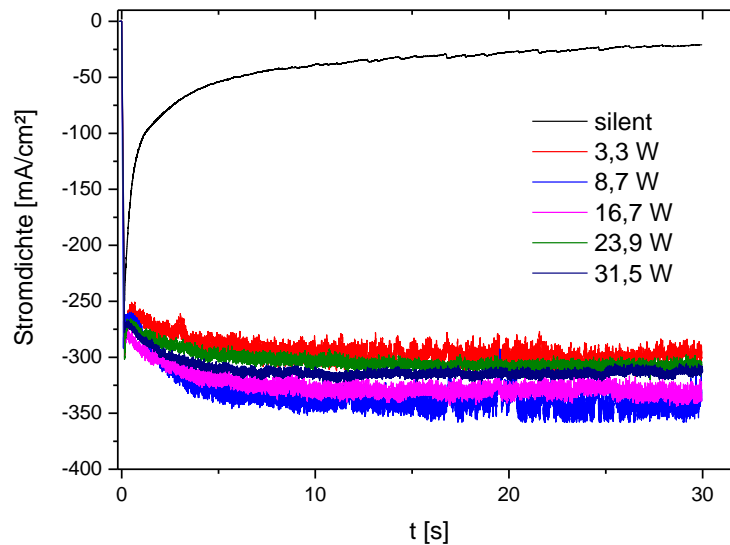


Abbildung 7.13: Chronoamperogramme vom Elektrolyt B mit einem Potentialsprung von 0 V auf -0,7 V bei $t = 0$ bei einer Frequenz von 38,5 kHz für unterschiedliche effektive Ultraschalleistungen.

7.5 Elektrolytische Kupferabscheidung in BMVs und THs

Bei mehrschichtigen Leiterplatten werden BMVs und THs benötigt, um die Schichten untereinander zu kontaktieren. Dafür sind die Lochwände gleichmäßig mit Kupfer beschichtet oder die Löcher sind komplett gefüllt. Zunächst wird der Einfluss von Ultraschall auf das Füllen von BMVs diskutiert. Für die Versuche wurde der Elektrolyt A verwendet, welcher eine hohe Kupferkonzentration von 60 g/l hat und durch die Elektrolytzusätze auf das Füllen von Löchern optimiert ist. Eine starke Lufteinblasung induziert während der Abscheidung eine hohe Strömung an dem Substrat, währenddessen die Strömung in den Löchern geringer ist. Durch die konvektionsabhängige Inhibierung (starke Strömung \rightarrow starke Inhibierung, schwache Strömung \rightarrow schwache Inhibierung) der Elektrolyse an der Kupferoberfläche, kann eine schnellere Kupferabscheidung in den Löchern als außerhalb der Löcher erreicht werden [87, 88]. Abbildung 7.14 zeigt Mikroskop-Aufnahmen von zwei Querschliffen mit 75 μm -BMVs, bei denen Kupfer 68 min bei 1 ASD ohne Beschallung (a) und mit Ultraschall (b) bei 860 kHz (5,5 W) abgeschieden wurde. Ein gutes Füllverhalten kann ohne Ultraschall erreicht werden. Durch die Anwendung von Ultraschall ist das Loch nicht mehr komplett gefüllt. Man erhält eher eine gleichmäßige Beschichtung der Innenwand. Im Kapitel 8 wird gezeigt, dass durch

Kavitationsblasen die Konvektion in den Löchern erhöht werden kann. Dadurch können die Strömungsverhältnisse ausgeglichen werden und man erhält eine gleichmäßige Inhibierung der Elektrolyse in und außerhalb der Löcher. Um eine gutes Füllverhalten bei der Ultraschallanwendung zu erreichen, müsste man den Kupferelektrolyten neu entwickeln und die Elektrolytzusätze auf die neuen Strömungsbedingungen anpassen.

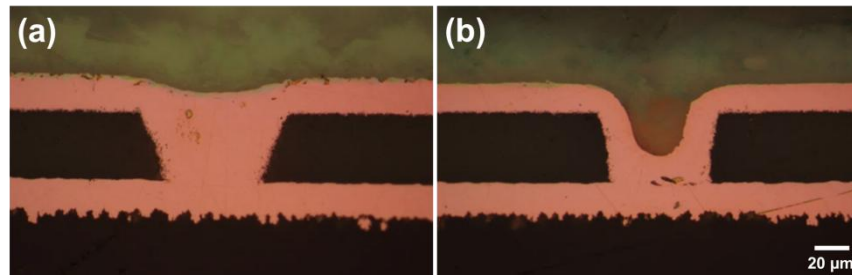


Abbildung 7.14: Querschliffe von 75 µm-BMVs nach der Kupferbeschichtung (1 ASD, 68 min, Lufteinblasung) im Elektrolyten A (a) ohne Beschallung und (b) mit Ultraschall (860 kHz, 5,5 W).

Mit dem Elektrolyten C wird der Effekt von Ultraschall auf das Abscheidungsverhalten für die gleichmäßige Beschichtung in den Löchern untersucht. Die Inhibierung der Elektrolyse an der Substratoberfläche bei diesem Elektrolyten ist geringer, um eine gleichmäßige Schichtdicke im Loch und an der Oberfläche zu erreichen. Ein Maß für die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke ist die Streufähigkeit. Sie ist ein Quotient aus der Schichtdicke an der Substratoberfläche und der Schichtdicke am Boden des BMV bzw. in der Mitte des TH. Die Substrate wurden 15 min bei einer Stromdichte von 3 ASD verкупfert. Es wurden nur Versuche bei 38,5 kHz durchgeführt, da sich bei höheren Frequenzen (≥ 580 kHz) eine hohe Anzahl von Gasblasen im Elektrolyten befinden, die sich in den Löchern ansammeln und somit den Massentransport von Kupfer(II)-Ionen zur Kathode behindern. Wahrscheinlich wird das durch Elektrolytzusätze verursacht. Abbildung 7.15a zeigt ein Einzelbild einer Videoaufnahme während und Abbildung 7.15b eine Fotografie nach der elektrolytischen Verкупfert von einer Leiterplatte mit 100 µm-BMVs (oben) und 200 µm-THs (unten). Im Einzelbild kann man Kavitation jeweils im unteren Bereich der BMVs und THs erkennen. Die Struktur dieser Kavitation korreliert mit den SL-Strukturen in Kapitel 5 (vergleiche mit Abbildung 5.14b) und dem Erosionsmuster in Abbildung 7.15b. Wie schon FERNANDES RIVAS et al. [156] gezeigt haben,

dienen kleine Löcher als Keime für die Bildung von Kavitationsblasen. Bei einer Anordnung von mehreren Löchern konnten auch Strukturen, wie sie in Abbildung 5.14a zu sehen sind, beobachtet werden.

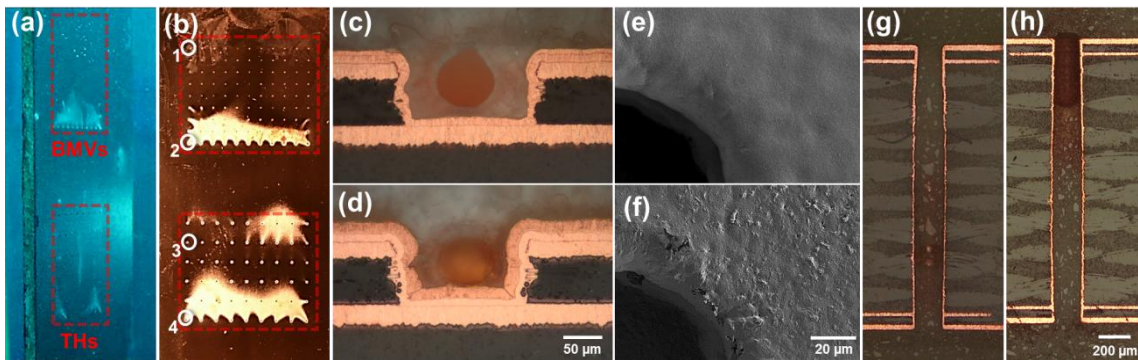


Abbildung 7.15: (a) Einzelbild einer Videoaufnahme während der elektrolytischen Kupferabscheidung von einer Leiterplatte mit 100 µm-BMVs (oben) und 200 µm-THs (unten); (b) Fotografie der Leiterplatte nach der Kupferabscheidung; (c, d) Querschliffe und (e, f) REM-Aufnahmen (Beschleunigungsspannung: 5 kV) von den in (b) markierten BMVs: (c, e)→1, (d, f)→2; (g, h) Querschliffe von den in (b) markierten THs: (g)→3, (h)→4; die Kupferabscheidung erfolgte 15 min mit Ultraschall (38,5 kHz, 31,5 W) bei 3 ASD im Elektrolyten C.

In den REM-Aufnahmen (Abbildung 7.15e und f) ist die Kupferoberfläche an den BMVs dargestellt, die in Abbildung 7.15b als 1 und 2 markiert sind. Die Oberfläche am BMV (e), in der keine Kavitation beobachtet wurde, ist relativ glatt und ohne Defekte. Im Gegensatz dazu ist die Oberfläche am BMV (f), wo eine hohe Kavitationsaktivität sichtbar war, ungleichmäßig und man kann auch kleine Löcher erkennen. Die hohe Kavitationsaktivität am BMV (markiert mit 1) hat auch einen großen Einfluss auf die Streufähigkeit. Der Querschliff in Abbildung 7.15d (korreliert mit der Position 1) zeigt eine relativ gleichmäßige Kupferschicht im BMV. Die Streufähigkeit liegt hier bei 94 %. Die Streufähigkeit im BMV (Abbildung 7.15c korreliert mit der Position 2 in Abbildung 7.15b), wo die Kavitationsaktivität niedrig war, ist mit 15 % wesentlich geringer. Auch ist hier die Schichtdicke an der Oberfläche der Leiterplatte (6,3 µm) kleiner als in Abbildung 7.15d (15,0 µm). Es zeigt sich, dass eine ungleichmäßige Verteilung der Kavitationsaktivität an der Substratoberfläche zu einer inhomogenen Schichtdicke an der Oberfläche und zu unterschiedlichen Streufähigkeiten in den BMVs führt. Das lässt sich durch gerichtetes Einblasen von Gas (z.B. Luft und Stickstoff) auf die Substratoberfläche vermeiden. Außerdem ist durch die Gaseinblasung keine Erosion der Kupferoberfläche

che mehr wahrnehmbar. Die Streufähigkeit ist in den BMVs mit der Gaseinblasung relativ gleich, jedoch mit nur 13 % sehr niedrig. Die Gasblasen könnten die Schallwelle abschirmen, was einen Einfluss auf die Kavitationsaktivität hat. Bei den THs (Abbildung 7.15g, h) kann mit Ultraschall eine bessere Streufähigkeit erzielt werden. So erreicht man im TH (Abbildung 7.15g, markiert mit 3), wo eine geringe Kavitationsaktivität an der Substratoberfläche beobachtet wurde, eine Streufähigkeit von 22 % und im TH (Abbildung 7.15h, markiert mit 4) mit deutlich höherer Kavitationsaktivität 47 %. Mit Gaseinblasung lässt sich die Streufähigkeit auf 52 % steigern. Wie schon beim Füllen von Löchern diskutiert wurde, müsste die Zusammensetzung des Kupferelektrolyts für die Anwendung von Ultraschall auch für die gleichmäßige Kupferabscheidung in den BMVs und THs optimiert werden, um eine höhere Streufähigkeit zu erreichen.

7.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die Versuche in der Hull-Zelle haben gezeigt, dass mittels Ultraschall Grenzstromdichte und kathodische Stromaubeute im Kupferelektrolyten ohne Elektrolytzusätze verdoppelt werden können. Das ermöglicht eine schnellere Kupferabscheidung. So konnte im Elektrolyt B mit Ultraschall (38,5 kHz, 31,5 W) bei gleichzeitiger Lufteinblasung eine 15,1 µm dicke Kupferschicht in nur 8,5 min abgeschieden werden. Das ist 8-mal schneller als die Abscheidung ohne Ultraschall und Lufteinblasung. Zusätzlich konnte mit Ultraschall die Härte erhöht und die quadratische Rauheit verringert werden. Ein Einfluss von Ultraschall auf die Kupfermorphologie und das Kupfergefüge konnte auch beobachtet werden, wobei immer eine kompakte und porenfreie Kupferschicht erreicht wurde. Die Lufteinblasung führt zu einer homogenen Morphologie der Kupferschicht und kann ohne großen Aufwand in größeren Galvanisierungsanlagen eingebaut werden. Die Substrate sind dann jedoch größer als in dem verwendeten Labormaßstab. Dadurch sind Teile des Substrats wesentlich weiter von der Transduceroberfläche entfernt und die Luftblasen könnten auf der großen Distanz zwischen Transducer und oberer Kante des Substrats die Schallwelle abschirmen, womit die Kavitationsblasen ungleichmäßig auf die Substratoberfläche verteilt würden. Hier gibt es noch weiteren Forschungsbedarf, um den Einfluss von Luftblasen auf die Verteilung der Kavitationsblasen bzw. des Schall-

drucks in großen Anlagen zu ermitteln. Die elektrochemischen Untersuchungen des Kupferelektrolyten B bestätigen, dass mit Ultraschall die Grenzstromdichte erhöht werden kann. Bei 860 kHz wurde eine lineare Abhängigkeit der Grenzstromdichte von der Quadratwurzel der effektiven Ultraschallleistung bestätigt und eine 20fach höhere Grenzstromdichte bei der maximalen effektiven Ultraschallleistung (30,3 W) erreicht. Die Grenzstromdichte kann auch bei 38,5 kHz deutlich gesteigert werden (bis 19fach höher), aber es konnte kein Zusammenhang zwischen Grenzstromdichte und Ultraschallleistung gefunden werden. Ein möglicher Grund könnten die Elektrolytzusätze sein, die zu einer Inhibierung bei erhöhter Strömung an der Elektrodenoberfläche führen. Zusammenfassend kann man festhalten, dass mit Ultraschall die galvanische Abscheidung von Kupfer auf glatten Oberflächen bei höheren Stromdichten möglich ist und somit beschleunigt werden kann. Das ist eine aussichtsreiche Methode, die elektrolytische Kupferabscheidung effektiver und kostengünstiger zu machen.

Das Füllen von BMVs und auch das gleichmäßige Beschichten von THs und BMVs mit Ultraschall (38,5 kHz, 31,5 W) haben noch keine geeigneten Resultate gezeigt, die eine industrielle Anwendung von Ultraschall bei der galvanischen Kupferabscheidung in kleinen Löchern rechtfertigt. Die verwendeten Elektrolyte sind auf schalllose Prozesse hin optimiert und zeigen ohne Beschallung gute Ergebnisse. Mit Ultraschall kommt es bei den BMVs zu einer schlechten Performance beim Füllen. Auch die Streufähigkeit ist mit Ultraschall und Gaseinblasung schlechter. Lediglich bei THs konnte ad hoc eine bessere Streufähigkeit durch die Anwendung von Ultraschall erreicht werden. Die Zusammensetzung der Elektrolyte müsste in weiteren Versuchen auf die Abscheidung mit Ultraschall hin verändert werden und auf die neuen Strömungsverhältnisse in den Löchern angepasst werden, um eine bessere Performance zu erzielen.

8 Blasen in Mikrolöchern

8.1 Motivation

Die Dynamik von akustisch angeregten Blasen im freien Feld als auch an starren Oberflächen wurde in vielen Studien schon ausführlich untersucht [12, 13, 15]. Um die elektrolytische Kupferabscheidung in Durchgangs- und Sacklöchern mit Ultraschall zu optimieren, wird die Blasendynamik und -verteilung in Mikrolöchern in diesem Kapitel detailliert betrachtet. Die Erkenntnisse wären auch relevant für andere Bereiche, wie zum Beispiel bei mikrofluidischen Systemen, „Lab-on-the-Chip“-Anwendungen und Mikroreaktoren. Dies ist auch wichtig für Reinigungsprozesse und die gleichmäßige Behandlung von Oberflächen mit anspruchsvoller Geometrie, wie Mikrolöchern und Mikrokanälen. Dabei können oszillierende Blasen als Mikropumpen [157] und -mixer für Mikrofluide fungieren, was die ansonsten laminare Strömung in Mikrokanälen stört und somit eine Strömung mit höherer Reynolds-Zahl ermöglicht [158-160].

Es gibt einige Studien über die Dynamik von laserinduzierten Kavitationsblasen [157, 161-164] und durch Funkenentladung erzeugte Kavitationsblasen [165, 166] in Mikrokanälen und kleinen Spalten. Durch die Verwendung von Lasern und Funken können kontrolliert Kavitationsblasen erzeugt und mit einer Hochgeschwindigkeitskamera untersucht werden. DIJKINK et al. [163] untersuchten zum Beispiel eine Mikropumpe, die mit einer laserinduzierten Kavitationsblase angetrieben wurde. Sie konnten zeigen, dass durch das Jetten der Kavitationsblase Flüssigkeit durch einen Mikrokanal gepumpt wer-

den kann. Allerdings gibt es nur wenige Studien über die Dynamik von Kavitationsblasen in kleinen Löchern und Kanälen im Schallfeld [158, 160, 167, 168]. So untersuchte OZCELIK et al. [160] das Mischen von Flüssigkeiten mittels Kavitationsblasen in Polydimethylsiloxan-Mikrokanälen bei einer Frequenz von 120 kHz. Die Kavitationsblasen erreichten lediglich eine maximale Größe von 20 μm , wobei das Aufnehmen der Blasendynamik mit der Hochgeschwindigkeitskamera bei dieser kleinen Blasengröße und der hohen Frequenz sehr schwierig zu realisieren ist.

In diesem Kapitel wird zunächst die Blasendynamik in und an BMVs und THs bei 38,5 kHz untersucht. Um zusätzlich die Blasendynamik in den Löchern mit der Hochgeschwindigkeitskamera in der Seitenansicht beobachten zu können, wurden Acrylglasplatten ($d = 2 \text{ mm}$) verwendet. In die Platten wurden Löcher mit einem Durchmesser von 150 μm bis 1000 μm gebohrt. Die Blasendynamik wurde sowohl in deionisiertem Wasser als auch im Elektrolyten C untersucht. Beim Eintauchen der Platten in Wasser befinden sich normalerweise immer eingeschlossene Luftblasen in den Löchern, was eine vollständige Benetzung der Acrylglasplatte verhindert. Es wird im Folgenden detailliert die schnelle und effektive Entfernung dieser Gasblasen aus den Löchern mittels Ultraschall gezeigt und diskutiert. Abschließend wird gezeigt, dass die Verteilung der Kavitationsblasen in den Löchern durch Variation der Ultraschalleistung erfolgreich kontrolliert werden kann. Das eröffnet neue Möglichkeiten und Perspektiven für das Beschichten in THs und BMVs, sowie bei Reinigungsprozessen, Oberflächenbehandlungen und sonochemischen Anwendungen.

8.2 Blasen in BMVs und THs

8.2.1 Blasendynamik

Im vorangegangenen Kapitel wurden Kavitationsmuster an BMVs und THs beobachtet (Abbildung 7.15a), die anhand von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen nun detaillierter betrachtet werden. Alle Aufnahmen wurden in deionisiertem Wasser bei 21 °C durchgeführt. Die Kavitationsblasen bei hohen Ultraschallfrequenzen ($\geq 580 \text{ kHz}$) sind zu klein, um sie mit der Hochgeschwindigkeitskamera zu erfassen, so dass die Versuche nur für

38,5 kHz bei der maximalen effektiven Ultraschalleistung von 31,5 W durchgeführt wurden.

Zunächst werden die Kavitationsblasen an bzw. in BMVs diskutiert. Die Abbildung 8.1 zeigt zwei Einzelbilder (a und c) von Kavitationsblasen an BMVs mit einem Durchmesser von 150 μm , die einen unterschiedlichen Abstand zueinander haben: 880 μm (a) und 100 μm (c). Jeweils rechts von den Einzelbildern sind zeitlich gemittelte Bilder der räumlichen Blasenverteilung (b und d) dargestellt, die mit IMAGEJ aus den Hochgeschwindigkeitsaufnahmen erzeugt wurden. Dafür wurde zunächst ein Hintergrundbild, in dem keine Blasen erkennbar sind, von den Einzelbildern der Videosequenz subtrahiert (Sequenzlänge 100 ms = 5425 Einzelbilder). In der Videosequenz sind dann nur noch die Kavitationsblasen sichtbar. Als nächstes wurde aus der Videosequenz ein zeitlich gemittelt Bild erzeugt, was nach einer Anpassung der Helligkeit und des Kontrasts in ein 16-Farben-Bild umgewandelt wurde. Das über die Zeit gemittelte Bild zeigt die durchschnittliche räumliche Blasenverteilung auf der Substratoberfläche, bei der die Blasendichte mit der folgenden Farbreihenfolge zunimmt: blau, grün, gelb, rot und weiß. Die Bereiche, in denen keine Blasen vorhanden waren oder detektiert wurden, sind schwarz.

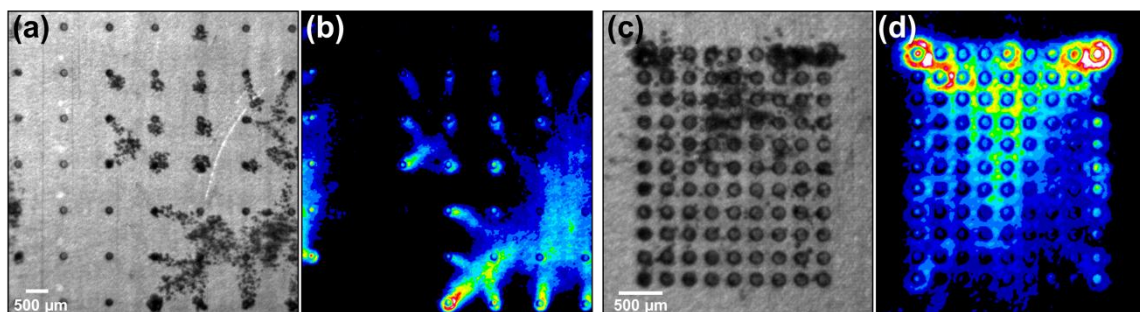


Abbildung 8.1: (a, c) Einzelbilder von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen (Belichtungszeit: 6,8 μs ; Aufnahmezeit: 54250 BpS) einer kupferbeschichteten Substratoberfläche mit 150 μm -BMVs in einem Abstand von (a) 880 μm und (c) 100 μm Stegbreite zueinander in Wasser. (b, d) Gemittelte Blasendichteverteilung (über 100 ms) an der Substratoberfläche. Die Löcher befinden sich ungefähr 11 cm über dem Transducer.

Bei einem großen Abstand der Löcher (880 μm) kann man nicht an allen BMVs Kavitationsblasen feststellen (Abbildung 8.1b). Die Kavitationsblasen bilden Strukturen, die

sich zwischen benachbarten BMVs ausbilden. Ein geringer Abstand der Löcher (100 μm) hat zur Folge, dass die Blasendichte zwar nicht homogen verteilt ist, jedoch Kavitationsblasen an allen BMVs detektiert werden können. Die höchste Blasendichte erhält man an den linken und rechten BMVs in der obersten Reihe (Abbildung 8.1d). Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass durch die Anordnung der BMVs die Kavitationsaktivität an der Substratoberfläche beeinflusst werden kann. In der Regel sind Löcher in Leiterplatten nicht gleichmäßig angeordnet. Das könnte für die Anwendung von Ultraschall bei der Behandlung, Reinigung und Beschichtung von Leiterplatten problematisch sein, da die Verteilung der Kavitationsblasen an der Leiterplattenoberfläche durch die ungleichmäßige Anordnung der Löcher inhomogen verteilt sein könnte.

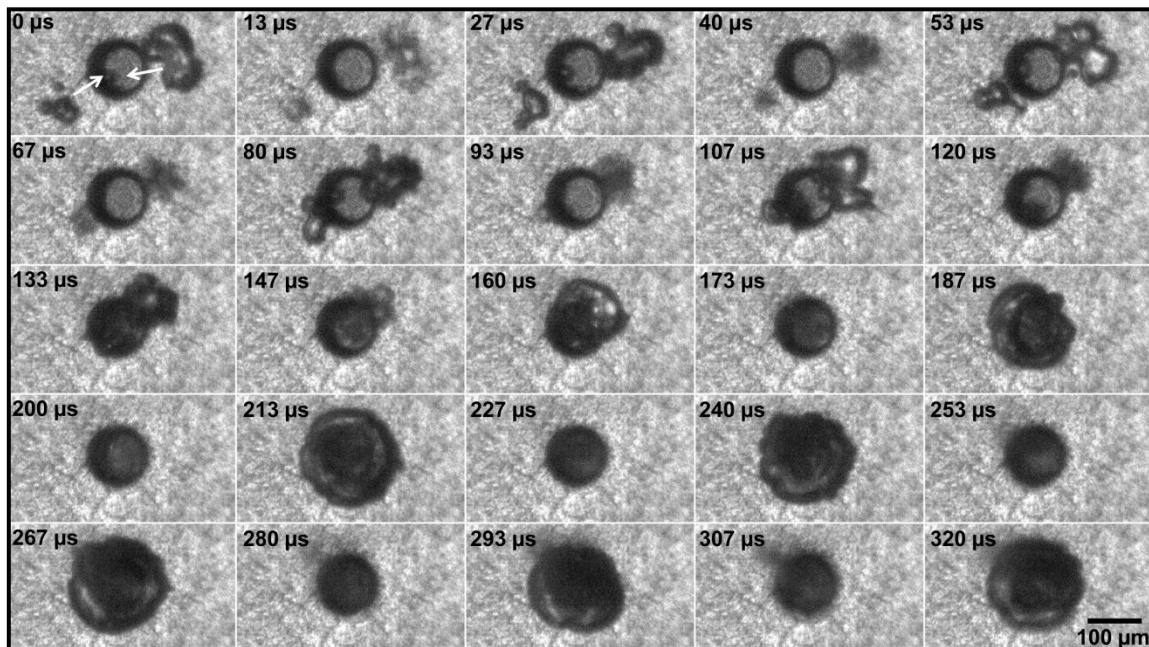


Abbildung 8.2: Die Einzelbilder (Belichtungszeit: 6,7 μs , Bildfrequenz: 77 kBpS) zeigen die Bewegung von Kavitationsblasen in ein 100 μm -BMV bei 38,5 kHz (31,5 W).

In Abbildung 8.1c kann man in den BMVs Kavitationsblasen erkennen. Teilweise scheinen sie dabei das Loch ganz auszufüllen. Die Bewegung solcher Kavitationsblasen in einem 100 μm -BMV zeigt die Sequenz von Einzelbildern in Abbildung 8.2. Bei $t = 0$ erkennt man eine kleine Kavitationsblase ($R = 10 \mu\text{m}$) im BMV, die im weiteren Verlauf oszilliert. Von links-unten und rechts bewegen sich mehrere Kavitationsblasen in Richtung des BMVs. Die Kavitationsblasen bewegen sich von $t = 107 \mu\text{s}$ bis $t = 160 \mu\text{s}$ in

das BMV hinein. Hierbei könnte eine mögliche Triebkraft ein geringerer Schalldruck im Loch als an der Oberfläche sein, oder anziehend wirkende sekundäre Bjerknes-Kräfte. Die Kavitationsblasen vereinigen sich zu einer großen Kavitationsblase, die anscheinend bei $t = 173 \mu\text{s}$ die ganze BMV-Breite einnimmt. Im weiteren Verlauf oszilliert diese Blase bis zu einer maximalen Ausdehnung von $200 \mu\text{m}$ bei $t = 267 \mu\text{s}$, was dem doppelten Durchmesser des BMV entspricht. Der heftige Blasen kollaps deutet darauf hin, dass die Kavitationsblase im BMV mit dem Schallfeld in Resonanz tritt.

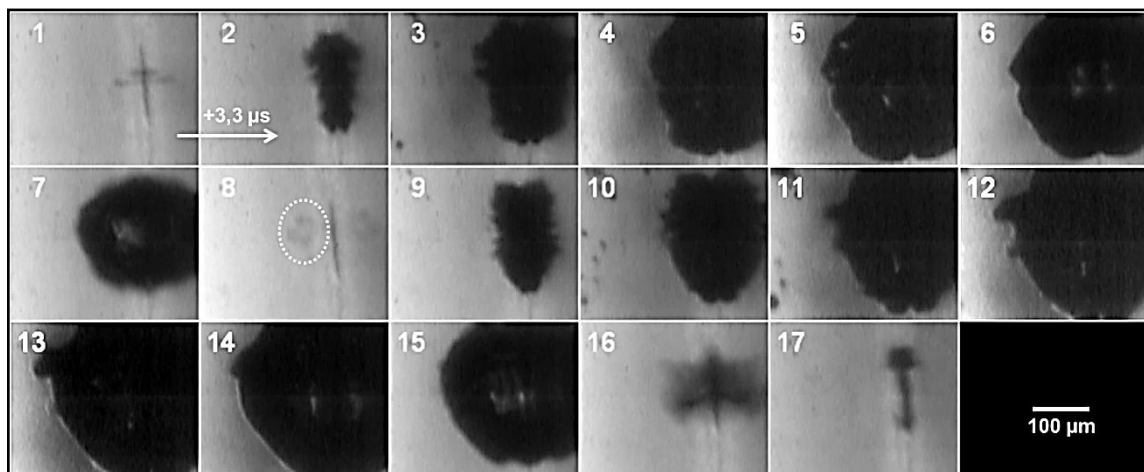


Abbildung 8.3: Einzelbilder (Belichtungszeit: $1 \mu\text{s}$, Bildfrequenz: 300 kBpS) bei $38,5 \text{ kHz}$ ($31,5 \text{ W}$) von einer Resonanzblase im $100 \mu\text{m}$ -BMV in der Seitenansicht.

In Abbildung 8.3 sind zwei Zyklen einer solchen resonanzartigen Blasen schwingung mit höherer zeitlicher Auflösung in der Seitenansicht zu sehen. Ein Zyklus entspricht ungefähr einer Periodendauer ($T = 26 \mu\text{s}$). Im Einzelbild 2 erkennt man den Meniskus der Resonanzblase. In den nächsten vier Einzelbildern wird die horizontale Ausdehnung vom Eingang des BMV bis zum Meniskus größer. Die maximale horizontale Ausdehnung pro Zyklus wird in den Einzelbildern 5 und 13 mit $155 \mu\text{m}$ und $208 \mu\text{m}$ erreicht. In den Einzelbildern 7 und 8 bzw. 15 und 16 kollabiert die Blase. Der Kollaps muss recht schnell sein, denn er konnte zeitlich nicht von der Kamera aufgelöst werden. Jedoch kann man im Einzelbild 16 einen Jet in Richtung des BMV erkennen. Im Einzelbild 8 sind kleine Gasblasen (markiert mit der weiß gestrichelten Ellipse) nach dem Blasen kollaps zu sehen. Das konnten ZIJLSTRA et al. [169] für mit Luft gefüllte $30 \mu\text{m}$ -Blindlöcher bei 80 kHz auch beobachten. Die Autoren erklärten diesen Effekt damit, dass während

des Kollapses die Gas/Flüssig-Phasengrenze durch eine große Amplitude der Kapillarwellen „gefaltet“ wird. Das führt dann zum Abschnüren von kleinen Gasblasen bzw. Kavitationsblasen. Somit sind diese Resonanzblasen in BMVs Nukleationsquellen für weitere Kavitationsblasen, von denen man im linken Bildbereich in den Einzelbildern 10 und 11 vermutlich einige erkennen kann. Auch eine Nukleation der Bläschen vor dem Loch durch einen sogenannten Counterjet (Mikroblasenentstehung an jettenden Blasen) wäre denkbar.

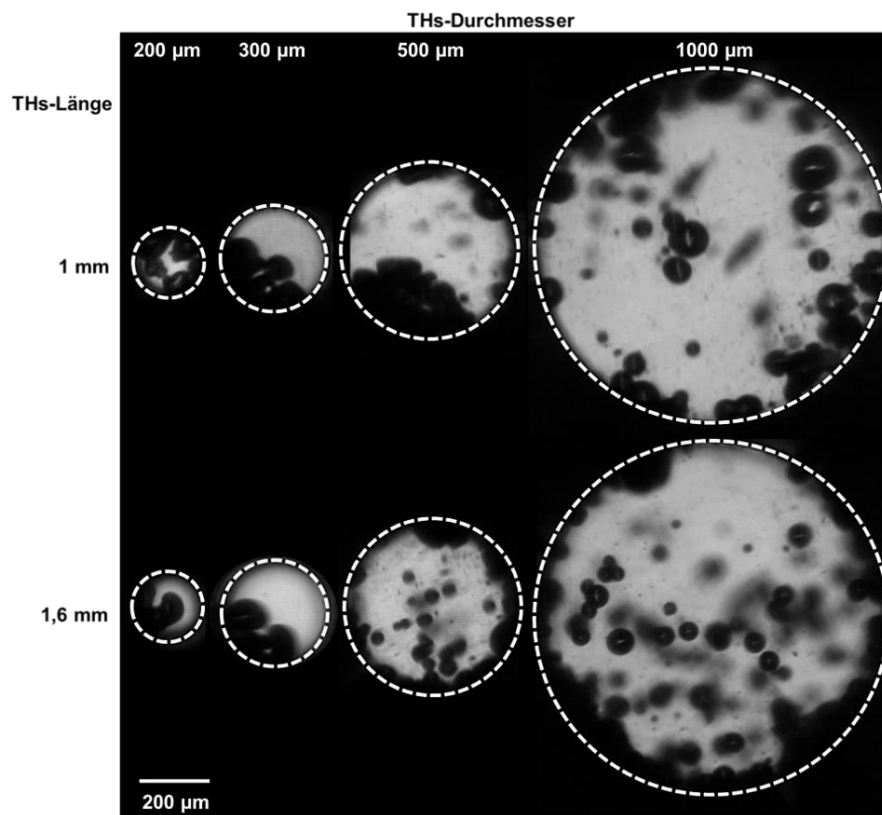
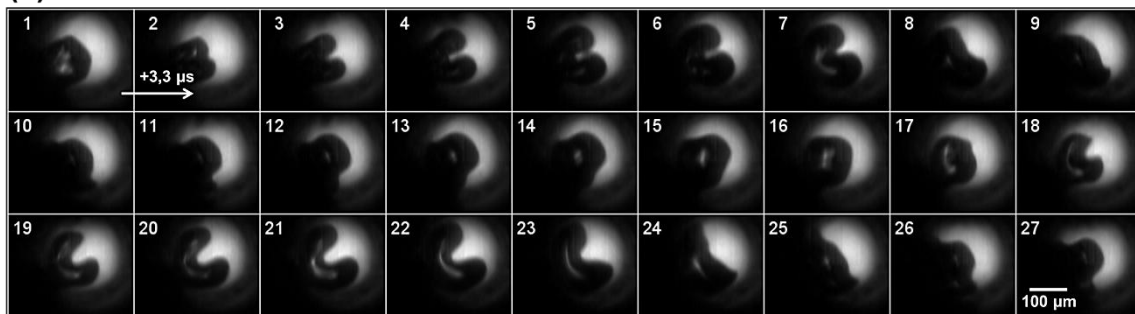


Abbildung 8.4: Einzelbilder (Belichtungszeit: 1 μs) bei 38,5 kHz (31,5 W) von THs mit unterschiedlicher Länge und Durchmesser in Wasser. Die Abmessungen der THs werden durch die gestrichelten weißen Linien dargestellt.

Ähnliche Strukturen und Eigenschaften der Kavitationsblasen an der Oberfläche von Leiterplatten mit BMVs (siehe Abbildung 8.1) konnten auch bei Leiterplatten mit THs beobachtet werden. Allerdings füllen die Kavitationsblasen die Lochbreite der THs nicht komplett aus. Die Abbildung 8.4 zeigt Einzelbilder von Kavitationsblasen in THs mit unterschiedlichen Durchmessern (200, 300, 500 und 1000 μm) und Plattenstärken (1 und 1,6 mm). Die Aufnahmen wurden im Gegenlicht aufgenommen und der Fokuspunkt des

Fernmikroskops befindet sich jeweils in der Mitte des TH. Kurz nach dem Einschalten des Ultraschallgenerators konnten stets in jedem TH Kavitationsblasen bzw. oszillierende Gasblasen beobachtet werden. Bei den längeren (1,6 mm) 200 und 300 μm -THs kann man jeweils eine einzelne Gasblase in der Mitte des TH sehen, auf dessen Dynamik im weiteren Verlauf dieses Abschnitts näher eingegangen wird. In den kürzeren (1 mm) 200 und 300 μm -THs sind hingegen mehrere Kavitationsblasen zu erkennen. Im Video der Hochgeschwindigkeitsaufnahme kann man sehen, dass diese Blasen oszillieren bzw. kollabieren. Die höhere Anzahl der Blasen und der Kollaps deuten auf einen höheren Schalldruck bei den kürzeren THs hin. Die Anzahl der Blasen steigt dann mit zunehmendem Durchmesser der THs bei beiden Plattenstärken an.

(a)



(b)

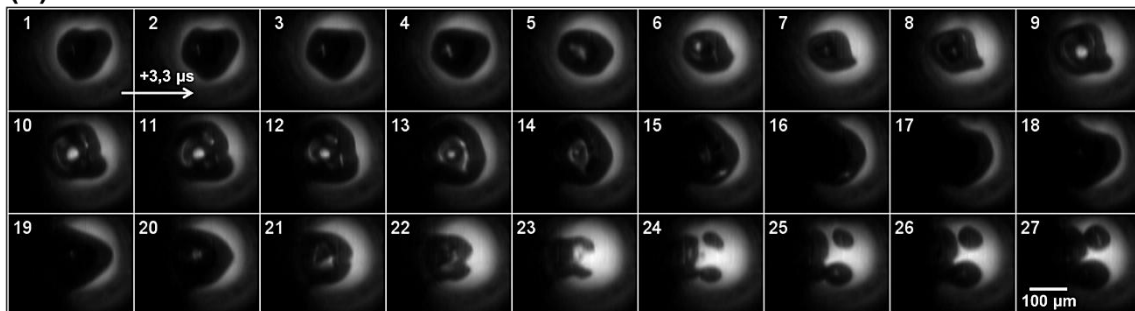


Abbildung 8.5: Die Einzelbilder (Belichtungszeit: 1 μs , Bildfrequenz: 300 kBpS) zeigen zwei unterschiedliche Blasendynamiken (a und b) im 200 μm -TH (Länge: 1,6 mm) bei 38,5 kHz (31,5 W).

Abbildung 8.5 zeigt zwei Sequenzen einer Hochgeschwindigkeitsaufnahme, in der die unterschiedlichen Dynamiken der Gasblase im 200 μm -TH mit einer Länge von 1,6 mm erkennbar sind. Die Gasblase in der oberen Sequenz (a) befindet sich an der Lochwand und zeigt Oberflächenoszillationen höherer Ordnung. Es ist keine komplette Oszillation

(das Blasenvolumen ändert sich kaum) sichtbar, obwohl der Radius der Gasblase ($R = 60 \mu\text{m}$ im Einzelbild 16) kleiner ist als der Resonanzradius $R_{\text{res}} \approx 78 \mu\text{m}$ (berechnet nach Gleichung (2.9)) für eine Frequenz von 38,5 kHz. Ein Zyklus der Schwingung scheint $53 \mu\text{s}$ (von Einzelbild 1 bis 16) zu dauern, was doppelt so lang ist wie eine Periodendauer. Ein Grund könnte ein subharmonischer Anteil im Frequenzspektrum sein (19,3 kHz, vergleiche mit Abbildung 4.6), der durch Kavitationsblasen außerhalb des Lochs entstehen könnte. Bei den Einzelbildern der unteren Sequenz (Abbildung 8.5b) befindet sich die Gasblase im Zentrum des Lochs. Im Unterschied zu Abbildung 8.5a ist die Blase hier deutlich von der Wand getrennt und bildet offenbar einen Torus aus (Einzelbilder 9-13; der helle Fleck in der Mitte könnte aber auch nur ein Durchscheinen des Hintergrunds durch relativ plane Blasenwände sein). Die Gasblase berührt dann die Lochwand (Einzelbild 11) und kollabiert mit einer Art Jetbildung zur Wand (Einzelbilder 18-23). Dadurch schnüren sich dann Gasblasen ab, die im weiteren Verlauf des Videos sich wieder mit der großen Gasblase vereinigen.

Beide Aufnahmen zeigen, dass die Blasendynamik im Loch nicht einfach ist. Da die Blasen offenbar Wandkontakt bevorzugen (vergleiche auch Abbildung 8.4) wird die Symmetrie leicht gebrochen, und es ergeben sich relativ komplizierte Blasengeometrien. Hierbei tauchen insbesondere halbmondartige Formen auf, die eventuell einem Jet in extrem beengten Verhältnissen entsprechen. Trotz des beengten Raumes können sich auch Abspaltungen ergeben.

8.2.2 Strömung

Durch die Zugabe von $10 \mu\text{m}$ -Melaminharzpartikeln (Sigma-Aldrich, USA) konnte die Strömung im 1 mm-TH bei einer Plattendicke von 1,6 mm untersucht werden. Um die Partikel mit der Software IMAGEJ verfolgen zu können, wurden die großen Kavitationsblasen im Video durch einen Bandpassfilter (Plugin für IMAGEJ) herausgefiltert. In Abbildung 8.6 ist der Verlauf der in 30 ms zurückgelegten Strecke von ausgewählten Partikeln (a) ohne Beschallung bei gleichzeitiger Lufteinblasung und (b) mit Ultraschall (38,5 kHz, 31,5 W) dargestellt. Ohne Ultraschall ist keine oder nur moderate Bewegung der Partikel in x - oder y -Richtung zu sehen, obwohl mit der Lufteinblasung eine Strömung im Reaktor induziert wird. Es sei jedoch angemerkt, dass die Methode keine

Rückschlüsse über die Bewegung der Partikel in die räumliche Tiefe (z -Richtung) erlaubt. Mit Ultraschall bewegen sich die Partikel mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 0,22 m/s im Profil des TH.

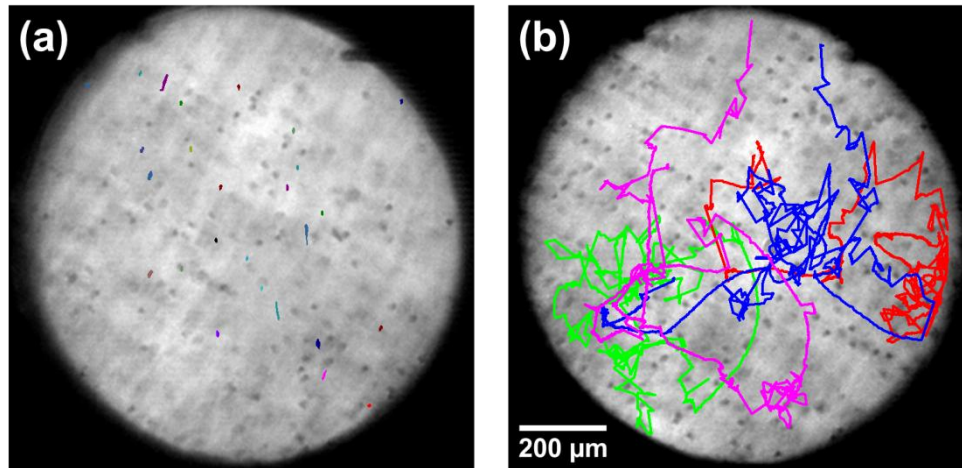


Abbildung 8.6: Verlauf der in 30 ms (1155 Schallfeldperioden) zurückgelegten Strecke von ausgewählten 10 μm -Partikeln im 1 mm-TH (Länge: 1,6 mm) (a) ohne Beschallung und bei (b) 38,5 kHz (31,5 W). Die zugrundeliegenden Aufnahmen haben eine Bildfrequenz von 50 kBpS.

Die Geschwindigkeit ist allerdings zeitlich nicht konstant. Der zeitliche Verlauf vom gleitenden Durchschnitt des Betrags der Partikelgeschwindigkeit ist in Abbildung 8.7a dargestellt (gemittelter Wert der 4 Partikel über 0,5 ms bzw. 25 Einzelbilder, entspricht etwa 20 Schallfeldperioden). In Abbildung 8.7b ist der normierte Grauwert, der einen Hinweis auf Kavitationsaktivität im Loch gibt (Kavitationsblasen erscheinen schwarz und der Wert wird größer), gegen die Zeit aufgetragen. Es zeigt sich, dass bei hoher Kavitationsaktivität die Geschwindigkeit am höchsten (bis zu 0,78 m/s) und bei niedriger Aktivität am niedrigsten ist (0,04 m/s). Dabei spiegelt sich in beiden Graphen die 100 Hz-Modulierung der Druckamplitude (vergleiche mit Abbildung 4.5a) wider. Man kann daraus schlussfolgern, dass in Anwesenheit von Kavitationsblasen im Loch eine turbulente Strömung induziert wird.

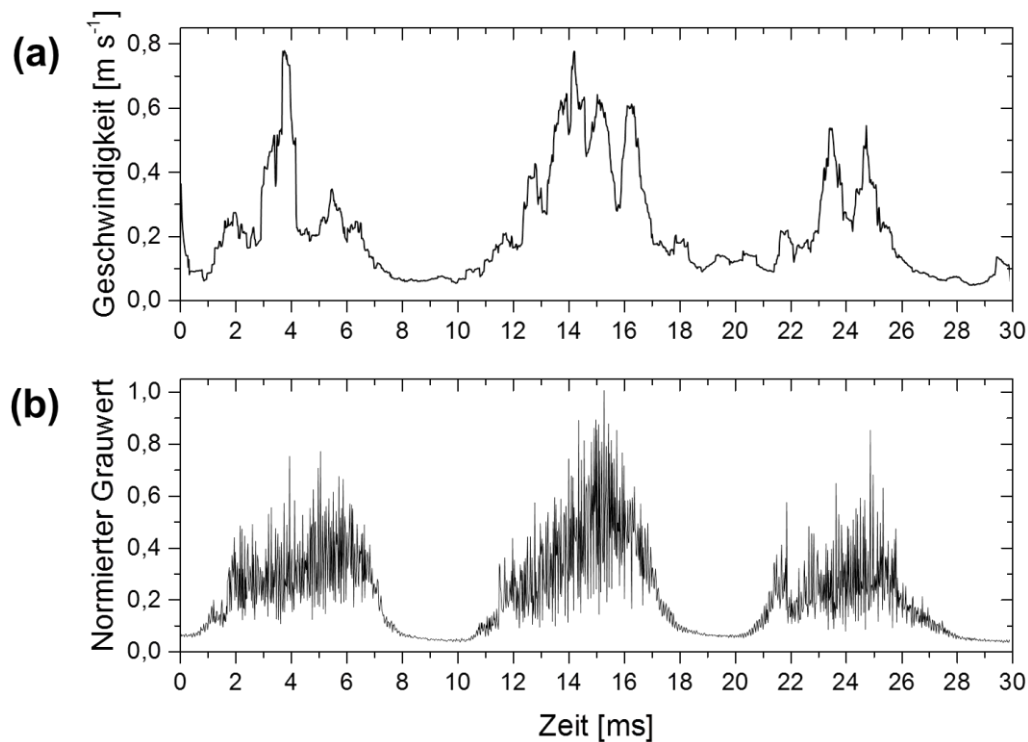


Abbildung 8.7: (a) Zeitlicher Verlauf des gleitenden Durchschnitts (gemittelt über 25 Einzelbilder, 0,5 ms) der Partikelgeschwindigkeit und (b) des normierten Grauwertes der Einzelbilder von der Hochgeschwindigkeitsaufnahme in Abbildung 8.6b.

8.3 Sack- und Durchgangslöcher in Acrylglas

Um die Dynamik und Verteilung der Kavitationsblasen im Lochquerschnitt zu beobachten, wurden Durchgangs- und Sacklöcher in transparente Acrylglasplatten ($10 \times 60 \times 2 \text{ mm}^3$) gebohrt. Hier werden die Bezeichnungen BMV und TH nicht mehr verwendet, da diese Löcher keine elektrisch leitenden Schichten kontaktieren sollen. Die Sacklöcher sind etwa $1200 \mu\text{m}$ lang und haben verschiedene Durchmesser: 150, 200, 250 und $1000 \mu\text{m}$. Die untersuchten Durchgangslöcher haben einen Durchmesser von 200 und $1000 \mu\text{m}$. Die Länge dieser Löcher ergibt sich durch die Plattenstärke (2 mm). Bei den Sacklöchern wird das Lochende als Lochboden und bei beiden Locharten wird der Bereich auf der halben Länge des Lochs als Lochmitte definiert. Als Lochzentrum wird der Mittelpunkt des Lochprofils bezeichnet. Die Versuche wurden in deionisiertem Wasser und im Elektrolyten C ($21 \text{ }^\circ\text{C}$) bei einer Ultraschallfrequenz von 38,5 kHz durchgeführt.

8.3.1 Ultraschallunterstützte Benetzung

Zunächst werden die Benetzungsprozesse in Durchgangs- und Sacklöcher im 38,5 kHz-Ultraschallfeld (31,5 W) untersucht. Die folgenden Versuche wurden in deionisiertem Wasser und im Elektrolyt C durchgeführt. Es werden jedoch nur die Experimente in Wasser diskutiert, weil die Ergebnisse im Elektrolyt vergleichbar waren. Wird die Acrylplatte in die Flüssigkeit eingetaucht, sind die Löcher nicht vollständig benetzt. Eine Luftblase ist stets in den Löchern eingeschlossen. Durch das „Antippen“ des Substrats kann die Luftblase in den Durchgangslöchern und im 1 mm-Sackloch entfernt werden. In den kleineren Sacklöchern ist dies nicht möglich. Durch die Anwendung von Ultraschall können die Löcher innerhalb von 1 s benetzt und die Luftblase entfernt werden.

In Abbildung 8.8 ist der Benetzungsprozess eines 1 mm-Sacklochs in 12 repräsentativen Einzelbildern einer Hochgeschwindigkeitsaufnahme dargestellt und die Dynamik der eingeschlossenen Luftblase zu sehen. Das Einzelbild bei $t = 0$ zeigt die Anfangsbedingung ohne Beschallung, wobei das Loch nach dem Eintauchen vollständig mit Luft gefüllt ist. Im Ultraschallfeld kann man an der Wasser/Luft-Phasengrenze der eingeschlossenen Luftblase bei $t = 46,48$ ms Oberflächenoszillationen beobachten. Es konnte jedoch keine vollständige Oszillation der Gasblase festgestellt werden (das Blasenvolumen ändert sich kaum), da der Blasenradius ($> 500 \mu\text{m}$) deutlich größer ist als der Resonanzradius $R_{\text{res}} \approx 78 \mu\text{m}$ bei der verwendeten Frequenz von 38,5 kHz. Die Oberflächeninstabilitäten an der Wasser/Luft-Phasengrenze führen zu Kapillarwellen. Auf Grund der hohen Amplitude der Kapillarwellen können wahrscheinlich kleine Wassertropfen in die Luftblase hineingeschleudert werden, wie es von TANDIONO et al. [170] in Mikrokanälen gezeigt wurde. Dieser Effekt tritt auch bei der Zerstäubung mit hochfrequentem Ultraschall auf, bei der kleine Flüssigkeitstropfen von der Oberfläche durch Kapillarwellen abgeschnürt und herausgeschleudert werden (vergleiche mit [171] und [172]).

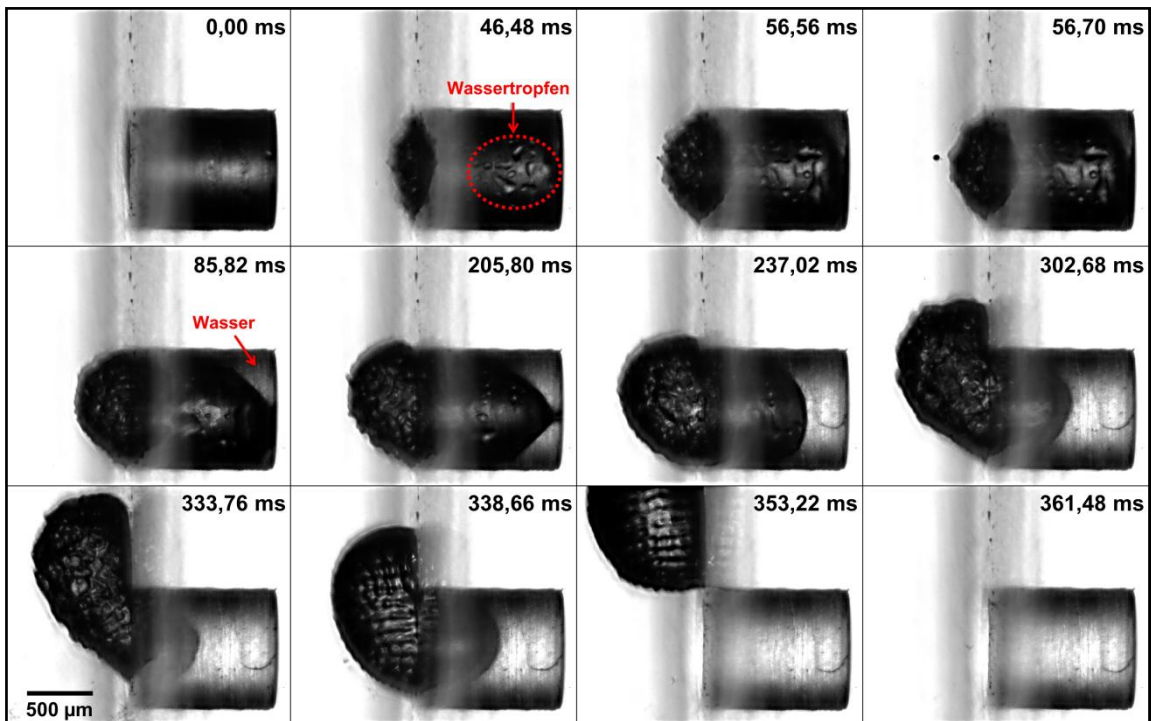


Abbildung 8.8: Einzelbilder (Belichtungszeit: 1 μ s) des ultraschallunterstützten Benetzungsprozesses im 1 mm-Sackloch.

In der Videoaufnahme kann man erkennen, dass Wassertropfen in das Blaseninnere geschleudert werden und somit das Loch mit Wasser füllen. Im Einzelbild bei $t = 46,48$ ms sind die Wassertropfen mit einer rot-gestrichelten Ellipse markiert. Neben den Wassertropfen können sich auch Luftblasen durch die hohe Amplitude der Kapillarwellen an der Wasser/Luft-Phasengrenze abschnüren, wie man es links von der eingeschlossenen Luftblase bei $t = 56,70$ ms beobachten kann. In der oberen rechten Ecke des Sacklochs sammelt sich Wasser (markiert bei $t = 85,82$ ms) durch die in die Luftblase hineingeschleuderten Tropfen. Im Einzelbild bei 205,80 ms erkennt man auch Wasser im unteren rechten Bereich des Sacklochs, so dass sich die Kontaktlinie zwischen der Luftblase und dem Lochboden stark verkleinert. Das steigende Wasservolumen am Lochboden drückt die Luftblase aus dem Sackloch, so dass sich ein großer Teil der Luftblase bei $t = 237,02$ ms außerhalb des Lochs befindet. In den nächsten beiden Einzelbildern (302,68 ms und 333,76 ms) bewegt sich die Luftblase weiter aus dem Sackloch heraus. Der Teil der Luftblase, der sich außerhalb des Lochs befindet, ist entlang der Acrylglasplatte/Wasser-Phasengrenze nach oben gerichtet. Mögliche Ursache könnten die Auf-

triebskraft, die ultraschallinduzierte Strömung und die primäre Bjerknes-Kraft sein, da in einem akustisch stehenden Wellenfeld Gasblasen, die größer als der Resonanzradius sind, durch die primäre Bjerknes-Kraft in Richtung der Druckknotenpunkte geschoben werden. Die Luftblase bewegt sich bei $t = 338,66$ ms wieder etwas in das Sackloch hinein und auch die Kapillarwellen sind wesentlich geringer ausgeprägt als im vorangegangenen Einzelbild. Dieses Phänomen kann in der Videoaufnahme alle 10 ms beobachtet werden. Wie zuvor schon diskutiert wurde, ist die Druckamplitude mit 100 Hz moduliert, so dass der Schalldruck alle 10 ms ein Minimum aufweist (vergleiche mit Abbildung 4.5a), was sich dann in schwächeren Oberflächenoszillationen widerspiegelt. Die simultane Rückbewegung der Luftblase spricht dafür, dass die primäre Bjerknes-Kraft die treibende Kraft beim „Herausziehen“ der Blase ist, weil die Auftriebskraft nicht vom Schallfeld beeinflusst wird und die Trägheit der ultraschallinduzierte Strömung groß genug sein sollte, um die Modulation zu glätten. Schließlich löst sich die Luftblase nach 353,22 ms aus dem Sackloch und bewegt sich nach oben zur Wasseroberfläche, wodurch das Loch nun vollständig benetzt ist.

Abbildung 8.9a zeigt fünf Einzelbilder einer Hochgeschwindigkeitsaufnahme, die den Benetzungsprozess in einem $200\ \mu\text{m}$ -Sackloch darstellen. Hier können die Oberflächenoszillationen bzw. Kapillarwellen der eingeschlossenen Luftblase nicht beobachtet werden. Möglicherweise ist dafür die Auflösung der Hochgeschwindigkeitskamera zu gering und es kommt auch zur Streuung und Beugung des Lichts am kreisförmigen Lochprofil und am Locheingang, was eine detaillierte Darstellung verhindern könnte. Es werden allerdings ähnliche Oberflächenoszillationen an der Wasser/Luft-Phasengrenze wie beim 1 mm-Sackloch angenommen, da auch hier Wasser in das $200\ \mu\text{m}$ -Sackloch gelangt ($t = 6,75$ ms). Der Großteil des Lochs hat sich schnell nach 7,25 ms mit Wasser gefüllt. Zu diesem Zeitpunkt befinden sich lediglich drei Luftblasen im Sackloch. Deren Radius beträgt etwa $75\ \mu\text{m}$, was ungefähr dem berechneten Resonanzradius von $R_{\text{res}} \approx 78\ \mu\text{m}$ entspricht. In der Videoaufnahme sind Oberflächenoszillationen an den Luftblasen sichtbar. Die Luftblasen spalten sich in kleinere Blasen auf, die man im Einzelbild bei 605,25 ms erkennen kann. Um die Aufspaltung der Luftblasen beobachten zu können, ist die Bildrate mit 4000 BpS zu niedrig. Es wird aber davon ausgegangen, dass

ein starker Blasen kollaps zu der Aufspaltung führt. Der Druckgradient der stehenden akustischen Welle scheint die kleinen abgespalteten Luftblasen aus dem Loch heraus zu drücken (primäre Bjerknes-Kraft). Nach $660,75 \mu\text{s}$ befindet sich nur noch eine oszillierende Blase im Loch. Der Benetzungsprozess im $150 \mu\text{m}$ und $250 \mu\text{m}$ -Sackloch ist mit dem beobachteten Prozess im $200 \mu\text{m}$ -Loch vergleichbar.

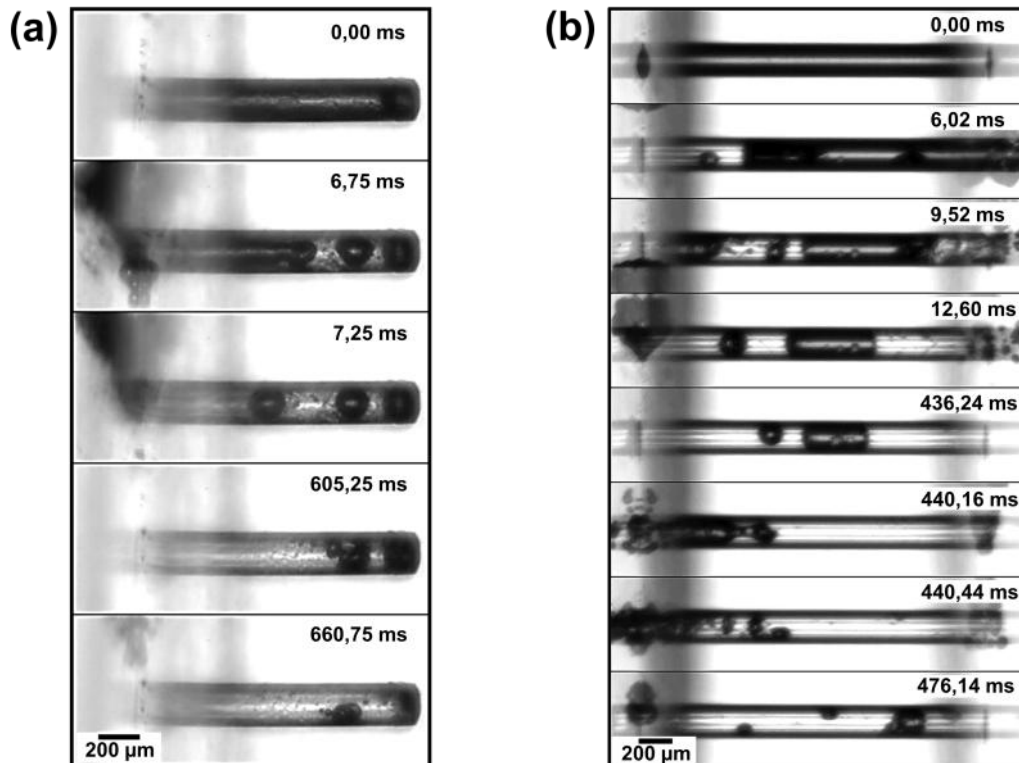


Abbildung 8.9: Einzelbilder (Belichtungszeit: $1 \mu\text{s}$) des ultraschallunterstützten Benetzungsprozesses (a) im $200 \mu\text{m}$ -Sackloch und (b) im $200 \mu\text{m}$ -Durchgangsloch.

Der schnelle Fortschritt am Anfang der Benetzung, wie sie beim $200 \mu\text{m}$ -Sackloch zu sehen war, kann auch in Abbildung 8.9b im $200 \mu\text{m}$ -Durchgangsloch beobachtet werden. Nach nur $12,60 \text{ ms}$ ist der Großteil der eingeschlossenen Luft durch das Schallfeld entfernt worden. Eine kleinere sphärische Blase ($R = 80 \mu\text{m}$) befindet sich auf der linken Seite und eine horizontal ausgedehnte Luftblase mit einer Länge von etwa $530 \mu\text{m}$ befindet sich in der Mitte des Durchgangslochs, wo der Schalldruck wahrscheinlich geringer ist als an den beiden Locheingängen. An beiden Seiten der großen Luftblase (an der Wasser/Luft-Phasengrenze) können in der Videoaufnahme Oberflächenoszillationen beobachtet werden, die zu einer Abspaltung von kleineren Luftblasen führt. Diese bewe-

gen sich dann aus dem Loch heraus. Die große Luftblase in der Mitte des Durchgangslochs wird durch die Blasenabspaltung kleiner und hat bei $t = 436,24$ ms nur noch eine Länge von $390 \mu\text{m}$. Im nächsten Einzelbild ($t = 440,16$ ms) bewegt sich die Luftblase zum linken Locheingang. Eine mögliche Triebkraft der Blasenbewegung könnte der sonokapillarische Effekt sein [173]. Die Anwesenheit von Kavitationsblasen am rechten Locheingang (wie bei $t = 12,6$ ms zu sehen ist) könnte den Druck innerhalb des Lochs erhöhen, wodurch die Luftblase zum linken Locheingang gedrückt wird. Dort spaltet sich die Luftblase in kleineren Blasen auf ($t = 440,44$ ms), die sich überwiegend aus dem Loch heraus bewegen. Bis auf einer größeren Blase (Länge: $200 \mu\text{m}$) und einigen oszillierenden kleinen Blasen ist das Durchgangsloch nach $476,14$ ms weitestgehend benetzt.

In allen oben diskutierten Fällen konnte die eingeschlossene Luftblase mittels Ultraschall innerhalb von 1 s entfernt werden. Die treibenden Kräfte für die Entfernung der eingefangenen Luftblase mit Ultraschall sind Oberflächenoszillationen mit innerer Zerstäubung, ultraschallinduzierte Strömung, der sonokapillarische Effekt und die primäre Bjerknes-Kraft. Alle Kräfte könnten auch zusammen agieren.

8.3.2 Blasendynamik in Mikrolöchern

Nun wird die Dynamik der Kavitationsblasen innerhalb der mit Wasser gefüllten Sacklöchern bei einer Ultraschallfrequenz von $38,5$ kHz und einer effektiven Leistung von $31,5$ W betrachtet. Die Sequenzen von Einzelbildern in Abbildung 8.10a und Abbildung 8.11a, b zeigen die verschiedenen Blasendynamiken in einem $150 \mu\text{m}$ -Sackloch. Hierbei konnten drei unterschiedliche Typen der Kavitationsblasendynamik beobachtet werden, die in drei Kategorien unterteilt werden können: „die Blasenkette“, „die Einzelblase am Lochboden“ und „die verteilten kleinen Blasen“. Alle drei Typen treten nicht chronologisch auf und können auch nicht mit der Druckamplitude korreliert werden. Die Reihenfolge scheint zufällig zu sein.

Die Sequenz aus Einzelbildern in Abbildung 8.10a zeigt den ersten Typ der Blasendynamik („die Blasenkette“), wo aneinandergereihte Kavitationsblasen schrittweise vom Eingang bis zum Boden des $150 \mu\text{m}$ -Sacklochs kollabieren. Während der Expansion erreicht der Blasendurchmesser den Durchmesser des Lochs und füllt somit das ganze

Lochprofil aus. Im Einzelbild bei $t = 33,3$ ms sind die Kavitationsblasen von rechts nach links (1 bis 7) nummeriert. Die Dynamik dieser nummerierten Blasen ist in der Abbildung 8.10b dargestellt. Für das Diagramm wurde die horizontale Expansion der Blasen d_h anstatt des Blasenradius verwendet, da die Kavitationsblasen teilweise eine längliche Form haben. Das ist bedingt durch die räumliche Limitierung der Lochwand, womit nur eine horizontale Ausbreitung der Blase bei steigendem Volumen möglich ist. Im Gegensatz zum Kollaps startet die Bildung der Kavitationsblasen im Sackloch gleichzeitig, wie es in den Einzelbildern bei $t = 0$ und $6,7$ μs zu erkennen ist. Im weiteren Verlauf werden die Blasen größer und dicht nebeneinanderliegende Blasen vereinigen sich zu größeren Blasen (wie zum Beispiel bei den Blasen 3 und 4 bei $26,7$ μs). Die Blasen 5 bis 7 kollabieren als erste bei $53,3$ μs , was in etwa die zweifache Periodendauer der Schallwelle entspricht (eine Periode dauert bei einer Frequenz von $38,5$ kHz etwa 26 μs). Dann folgt der Kollaps von der Blase 3 und 4 bei $60,0$ μs und als letztes startet der Kollaps der Blasen 2 und 1 nach $66,7$ μs und $73,3$ μs . Hier wird die Lebensdauer der Kavitationsblasen als die Zeit zwischen dem Start der Blasenausdehnung und dem Ende des Blasenkollapses definiert. Die Lebensdauer der Kavitationsblase 1 ist fast dreimal länger als eine Periodendauer, wodurch die größte horizontale Expansion von $d_h = 174$ μm erreicht wird. Im Gegensatz zu den Kavitationsblasen im Loch, entspricht eine Oszillation der Kavitationsblasen am Locheingang (außerhalb des Lochs) in etwa einer Periode der Schallwelle. Mit den unterschiedlichen Lebensdauern der Blasen kann die Verzögerung des Kollapses berechnet werden, was auf die gesamte Länge des Sacklochs ($1,2$ mm) in etwa 30 μs entspricht. Das ist wesentlich langsamer als die Schallwelle für die gleiche Distanz benötigt ($0,8$ μs , es wurde eine Schallgeschwindigkeit von 1494 m/s [142] in Wasser angenommen). Eine Erklärung dafür könnte sein, dass Kavitationsblasen, die sich in der Nähe des Locheingangs befinden, die dahinterliegenden Blasen von Schall- und Stoßwellen abschirmen. Durch den Blasenkollaps hervorgerufene Stoßwellen könnten dann den Kollaps der dahinterliegenden Blase auslösen. Deshalb ist der Blasenkollaps der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei diesem Mechanismus und verantwortlich für den verzögerten Kollaps der dahinterliegenden Blasen. SANKIN et al. [174] und KLASEBOER et al. [175] ermittelten eine Kollapbsdauer von 1 bis 4 μs für eine laserinduzierte Kavitationsblase mit einem maximalen Radius von $R_{\text{max}} = 300$ μm . Der Kollaps

wurde dabei mit einer Lithotripter-Stoßwelle bei einem Spitzendruck von 39 MPa ausgelöst. Die Kollapsdauer für eine sphärische Blase (Rayleigh Kollapsdauer T_C) kann berechnet werden mit

$$T_C = 0,915 R_{\max} \sqrt{\frac{\rho}{p}}, \quad (8.1)$$

wobei R_{\max} der Blasenradius am Anfang des Kollapses, ρ die Dichte der Flüssigkeit und p der Druck in der Flüssigkeit ist. Bei einem Spitzendruck einer Stoßwelle von 39 MPa kann man abschätzen, dass die gesamte Rayleigh Kollapsdauer (Summe aller Kollapszeiten) für die 7 Kavitationsblasen in Abbildung 8.10a etwa $1,5 \mu\text{s}$ beträgt. Das ist wesentlich geringer als die beobachtete Verzögerungsdauer von $30 \mu\text{s}$. Hier würde mit der Gleichung (8.1) lediglich ein Spitzendruck der Stoßwelle im freien Feld von $0,1 \text{ MPa}$ erreicht werden. Allerdings könnte der Blasenkollaps durch die Lochwand verzögert werden und somit der wahre Spitzendruck der Stoßwelle höher sein.

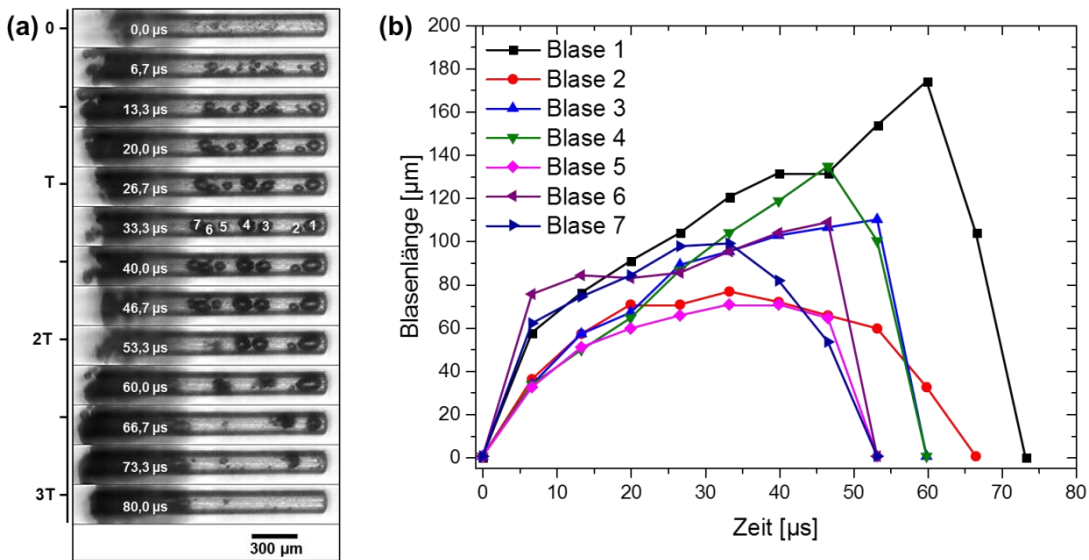


Abbildung 8.10: (a) Einzelbilder (Belichtungszeit: $1 \mu\text{s}$, Bildfrequenz: 150 kBps) der Kavitationsblasen in einem mit Wasser gefüllten $150 \mu\text{m}$ -Sackloch; die linke Skala zeigt die Periodendauer T der Ultraschallwelle an. (b) Im Graphen ist der zeitliche Verlauf der Blasenlänge (horizontale Expansion) für unterschiedliche Positionen der Kavitationsblasen im Sackloch dargestellt. Die Blasennummer entspricht der Nummerierung der Blasen in (a) bei $33,3 \mu\text{s}$.

Der zweite Typ der beobachteten Blasendynamik, „die Einzelblase am Lochboden“, ist in Abbildung 8.11a dargestellt. Eine größere Kavitationsblase (mit rot markiert) befindet sich hierbei am Boden des mit Wasser gefüllten 150 μm -Sacklochs. Diese Blase expandiert über 46,7 μs bis zu einer maximalen Länge von 198 μm . Der anschließende Blasen-kollaps führt zur Bildung eines benachbarten Blasenclusters bei $t = 53,3 \mu\text{s}$ (mit grün markiert). Die Lebensdauer der großen Kavitationsblase am Lochboden sowie des Blasenclusters sind ähnlich und entsprechen in etwa der zweifachen Periodendauer. Es wird angenommen, dass der Kollaps der Kavitationsblase am Lochboden eine Stoßwelle auslöst, die den Blasencluster initiiert. Später kann man erkennen, dass die Kavitationsblase am Lochboden wieder expandiert ($t = 73,3 \mu\text{s}$).

In Abbildung 8.11b wird der dritte Blasendynamik-Typ im 150 μm -Sackloch dargestellt: „die verteilten kleinen Blasen“. Im Gegensatz zum ersten Typ kollabieren alle Kavitationsblasen nach etwa zwei akustischen Zyklen gleichzeitig. Hierbei ist die Anzahl und auch die Größe der Kavitationsblasen im Loch und am Locheingang geringer als im ersten Fall (vergleiche mit Abbildung 8.10a), so dass die Abschirmung der Ultraschall- und Stoßwellen nicht ausreichend ist für einen verzögerten Blasen-kollaps und die Blasen gleichzeitig kollabieren.

Es wurde beobachtet, dass der zweite Typ in den 200 und 250 μm -Sacklöchern die dominierende Blasendynamik ist, wo eine Kavitationsblase sich am Lochboden befindet. Interessanterweise hat der Lochdurchmesser auf die maximale vertikale Ausdehnung d_v der Kavitationsblasen in Wasser nur einen geringen Einfluss. Die mittlere vertikale Blasenausdehnung ist im 150 und 200 μm -Sackloch mit 62 μm und 63 μm in etwa gleich groß. Sie steigt leicht bei einem Lochdurchmesser von 250 μm auf $d_v = 68 \mu\text{m}$ an. Im 1 mm-Sackloch wurde die Dynamik der Kavitationsblasen nicht untersucht, weil die Auflösung der Hochgeschwindigkeitsaufnahmen bei der benötigten hohen Bildrate (100 kBps) nicht ausreichend war, um die Blasendynamik zu beobachten.

Während der Expansion der Kavitationsblase wird Flüssigkeit aus dem Loch verdrängt und strömt wieder ins Loch beim Blasen-kollaps. Das zeigt, dass Kavitationsblasen als Mikropumpen bzw. Mikromixer fungieren können, die einen sehr schnellen Austausch und eine schnelle Durchmischung der Flüssigkeit im Loch ermöglichen. Hierdurch

könnte der Massentransport bei Löchern mit hohem Querschnittsverhältnis ($> 1:8$) verbessert werden. Das könnte insbesondere für die gleichmäßige Kupferbeschichtung in Löchern genutzt werden. Um das Flüssigkeitsvolumen abzuschätzen, das durch die Expansion der Kavitationsblasen in den Löchern verdrängt werden kann, wird das gesamte Blasenvolumen V_B im 150 μm -Sackloch berechnet. Das Blasenvolumen wird unter der Annahme einer sphärischen Blasenform ermittelt. Das Lochvolumen des 150 μm -Sacklochs V_L beträgt in etwa 21,2 pl. In der Abbildung 8.11b werden 5,7 % ($V_B = 1,2$ pl) des Flüssigkeitsvolumens im Sackloch bei $t = 40,0 \mu\text{s}$ durch Kavitationsblasen verdrängt. Beim schrittweisen Blasenkollaps in Abbildung 8.10a ($t = 40,0 \mu\text{s}$) ist das gesamte Blasenvolumen deutlich größer ($V_B = 4,2$ pl), weshalb 20 % des Flüssigkeitsvolumens verdrängt werden. Ein ähnliches großes Blasenvolumen von $V_B = 3,5$ pl (17 % des Flüssigkeitsvolumens) erhält man im Falle der am Lochboden positionierten Kavitationsblase (Abbildung 8.11a, bei 46,7 μs), wobei hier eine zylindrische Blasenform für die Berechnung des Volumens angenommen wurde.

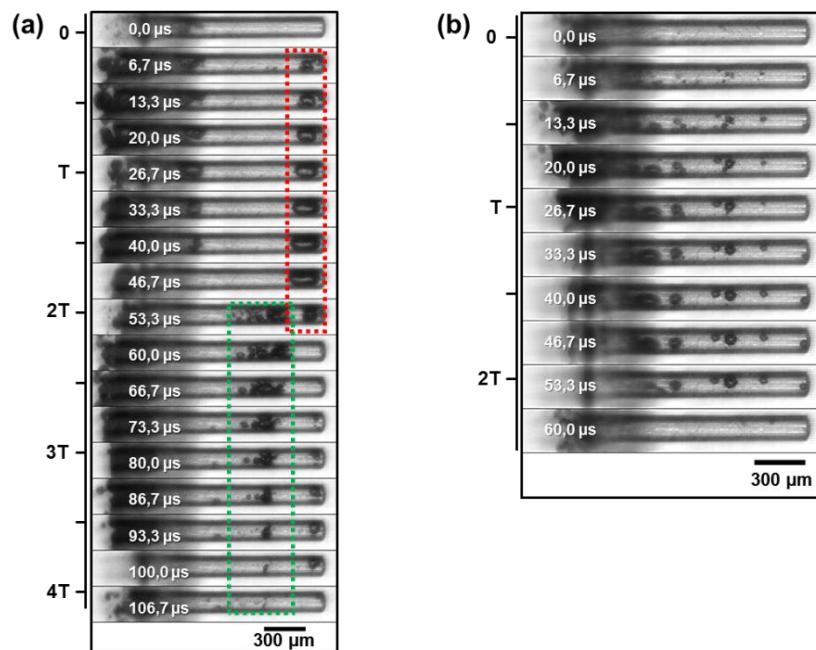


Abbildung 8.11: Einzelbilder (Belichtungszeit: 1 μs , Bildfrequenz: 150 kbps) der Kavitationsblasen in einem mit Wasser gefüllten 150 μm -Sackloch; die linke Skala zeigt die Periodendauer T der Ultraschallwelle an.

Als nächstes wird der Einfluss einer anderen Flüssigkeit auf die Blasendynamik im selben 150 μm -Sackloch diskutiert, indem die Versuche in Elektrolyt C anstatt Wasser durchgeführt wurden. Es konnte hier hauptsächlich der erste Fall der Blasendynamik beobachtet werden, bei der aneinandergereihte Kavitationsblasen schrittweise kollabieren. In Abbildung 8.12a wird eine repräsentative Sequenz aus Einzelbildern gezeigt, wobei im Einzelbild bei $t = 26,9 \mu\text{s}$ die Kavitationsblasen nummeriert sind. Die Kavitationsblasen entstehen gleichzeitig und die Dynamik der horizontalen Expansion der nummerierten Blasen wird in Abbildung 8.12b gezeigt. Das größte Blasenvolumen von etwa $V_B = 1,3 \text{ pl}$ konnte nach 43,0 μs gemessen werden, was in etwa 6,1 % des Lochvolumens entspricht. Die Blasenform ist im Elektrolyten C deutlich sphärischer als in Wasser, obwohl die Oberflächenspannung mit 39,7 mN/m geringer ist als bei Wasser (72,0 mN/m [176]). Ein Grund könnte die höhere dynamische Viskosität des Elektrolyten (3,5 mPa s) gegenüber Wasser (1,0 mPa s) sein.

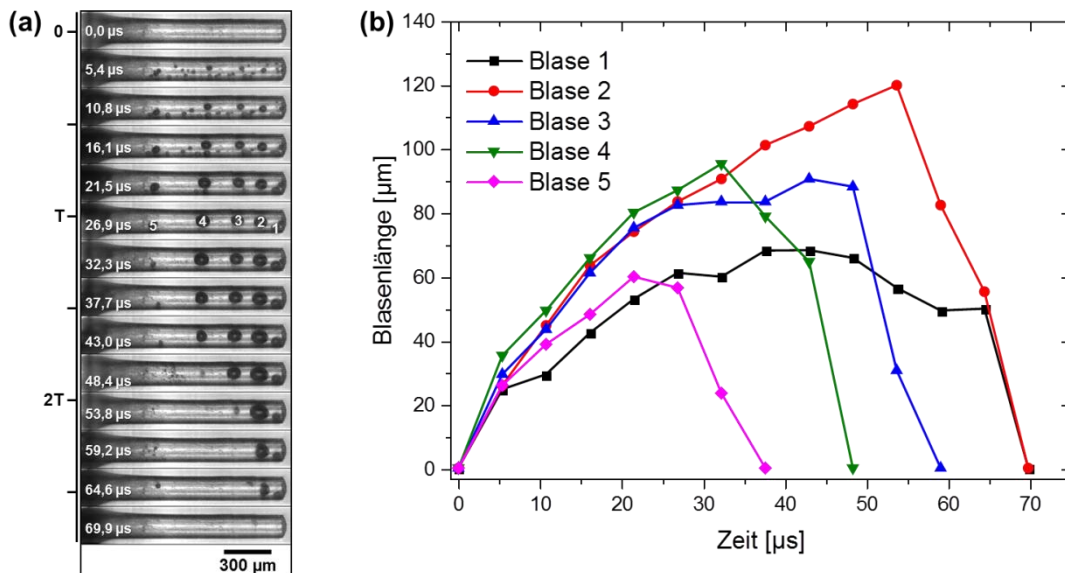


Abbildung 8.12: (a) Einzelbilder (Belichtungszeit: 1,7 μs , Bildfrequenz: 186 kBpS) der Kavitationsblasen in einem mit Elektrolyt C gefüllten 150 μm -Sackloch; die linke Skala zeigt die Periodendauer T der Ultraschallwelle an. (b) Im Graphen ist der zeitliche Verlauf der Blasenlänge (horizontale Expansion) für unterschiedliche Positionen der Kavitationsblasen im Sackloch dargestellt. Die Blasennummer entspricht der Nummerierung der Blasen in (a) bei 26,9 μs .

Wie bei Wasser kommt es auch im Elektrolyten zu einem schrittweisen Blasen kollaps vom Locheingang zum Lochboden. Die Blase 5 hat dabei den größten Abstand zum Lochboden und somit die kürzeste Lebensdauer von $37,7 \mu\text{s}$, was dem 1,5fachen der Periodendauer entspricht. Die Blase 1 am Lochboden hat dagegen die längste Lebensdauer von etwa $70 \mu\text{s}$ (entspricht dem 2,5fachen der Periodendauer). Die Verzögerungsdauer des Blasen kollaps vom Eingang bis zum Boden des Sacklochs ist mit etwa $55 \mu\text{s}$ in diesem Fall deutlich länger als in Wasser (vergleiche mit Abbildung 8.10a).

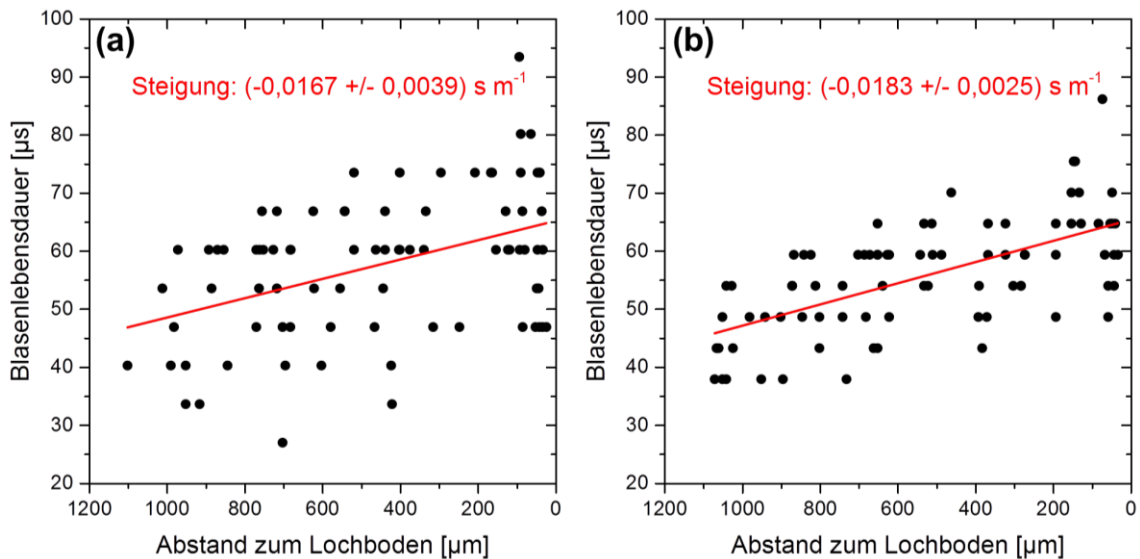


Abbildung 8.13: Experimentelle Ergebnisse der Blasenlebensdauer in Abhängigkeit vom Abstand der Kavitationsblasen zum Lochboden eines 1,2 mm tiefen $150 \mu\text{m}$ -Sacklochs in (a) Wasser und (b) in Elektrolyt C.

Die Verzögerungsdauer des Blasen kollapses ist für jeden Blasenzyklus unterschiedlich. Um eine mittlere Verzögerungsdauer zu ermitteln, wurden die Lebensdauer und der Abstand zum Lochboden für jeweils 80 Kavitationsblasen gemessen und für Wasser in Abbildung 8.13a und für den Elektrolyten C in (b) zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die mittlere Blasenlebensdauer in Wasser ($57 \mu\text{s}$) ungefähr die gleiche ist wie im Elektrolyten ($56 \mu\text{s}$). Es sei angemerkt, dass die Diagramme (Abbildung 8.13a und b) nicht die Blasenverteilung widerspiegeln. Die räumliche Verteilung der Kavitationsblasen wird im weiteren Verlauf dieses Kapitel detailliert diskutiert. Die Steigung der linearen Ausgleichsgerade liefert näherungsweise die mittlere Verzögerungsdauer des Blasen kollaps-

ses über die gesamte Lochlänge (1,2 mm). Die Verzögerungsdauer in Wasser unterscheidet sich hierbei mit $20 \mu\text{s}$ kaum von der im Elektrolyten ($22 \mu\text{s}$).

Eine vergleichbare Blasendynamik (wie in Abbildung 8.12a) konnte auch in 200 und $250 \mu\text{m}$ -Sacklöchern beobachtet werden. Anders als bei den Versuchen in Wasser, hat der Lochdurchmesser im Elektrolyten einen Einfluss auf die mittlere maximale vertikale Blasenexpansion d_v . So ist die vertikale Ausdehnung mit $d_v = 68 \mu\text{m}$ im $250 \mu\text{m}$ -Sackloch am größten und sinkt im $200 \mu\text{m}$ -Sackloch leicht auf $d_v = 64 \mu\text{m}$ ab. Im kleinsten Loch mit einem Durchmesser von $150 \mu\text{m}$ beträgt die vertikale Ausdehnung der Blase im Durchschnitt nur noch $51 \mu\text{m}$. Möglicherweise führt die höhere Viskosität der Elektrolytlösung zu einer effektiveren Dämpfung der Blasenexpansion durch die nahe liegende Lochwand.

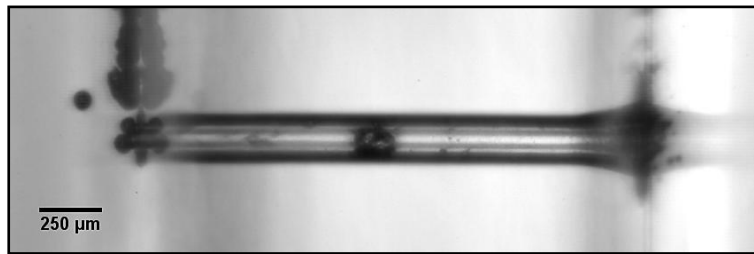


Abbildung 8.14: Einzelbild (Belichtungszeit: $1 \mu\text{s}$) von Kavitationsblasen im mit Wasser gefüllten $200 \mu\text{m}$ -Durchgangsloch und an dessen Eingängen.

Nun wird der Kavitationsprozess im mit Wasser gefüllten $200 \mu\text{m}$ -Durchgangsloch diskutiert. Abbildung 8.14 zeigt ein typisches Einzelbild einer Hochgeschwindigkeits-Aufnahme bei $31,5 \text{ W}$. An der Acrylglasoberfläche und an beiden Locheingängen treten Kavitationsblasen auf. Bemerkenswert ist, dass in der Lochmitte eine größere Kavitationsblase gefangen ist. Diese erscheint unmittelbar nach dem Einschalten des Ultraschalls. Interessanterweise befindet sich eine Gasblase ($R_0 = 40 \mu\text{m}$) nach dem Ausschalten des Ultraschallgenerators in der Mitte des Lochs. Der Blasenradius ist deutlich kleiner als der Resonanzradius ($R_r \approx 78 \mu\text{m}$). Falls das Einfangen der Blase durch die primäre Bjerknes-Kraft [17] verursacht wird, würde man ein Schalldruckmaximum in der Lochmitte erwarten. Bei einer Simulation des Schallfeldes im Loch mit COMSOL MULTIPHYSICS™ (ohne die Anwesenheit von Blasen) konnte jedoch zur Lochmitte hin eine leichte Abnahme und keine Erhöhung der Schalldruckamplitude festgestellt werden.

Um die Richtung der primären Bjerknes-Kraft unter Berücksichtigung der eingeschränkten Geometrie und der Blasendurchmesser/Zeit-Dynamik (Periodenverdoppelung, siehe Abbildung 8.16) zu untersuchen, bedarf es weiterer Analysen, die jedoch über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

Es wurden zwei verschiedene Szenarien des Blasenkollapses beobachtet. Abbildung 8.15a zeigt zwei Zyklen des ersten Szenarios, in der ein „neutraler“ Blasenkollaps stattfindet, wobei die Blase den ganzen Lochdurchmesser auszufüllen scheint. Hierbei ist die Kavitationsblase zunächst sehr klein (Einzelbild 1 und 19). Die Blasenform ändert sich von sphärisch zu zylindrisch, weil der Raum im Loch begrenzt ist und die Blase das gesamte Lochprofil ausfüllt. Die größte horizontale Expansion von $d_h = 253 \mu\text{m}$ wird im Einzelbild 12 ($t = 40 \mu\text{s}$) erreicht. Dies entspricht ungefähr einem Blasenvolumen von $V_B = 7,9 \text{ pl}$, wodurch etwa 13 % des Flüssigkeitsvolumens im Loch verdrängt werden. Während des Kollapses zieht sich die Blase im Zentrum des Durchgangslochs in horizontaler Richtung zusammen, ohne dass ein Jetting sichtbar ist.

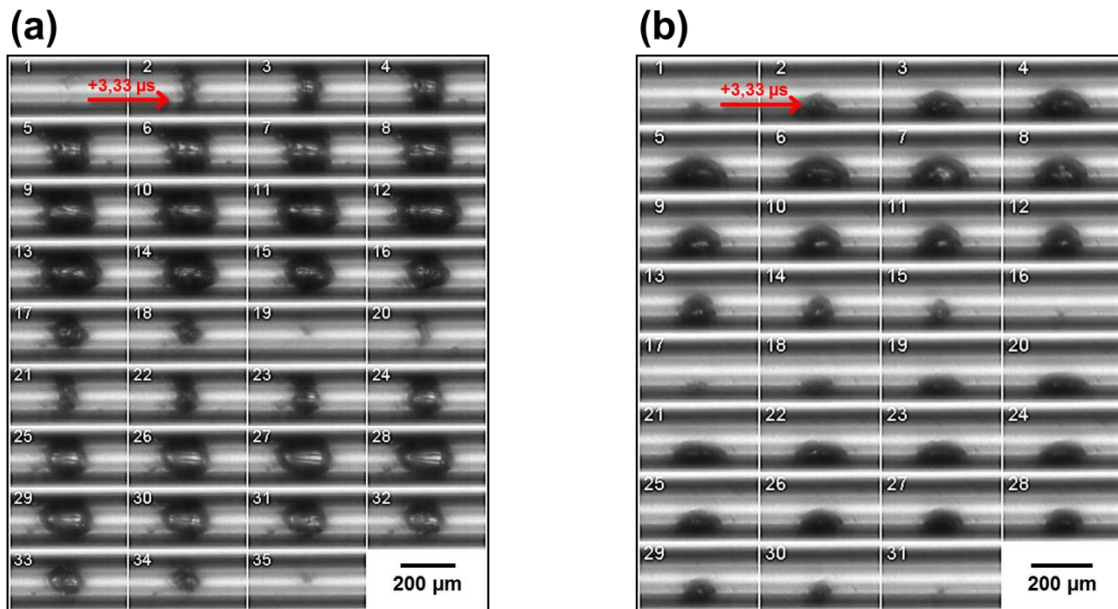


Abbildung 8.15: Einzelbilder (Belichtungszeit: $1 \mu\text{s}$, Bildfrequenz: 300 kBpS) von der Mitte des mit Wasser gefüllten $200 \mu\text{m}$ -Durchgangslochs; (a) zeigt den neutralen Blasenkollaps und (b) den zur Lochwand gerichteten Kollaps.

Beim zweiten Szenario (siehe Abbildung 8.15b) handelt es sich um einen unsymmetrischen Blasen kollaps, der an der Lochwand stattfindet. In den Einzelbildern 13-16 und 28-31 kann man erkennen, dass der Blasen kollaps zur unteren Lochwand hin gerichtet ist. Die Einzelbilder 1-5 und 17-21 zeigen die Expansion der Blase mit der maximalen horizontalen Expansion von $d_h = 207 \mu\text{m}$. Die halbkugelförmige Blase haftet an der unteren Lochwand und berührt bei der maximalen Ausdehnung im Einzelbild 5 nicht die obere Lochwand. Auch im zweiten Szenario ist kein Jet sichtbar.

Die Blasendynamik im $200 \mu\text{m}$ -Durchgangsloch und im $200 \mu\text{m}$ -TH (vergleiche mit Abbildung 8.5) unterscheiden sich deutlich. Im TH (Leiterplatte) kann man eher Oberflächenschwingungen höherer Ordnung erkennen und im Durchgangsloch (Acrylglas) einen deutlichen Blasen kollaps. Die unterschiedlichen Materialien könnten ein Grund dafür sein. Bei der Leiterplatte handelt es sich um ein Verbundmaterial mit einer hohen Anzahl von internen Grenzschichten. Dadurch wäre die Schalltransmission durch die Leiterplatte sehr gering, was zu einem geringen Schalldruck im TH führen könnte.

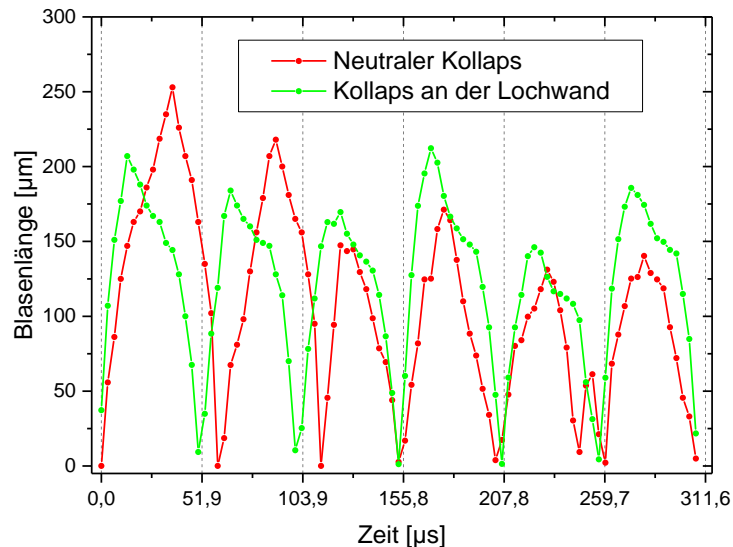


Abbildung 8.16: Der Graph zeigt den zeitlichen Verlauf der Blasenlänge (horizontale Expansion) für den neutralen Blasen kollaps und den zur Lochwand gerichteten Kollaps. Die ersten beiden Zyklen entsprechen der Blasendynamik in Abbildung 8.15.

Die Dynamik des „neutralen“ Kollapses wird mit dem Blasen kollaps an der Lochwand in Abbildung 8.16 verglichen. Hier wird die horizontale Ausdehnung der Blase gegen die Zeit aufgetragen, wobei die x -Achse im Abstand von 2 Perioden beschriftet ist. Der Zyk-

lus einer Oszillation entspricht für beide Szenarios der zweifachen Periodendauer, das heißt der Kollaps wiederholt sich alle 2 Perioden. Die Periodizität ist allerdings nicht exakt und kürzere Zyklen oder Nachschwingungen scheinen die Synchronisation wiederherzustellen.

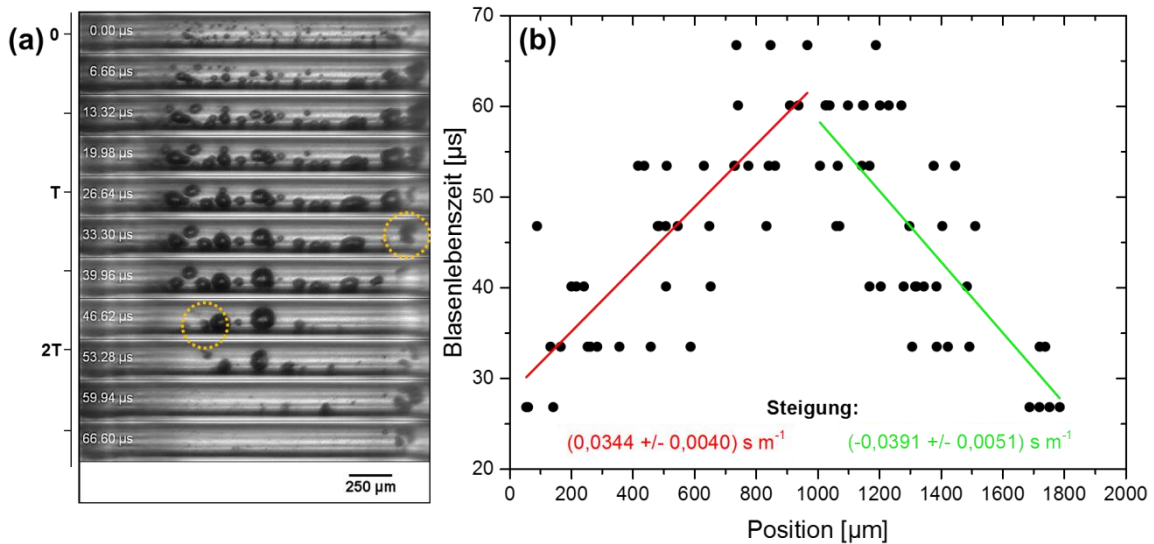


Abbildung 8.17: (a) Einzelbilder (Belichtungszeit: 1,7 µs, Bildfrequenz: 186 kbps) der Kavitationsblasen in einem mit Elektrolyt C gefüllten 200 µm-Durchgangslöch; die linke Skala zeigt die Periodendauer T der Ultraschallwelle an. (b) Experimentelle Ergebnisse der Blasenlebensdauer in Abhängigkeit vom Abstand der Kavitationsblasen zum linken Locheingang.

Die Versuche im 200 µm-Durchgangslöch wurden mit dem Elektrolyten C wiederholt (Abbildung 8.17a). Die Kavitationsblasen entstehen im ersten Einzelbild bei $t = 0$ gleichzeitig. Im Gegensatz zu Wasser befinden sich in dem mit Elektrolyten gefüllten Durchgangslöch mehrere Blasen, wie zum Beispiel die 25 meist sphärischen Kavitationsblasen während der Expansion bei $t = 19,98 \mu\text{s}$. Die Kavitationsblase in der Mitte erreicht die größte horizontale Ausdehnung von $d_h = 125 \mu\text{m}$ bei $t = 46,62 \mu\text{s}$. Das maximale Blasenvolumen $V_B = 3,3 \text{ pl}$, was 5 % des Lochvolumens entspricht, wurde bei $t = 39,96 \mu\text{s}$ erreicht. Die Dynamik der Kavitationsblasen ist vergleichbar mit derjenigen in den Sacklöchern (vergleiche mit Abbildung 8.12a), wo ein verzögerter Blasen-kollaps stattfindet. Im Durchgangslöch kollabieren zunächst die Kavitationsblasen an beiden Locheingängen bei $t = 26,64 \mu\text{s}$. Dann setzt sich der schrittweise Blasen-kollaps in Richtung der Lochmitte fort, wo der Kollaps erst nach $53,28 \mu\text{s}$ stattfindet. Die beiden gelben

Kreise in den Einzelbildern bei $t = 33,30 \mu\text{s}$ und $46,62 \mu\text{s}$ markieren zwei Kavitationsblasen, die offensichtlich nicht sphärisch kollabieren. Die Form dieser zusammenfallenden Blasen deutet darauf hin, dass ein Jet in Richtung der Lochmitte ausgebildet wird und nicht in Richtung der Wand, was ansonsten eine häufige Ursache für die Jetbildung ist [20, 177]. Abbildung 8.17b zeigt die Blasenlebensdauer über die gesamte Länge (2 mm) des Durchgangslochs. Mit den zwei Ausgleichsgeraden von den beiden Locheingängen bis zur Lochmitte wird eine mittlere Verzögerung des Kollapses von $37 \mu\text{s}$ (Eingang/Mitte) ermittelt.

Die Resultate zeigen, dass Kavitationsblasen in allen Löchern beobachtet werden konnten, sobald ein Ultraschallfeld (38,5 kHz, 31,5 W) erzeugt wird. Diese Blasen sind in der Lage, die Flüssigkeit im Loch auszutauschen und zu mischen. Im Falle einer Verdrängung von 5 % der Flüssigkeit durch die Expansion der Kavitationsblasen im Loch jede zwei Perioden ($52 \mu\text{s}$), sollte die Flüssigkeit innerhalb von nur 1 s etwa 963 mal ausgetauscht werden (Rückvermischungen werden hierbei vernachlässigt). Dieser schnelle Flüssigkeitsaustausch bietet die Möglichkeit, ultraschallgetriebene Kavitationsblasen als Mikromischer und Mikropumpen in kleinen Löchern einzusetzen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Blasendynamik im Durchgangsloch wie in einem doppelten oder gespiegelten Sackloch erscheint. Eine größere Kavitationsblase befindet sich bei Wasser in der Mitte des Durchgangslochs und der Kollaps ist in Richtung der Lochmitte verzögert. Das entspricht der großen Blase am Sacklochboden und auch dem schrittweisen Kollaps in Richtung des Bodens vom Sackloch. Diese Art der Symmetrie zwischen Sack- und Durchgangslöchern wird auch im folgenden Abschnitt beobachtet.

8.3.3 Verteilung der Blasendichte

Um die räumliche Verteilung der Kavitationsblasen in den Löchern zu untersuchen, werden zeitlich gemittelte Bilder von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen mit mindestens 100 Einzelbildern erstellt. Es wurden die gleichen Bearbeitungsschritte mit IMAGEJ durchgeführt wie es für die Abbildung 8.1b, d der Fall war. Die erstellten Bilder zeigen die zeitlich gemittelte Blasendichte in den Löchern und teilweise an der der Acrylgas-

oberfläche. Durch Beugung des Lichts an der Flüssigkeit/Acrylglas-Phasengrenze, war eine gleichmäßige Ausleuchtung der Löcher von der Seite schwer zu realisieren. Deshalb können Blasen an der oberen und unteren Lochwand nicht erkannt werden und es konnten für diese Bereiche keine Daten zur Blasendichte ermittelt werden. Allerdings liefern die erhaltenen Ergebnisse einen ausreichenden Einblick entlang der Symmetrieachse der Löcher. Die folgenden Versuche wurden alle bei einer Ultraschallfrequenz von 38,5 kHz und einer effektiven Leistung von 31,5 W durchgeführt.

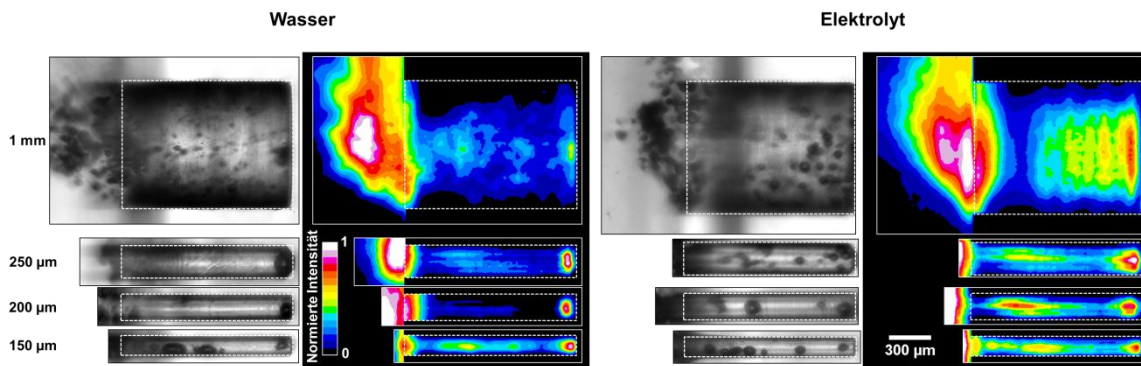


Abbildung 8.18: Es wird jeweils ein Einzelbild (Belichtungszeit: 1 µs in Wasser, 2,3 µs im Elektrolyten C) und rechts davon die dazugehörige räumliche Verteilung der Blasendichte in 150, 200, 250 und 1000 µm-Sacklöchern gezeigt. Die Versuche wurden in Wasser und im Elektrolyten C durchgeführt.

Abbildung 8.18 zeigt Einzelbilder der Kavitationsblasen und jeweils daneben die dazugehörige räumliche Blasendichteverteilung in 150, 200, 250 und 1000 µm-Sacklöchern. Die Versuche wurden sowohl in Wasser als auch im Elektrolyten C durchgeführt. Bei allen Sacklöchern ist eine hohe Blasendichte an den Locheingängen zu erkennen. Diese Beobachtungen bestätigen die Ergebnisse von FERNANDEZ RIVAS et al. [73, 178] und ZIJLSTRA et al. [169]. Sie zeigten, dass die Kavitationsaktivität an der Substratoberfläche durch Mikrolöcher gesteigert werden kann, an denen sich wahrscheinlich Keime für die Kavitationsblasen bilden. In Abbildung 8.18 kann man erkennen, dass die Blasendichte in den Sacklöchern nicht gleichmäßig verteilt ist. So wird zum Beispiel in Wasser die höchste Blasendichte am Lochboden beobachtet, insbesondere bei einem Lochdurchmesser von 200 und 250 µm, wo sich eine oszillierende Blase befindet. Entsprechend der zeitlich gemittelten Bilder ist die Verteilung der Kavitationsblasen im 150 µm-Sackloch gleichmäßiger. Hier gibt es ein lokales Maximum der Blasendichte bei einem

Abstand von 900 μm zum Lochboden. Wie schon im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurde, können im 150 μm -Sackloch drei unterschiedliche Typen der Kavitationsblasendynamik beobachtet werden, was zu einer signifikanten Erhöhung der Blasendichte im mittleren Teil des Lochs beiträgt. Im Fall des 1 mm-Sacklochs ist ein schwaches Maximum der Blasendichte am Lochboden erkennbar. Im Elektrolyten ist die Blasenverteilung in den Sacklöchern gleichmäßiger als in Wasser, wobei auch im Elektrolyten die höchste Blasendichte am Lochboden festgestellt wurde. Beim 1 mm-Sackloch ist das Maximum der Blasendichte am Lochboden stärker als in Wasser ausgeprägt. Ein zweites Maximum kann man in den mit Elektrolyten gefüllten kleineren Sacklöchern (150, 200 und 250 μm) im Abstand von 750-900 μm zum Lochboden erkennen.

Generell gibt es eine hohe Blasenaktivität am Locheingang und am Lochboden. Die Blasendichte dazwischen ist geringer, wobei teilweise ein Maximum bei etwa 1/3 der gesamten Lochtiefe zu erkennen ist. Die Blasendichte im Elektrolyten ist besser verteilt als in Wasser, was man auf die niedrigere Oberflächenspannung zurückführen kann. In einigen Fällen kann ein moduliertes (gestreiftes) Muster beobachtet werden, was möglicherweise den Schichten von benachbarten Blasen entspricht. Außerhalb der Löcher ist die Blasendichte im oberen Teil höher als im unteren Teil. Einen ähnlichen Effekt konnte schon beim Entfernen der eingeschlossenen Luftblase im 1 mm-Sackloch beobachtet werden (vergleiche mit Abbildung 8.8) und der Grund dafür sollte ähnlich sein.

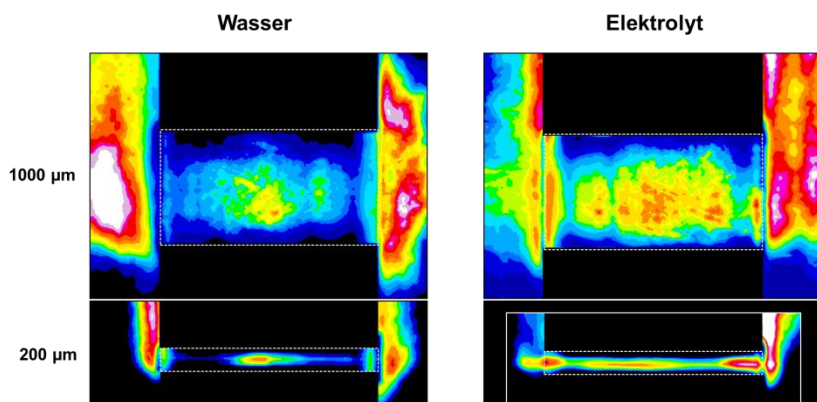


Abbildung 8.19: Räumliche Verteilung der Blasendichte für 200 und 1000 μm -Durchgangslöcher; die Versuche wurden in Wasser und in Elektrolyt C durchgeführt.

Abbildung 8.19 zeigt die gemittelte Verteilung der Blasendichte in 200 und 1000 μm -Durchgangslöchern in Wasser und Elektrolyt. Auch hier ist eine hohe Blasenpopulation an den Locheingängen zu erkennen. In beiden Flüssigkeiten befindet sich die höchste Blasendichte innerhalb der Durchgangslöcher in der Lochmitte. Jedoch erscheinen die Kavitationsblasen über die gesamte Länge der Löcher im Elektrolyten gleichmäßiger verteilt zu sein. Wie zuvor schon diskutiert wurde, ist eine praktisch immer oszillierende Blase im mittleren Teil des mit Wasser gefüllten 200 μm -Durchgangslochs sichtbar (vergleiche mit Abbildung 8.14). Dies spiegelt sich in der hohen Blasendichte in der Mitte des Lochs wider (Abbildung 8.19). Im Gegensatz dazu sind in der Abbildung 8.17a entlang der gesamten Lochlänge Kavitationsblasen (in Elektrolyt) zu erkennen, was zu einer gleichmäßigeren Blasendichte im Durchgangsloch führt (Abbildung 8.19). Die im vorigen Abschnitt erwähnte Symmetrie tritt auch hier wieder auf. Das bedeutet, dass die am Lochboden gespiegelte gemittelte Blasendichte der Sacklöcher grob mit der Blasendichte in den Durchgangslöchern korreliert werden kann.

8.3.4 Einfluss der Ultraschalleistung auf die Blasendichte

Die vorangegangenen Versuche wurden bei einer konstanten effektiven Ultraschalleistung von 31,5 W durchgeführt. Nun wird der Einfluss der Ultraschalleistung auf die räumliche Verteilung der Blasendichte in den Sack- und Durchgangslöchern diskutiert. Dazu werden in Abbildung 8.20 ausgewählte Bilder der Blasendichteverteilung in Löchern bei unterschiedlicher effektiver Ultraschalleistung gezeigt. Die Versuche wurden in Wasser mit dem 1 mm-Sackloch (Abbildung 8.20a) durchgeführt. Die räumliche Blasendichteverteilung in den mit Elektrolyten C gefüllten 150 μm -Sackloch und den 200 und 1000 μm -Durchgangslöchern sind in Abbildung 8.20b-d dargestellt. Wie zu sehen ist, wird die Verteilung der Blasendichte an und in den Löchern durch die Variation der Ultraschalleistung stark beeinflusst. In den Sacklöchern (Abbildung 8.20a, c) führt eine Verringerung der effektiven Ultraschalleistung dazu, dass sich das Maximum der Blasendichte vom Eingang der Sacklöcher zum Lochboden verschiebt. Dieser Effekt konnte in allen Sacklöchern in Wasser und im Elektrolyten beobachtet werden. Im Elektrolyten war der Effekt stärker ausgeprägt als in Wasser, da die höchste Blasendichte in Wasser auch bei hoher Ultraschalleistung am Lochboden vorhanden war. Der Einfluss der Ult-

raschalleistung ist besonders im mit Wasser gefüllten 1 mm-Sackloch (Abbildung 8.20a) ausgeprägt. Durch die Verringerung der Leistung von 31,5 W auf 16,7 W verschiebt sich das Maximum der Blasendichte vom Eingang des Sacklochs zur Lochmitte. Bei 3,3 W konnten Kavitationsblasen nur am Lochboden detektiert werden. Die Abbildung 8.20c vom 150 μm -Sackloch (gefüllt mit Elektrolyt) bestätigen diese Resultate. Bei einer niedrigen Ultraschalleistung sind auch hier Kavitationsblasen nur noch am Lochboden erkennbar.

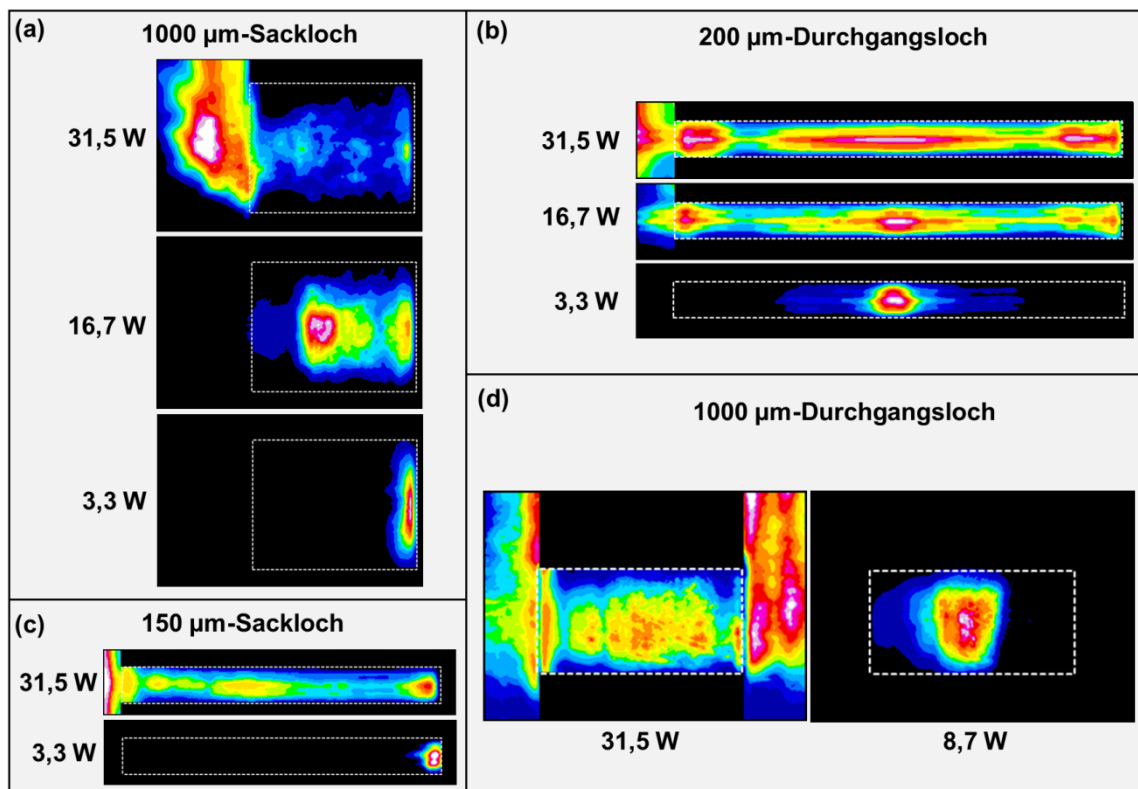


Abbildung 8.20: Einfluss der Ultraschalleistung auf die räumliche Blasendichteverteilung in Sacklöchern (Durchmesser: (a) 1000 μm und (c) 150 μm) und Durchgangslöchern (Durchmesser: (b) 200 μm und (d) 1000 μm); die Versuche wurden in Wasser (a) und in Elektrolyt C (b-d) durchgeführt.

Bei den Durchgangslöchern führt eine Verringerung der Ultraschalleistung zu einer Verschiebung der Kavitationsblasenpopulation von den Locheingängen zur Mitte der Durchgangslöcher. Im mit Elektrolyt gefüllten 200 μm -Durchgangsloch (Abbildung 8.20b) ist bei 31,5 W und 16,7 W an beiden Locheingängen und in der Lochmitte eine hohe Blasendichte erkennbar. Eine Reduzierung der Ultraschalleistung auf 3,3 W führt

zur Abwesenheit von Kavitationsblasen an beiden Locheingängen. Hier oszilliert eine einzelne Blase in der Mitte des Durchgangslochs, was man wahrscheinlich auf den Druckgradienten im Loch zurückführen kann (vergleiche mit der Diskussion im Abschnitt 8.3.2). Die Blase ist umgeben von mehreren kleinen Kavitationsblasen, wie es bei Wasser und einer Leistung von 31,5 W der Fall war (vergleiche mit Abbildung 8.14). Der Einfluss der Ultraschalleistung auf die Blasendichtenverteilung im 1 mm-Durchgangsloch (gefüllt mit Elektrolyt) ist in Abbildung 8.20d dargestellt. Bei 8,7 W befindet sich die höchste Blasendichte in der Lochmitte. Auch hier konnten keine Kavitationsblasen an den Locheingängen erkannt werden.

Im Allgemeinen kann festgestellt werden, dass die Abnahme der Ultraschalleistung die Kavitationsblasen zum Boden der Sacklöcher verschiebt. Die Abschirmung der Schallwelle in den Löchern durch Kavitationsblasen („shielding effect“) könnte eine Ursache dafür sein. Bei hoher Ultraschalleistung könnte die hohe Anzahl von Kavitationsblasen an dem Locheingang die Schallwelle reflektieren, so dass der Schalldruck in den Sacklöchern sinkt, was zu weniger Kavitationsblasen in den Löchern führt (vergleiche mit [132] und [179]). Eine zusätzliche Ursache könnte der sonokapillare Effekt sein [173, 180-182]. Dabei führt der Kollaps der Kavitationsblasen an den Locheingängen zu einer Erhöhung des statischen Drucks in den Sacklöchern, wodurch die Kavitationsschwelle erhöht und die Blasenanzahl in den Löchern verringert wird. Die gezeigten Resultate demonstrieren, dass die räumliche Verteilung von Kavitationsblasen in und an den Sack- und Durchgangslochern durch das Variieren der Ultraschalleistung verschoben werden kann. Die Kontrolle der Kavitationsblasenverteilung findet jedoch kontraintuitiv statt: Wird die Ultraschalleistung erhöht, dann kommt es zu einer stärkeren Blasenaktivität an den Lochöffnungen, aber die Blasendichte in den Löchern wird verringert.

8.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die Versuche haben gezeigt, dass Mikrolöcher die Kavitationsaktivität an der Substratoberfläche erhöhen, wobei die Anordnung der Löcher die Kavitationsaktivität beeinflusst. Sie kann gesteigert werden, indem die Mikrolöcher einen möglichst kleinen Ab-

stand zueinander haben. Bei der ultraschallunterstützten Behandlung von Leiterplatten ist daher eine gleichmäßige Kavitationsaktivität auf der Oberfläche schwer zu realisieren, da die Löcher je nach dem Leiterplattendesign meistens ungleichmäßig angeordnet sind. In allen beobachteten BMVs und THs wurden im Schallfeld (38,5 kHz, 31,5 W) oszillierende Gasblasen bzw. Kavitationsblasen beobachtet. Es konnte mit Hilfe von 10 µm-Partikeln ein direkter Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Kavitationsblasen und einer turbulenten Mikroströmung im 1 mm-TH nachgewiesen werden. Die erhöhte Strömung in den Löchern hätte einen großen Effekt auf die elektrolytische Abscheidung von Kupfer in den BMVs und THs, wie es schon im Kapitel 7 diskutiert wurde.

Die Verwendung von transparenten Acrylglasplatten mit gebohrten Sack- und Durchgangslöchern ist eine einfache und effektive Methode die Verteilung und Dynamik der Kavitationsblasen im Lochquerschnitt zu beobachten und bietet noch sehr viel Potential für weitere Untersuchungen. Es konnte die Benetzung der Löcher mittels Ultraschall mit der Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommen werden und das Entfernen der eingeschlossenen Luftblasen detailliert beobachtet werden. Die Blasen konnten effektiv innerhalb von 1 s aus den Löchern entfernt werden. Die treibenden Kräfte, welche die Luftblase aus dem Loch bewegen, sind hierbei die Oberflächenoszillationen und Kapillarwellen, die zur inneren Zerstäubung führen. Ferner unterstützen die primäre Bjerknes-Kraft und ultraschallinduzierte Strömungen die Benetzung, indem die teilweise aus dem Loch ragende Luftblase bewegt wird. Das Verwenden von Ultraschall wäre nicht nur eine schnelle und effektive Methode zur Benetzung von Leiterplatten beim Beschichtungsprozess, sondern auch bei der Vorbehandlung und Reinigung. Somit könnte eine gleichmäßige Behandlung der Oberfläche und der Löcher gewährleistet werden.

Es konnte gezeigt werden, dass der Lochdurchmesser und die Art der Flüssigkeit einen Einfluss auf die Blasendynamik haben. Die maximale Größe der Kavitationsblasen steigt besonders im Elektrolyten C mit zunehmendem Lochdurchmesser an. Ferner konnten mehr Kavitationsblasen und eine gleichmäßigere Verteilung der Blasendichte innerhalb der Löcher im Elektrolyten C als in Wasser beobachtet werden. Die Kavitationsblasen können bei ihrer höchsten Ausdehnung bis zu 20 % der Flüssigkeit aus den Löchern ver-

drängen. Somit können die Kavitationsblasen als Mikromixer und -pumpen fungieren und die Flüssigkeit in den Löchern kann schnell durchmischt und ausgetauscht werden. Diese Erkenntnisse könnten neue Möglichkeiten bei mikrofluidischen Systemen und „Lab-on-the-Chip“-Anwendungen erschließen. Jedoch gibt es hier noch großen Forschungsbedarf, insbesondere sollte das Strömungsverhalten in den Löchern, die aus dem Blasenkollaps resultieren, detailliert untersucht werden.

Zusätzlich wurde in dieser Arbeit die Verteilung der Kavitationsblasen in und an den Löchern hinsichtlich der angewandten Ultraschalleistung diskutiert. Eine Verringerung der Ultraschalleistung führt zu einer Verschiebung der Kavitationsblasen zum Boden der Sacklöcher oder zur Lochmitte bei Durchgangslöchern. Ein möglicher Grund könnte die Abschirmung der Schallwelle bei hoher Ultraschalleistung sein, aufgrund der vielen Kavitationsblasen an den Lochöffnungen. Obwohl die Ergebnisse für das untersuchte System spezifisch sind, zeigt es jedoch die Möglichkeit auf, die Verteilung von Kavitationsblasen in komplexen Strukturen zu steuern. Damit könnte die Behandlung, Reinigung und Modifizierung von Oberflächen verbessert werden. Für die elektrolytische Kupferabscheidung in Mikrolöchern könnten so gezielt Kavitationsblasen in BMVs und THs erzeugt werden und dadurch der Massentransport von Kupfer(II)-Ionen und die elektrolytische Kupferabscheidung in den BMVs und THs beschleunigt werden. Dafür müsste jedoch ein neuer Kupferelektrolyt ohne strömungsabhängige Inhibierung entwickelt werden.

9 Zusammenfassung und Ausblick

In den ersten beiden experimentellen Kapiteln dieser Arbeit wurden die Ultraschalleistung verschiedener Ultraschallsysteme quantifiziert und die Kavitationsaktivität in den Reaktoren und an den Substraten mittels SL/SCL visualisiert. Um die Ultraschallreaktoren bei der Verwendung unterschiedlicher Wellengeneratoren bzw. Verstärker miteinander vergleichen zu können, scheint die Kalorimetrie die geeignete Methode zu sein. Im Gegensatz zur Schalldruckmessung ist die Kalorimetrie ortsunabhängig (bei gleichmäßiger Durchmischung). Das ist notwendig, weil das Ultraschallfeld in den Reaktoren und im Ultraschallbad bei allen verwendeten Frequenzen nicht homogen ist. Für die stromlose Kupferabscheidung war es erforderlich, die Transduceroberfläche mit einer Schutzplatte aus Quarzglas vor direktem Kontakt mit dem Kupferelektrolyten zu schützen. Die kalorimetrischen Untersuchungen zeigten dabei eine frequenzabhängige Transmission der Ultraschallwelle durch die Schutzplatte, wobei eine ausreichende effektive Ultraschalleistung von mindestens 6 W im Reaktor erreicht werden konnte. Die Ultraschalleistung im Ultraschallbad konnte durch unzureichende thermische Isolierung nicht kalorimetrisch bestimmt werden. Dafür wurde der Schalldruck im Ultraschallbad mit einem Hydrophon abgerastert, um eine optimale Position für das Substrat zu ermitteln. In den beiden Reaktoren für die stromlose und elektrolytische Kupferabscheidung wurde die Kavitationsaktivität mittels SL und SCL visualisiert. Es konnte mittels SL/SCL detailliert gezeigt werden, wie sich die Kavitationsaktivität an einer festen Oberfläche in einer wässrigen Lösung verhält. Für die stromlose Kupferabscheidung konnten der Abstand und der Winkel des ABS-Substrates zur Transducer-Oberfläche optimiert werden, so

dass eine relativ gleichmäßige Kavitationsverteilung an einer Seite des Substrats gewährleistet ist. Die durchgeführten 2D Simulationen des Schalldrucks für den Reaktor bestätigen die Ergebnisse und zeigten, dass die vereinfachte FEM-Simulation des Schallfeldes die Kavitationsaktivität im Reaktor gut widerspiegelt. Im Reaktor für die elektrolytische Kupferabscheidung konnte eine gleichmäßige Verteilung der Kavitationsaktivität auf beiden Seiten des Substrates durch das Einblasen von Gas zwischen dem Transducer und dem Substrat erreicht werden. Die Schallwelle wird hier an der Flüssig/Gas-Phasengrenze reflektiert, was durch die Auftriebsbewegung der Gasblasen zu einer homogenen Verteilung des Schalldrucks im zeitlichen Mittel führt. Bestandteil zukünftiger Untersuchungen könnten tomographische Abbildungen der SL/SCL-Emission von verschiedenen Beobachtungswinkeln und 3D Simulationen des Schallfeldes in den Reaktoren sein.

In den beiden nächsten Kapiteln wurde der Einfluss von Ultraschall auf die Kupferabscheidung untersucht. Bei der stromlosen Kupferabscheidung konnte ein substratabhängiger Einfluss von Ultraschall auf die Abscheidegeschwindigkeit während der ersten 5 min beobachtet werden. Bei FR-4 wird die Kupferabscheidung mit Ultraschall beschleunigt, bei ABS bleibt sie unverändert und bei Polyimid verringert sie sich. Hier spielen anscheinend die Rauigkeit, die spezifische Oberfläche und die Oberflächenenergie eine entscheidende Rolle. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenmorphologie und das Kristallgefüge mit Ultraschall verändert werden kann. Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit wird ersichtlich, dass die in der Kupferschicht auftretenden Defekte größtenteils durch Wasserstoffblasen, die bei der autokatalytischen Reaktion entstehen, verursacht werden. Diese blockieren den Transport von Kupfer(II)-Ionen und des Reduktionsmittels zur Substratoberfläche, wodurch kleine Löcher in der Kupferschicht entstehen. Mithilfe hochfrequenten Ultraschalls (580, 860, 1142 kHz) lässt sich der Großteil der anhaftenden Wasserstoffblasen entfernen, wodurch auch die Anzahl der Löcher deutlich verringert werden konnte. Hier zeigte der gepulste Ultraschallbetrieb stets eine Verringerung der Lochanzahl in der Kupferschicht. Die Wasserstoffblasen werden während des Ultraschallpulses durch die primäre Bjerknes-Kraft zu den Druckknotenpunkten der stehenden Welle bewegt bzw. sie ziehen sich gegenseitig durch sekundäre Bjerknes-Kräfte an und vereinigen sich. Während der Pulspause steigen

die Blasen zur Badoberfläche auf. Es ist jedoch schwierig, größere Wasserstoffblasen ($R > 50 \mu\text{m}$) mit hochfrequentem Ultraschall von der Substratoberfläche zu entfernen. Diese können allerdings mit einem einzelnen niederfrequenten 10 ms-Ultraschallpuls (38,5 kHz) bei niedriger Leistung (0,8 W) effektiv entfernt werden. Hierbei werden Oberflächenschwingungen höherer Ordnung angeregt, die zum Ablösen der Wasserstoffblasen von der Substratoberfläche führen. Die Verwendung von kurzen Ultraschallpulsen ist eine aussichtsreiche Methode die Bildung der Löcher durch Ultraschalleinwirkung auf die entstehenden Gasblasen zu minimieren, gleichzeitig aber auch durch die niedrige Ultraschalleistung zusätzliche Kavitationserosion zu vermeiden. Es müssen zukünftig noch Abscheidungsversuche mit niederfrequentem Ultraschall durchgeführt werden, um diesen Effekt zu validieren. Das Entfernen von Gasblasen von festen Oberflächen mittels Ultraschall hat auch Potential für andere Anwendungen, wie zum Beispiel bei der Elektrolyse von Wasser. Durch das Entfernen der Wasserstoff- und Sauerstoffblasen von den Elektroden, könnte ein höherer Umsatz erreicht werden.

Bei der elektrolytischen Kupferabscheidung konnte die Grenzstromdichte und die kathodische Stromausbeute im Ultraschallfeld deutlich erhöht werden. So ist es möglich, eine 15,1 μm dicke Kupferschicht im Elektrolyt B 8-mal schneller (in 8,5 min) mit einer Kombination aus Ultraschall (38,5 kHz, 31,5 W) und starker Lufteinblasung abzuscheiden. Durch die Lufteinblasung erhält man eine gleichmäßige Kupferschicht (Vermeidung der stehenden Welle) und verhindert Kavitationserosionen (moderater Blasenkolaps). Außerdem sind die abgeschiedenen Kupferschichten porenfrei und weisen eine höhere Härte und eine geringere Rauigkeit auf. Für die Galvanikindustrie würde durch die schnellere Kupferabscheidung der Prozess effektiver und kostengünstiger werden. In weiteren Studien müsste das Verfahren von dem Labormaßstab auf gängige Galvanisierungsanlagen übertragen werden. Hierbei müsste die Abschirmung der Schallwelle durch die Lufteinblasung detailliert untersucht werden.

Mit Ultraschall (38,5 kHz) konnte das Füllen oder gleichmäßige Beschichten von THs und BMVs nicht verbessert werden. Die verwendeten Elektrolyte sind auf die Strömungsverhältnisse der schalllosen Prozesse hin optimiert und zeigen ohne Beschallung gute Ergebnisse. In zukünftigen Versuchen könnte ein neues Konzept verwendet werden:

Anstatt die Reaktion an der Substratoberfläche durch Elektrolytzusätze zu verlangsamen, könnte die Abscheidung in den Löchern mit Ultraschall beschleunigt werden. Das könnte durch eine gezielte Erzeugung von Kavitationsblasen in den Mikrolöchern und die daraus resultierende Strömung erreicht werden. Dafür müsste ein Kupferelektrolyt entwickelt werden, der auf diese Strömungsverhältnisse hin optimiert ist. Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera von Mikrolöchern in Acrylglas haben gezeigt, dass die Verteilung der Kavitationsblasen in Sack- und Durchgangslöchern durch das Variieren der Ultraschalleistung verändert werden kann. Bei hoher Leistung befindet sich die höchste Kavitationsaktivität an den Locheingängen und bei niedriger Leistung am Boden der Sacklöcher bzw. in der Mitte der Durchgangslöcher. Das ermöglicht, Kavitationsblasen gezielt in Mikrolöchern zu erzeugen bzw. ihre Position darin zu steuern. Mittels Tracer-Partikeln konnte im Experiment eine Korrelation von Kavitationsaktivität und turbulenter Mikroströmung im 1 mm-TH nachgewiesen werden. Damit wären die Voraussetzungen geschaffen, durch eine Erhöhung der Strömung in den Mikrolöchern die Nernstsche Diffusionsschicht zu verringern und somit die Kupferabscheidung dort zu beschleunigen. Das Kontrollieren der Kavitationsblasenverteilung in Mikrolöchern durch die Ultraschalleistung bietet die Möglichkeit, die gleichmäßige Behandlung und Reinigung von Oberflächen mit anspruchsvoller Geometrie zu verbessern.

Des Weiteren wurden die Blasendynamik und der Benetzungsprozess in Mikrolöchern untersucht. Es wurde beobachtet, dass die Art des flüssigen Mediums und der Lochdurchmesser die Anzahl, Größe und Dynamik der Kavitationsblasen beeinflussen. Die Versuche zeigten auch, dass bis zu 1/5 der Flüssigkeit im Loch während der Expansion der Kavitationsblasen verdrängt werden kann. Dadurch könnten die Kavitationsblasen als Mikropumpen/-mixer agieren und den Austausch und die Durchmischung der Flüssigkeit in den Löchern erhöhen. Die detaillierte Untersuchung der Strömungsverhältnisse könnte Bestandteil künftiger Untersuchungen sein. Dafür würden Elektroden in den Löchern integriert, die durch elektrochemische Messungen die Strömungsgeschwindigkeit erfassen könnten (vergleiche mit [183-185]). Der Benetzungsprozess der Mikrolöcher in Acrylglas im Ultraschallfeld (38,5 kHz) konnte mit der Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommen und das Entfernen der in den Löchern eingeschlossenen Gasblasen detailliert betrachtet werden. Hierbei sind die Oberflächenoszillationen und Kapil-

larwellen, die zur inneren Zerstäubung führen, treibende Kräfte, welche die Blasen aus den Löchern bewegen. Die Gasblasen konnten mit Ultraschall innerhalb von 1 s aus den Löchern entfernt werden, womit die Ultraschallanwendung eine schnelle und effektive Methode zur Benetzung von Leiterplatten wäre.

Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit folgendes gezeigt werden:

- Die SL/SCL ist eine vielversprechende Methode zur Visualisierung und Optimierung der Kavitationsaktivität am festen Substrat.
- Die Defekte in der stromlosen abgeschiedenen Kupferschicht konnten durch das effektive Entfernen von Wasserstoffblasen im Ultraschallfeld von der Substratoberfläche verringert werden.
- Die elektrolytische Kupferabscheidung kann mit Ultraschall bei höherer Stromdichte und somit schneller durchgeführt werden. Dabei konnte durch Einblasen von Gas eine gleichmäßige Beschichtung ohne Kavitationserosion erreicht werden.
- Die Ultraschalleistung beeinflusst die Verteilung der Kavitationsblasen in Durchgangs- und Sacklöchern.
- Die Blasendynamik in Durchgangs- und Sacklöchern wurde detailliert diskutiert.
- Die Kavitationsblasen können als Mikromixer bzw. -pumpen fungieren und somit den Massentransport in den Löchern beschleunigen.
- Mit Ultraschall können die Mikrolöcher innerhalb von 1 s benetzt werden, wobei Oberflächenoszillationen und Kapillarwellen die Blasen aus den Löchern bewegen.

Die vorliegende Arbeit soll dazu einladen, bei der Untersuchung von sonochemischen Reaktionen, insbesondere an einem festen Substrat, die vorgestellten Methoden zur Ermittlung der Schallfeld- und Kavitationsverteilung und auch die Visualisierung der Blasendynamik zu verwenden, um ein umfassendes Verständnis zu erlangen. Mit den daraus gewonnenen Erkenntnissen können die ultraschallunterstützten Reaktionen verbessert und effektiver gestaltet werden.

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbole

Variable	Bedeutung	Einheit
A	Fläche	m^2
A_p	projizierte Kontaktfläche des Prüfkörpers	m^2
b	Dämpfungskonstante	m^{-1}
c	Schallgeschwindigkeit	m s^{-1}
c	Stoffmengenkonzentration	mol l^{-1}
c_p	spezifische Wärmekapazität	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
CE	kathodische Stromausbeute	-
d	Schichtdicke	m
D	Diffusionskonstante	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d_h	horizontale Blasenexpansion	m
d_v	vertikale Blasenexpansion	m
E_0	Ruhepotential	V
E^0	Standardpotential	V
f	Frequenz	Hz
f_a	Anregungsfrequenz	Hz

f_{res}	Resonanzfrequenz	Hz
F	Faraday-Konstante	$8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
F_A	Auftriebskraft	N
F_{BI}	primäre Bjerknes-Kraft	N
F_{max}	maximale Prüfkraft	N
g	Erdbeschleunigung	$9,81 \text{ m s}^{-2}$
H_{IT}	Eindringhärte	N m^{-2}
I	Stromstärke	A
I_S	Schallintensität	W m^{-2}
j	Stromdichte	A m^{-2}
j_{Grenz}	Grenzstromdichte	A m^{-2}
J	Teilchenfluss	mol m^{-2}
K	Kompressionsmodul	Pa
L_r	Messlänge	m
m	Masse	kg
M	molare Masse	g mol^{-1}
n	Wertigkeit, Anzahl der übertragenen Elektronen	-
p	Druck	Pa
p_0	hydrostatischer Druck	Pa
p_a	Schalldruck	Pa
\hat{p}_a	komplexer Schalldruck	Pa
p_{ampl}	Druckamplitude	Pa
p_{∞}	Druck in der Flüssigkeit weit weg von den Blasen	Pa
P_{el}	elektrische Leistung	W
P_{US}	effektive Ultraschallleistung	W
r	Reflexionsgrad	-
R	Blasenradius	m
R_0	Ruheradius der Blase	m
R_G	Gaskonstante	$8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
R_{res}	Resonanzradius	m
R_{max}	Blasenradius bei maximaler Expansion	m
R_q	quadratische Rauheit	m

S	Salzgehalt	Gew.%,
t	Zeit	s
T	Periodendauer	s
T_C	Rayleigh Kollapsdauer	s
V_B	Blasenvolumen	m ³
V_L	Lochvolumen	m ³
x	x-Koordinate	m
y	y-Koordinate	m
z	z-Koordinate	m
Z	Impedanz	Ω
a	Aktivität	-
β	Neigungswinkel	°
δ	Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht	m
η	dynamische Viskosität	Pa s
κ	Polytropenexponent	-
λ	Wellenlänge	m
ρ	Dichte	kg m ⁻³
σ	Oberflächenspannung	N m ⁻¹
ω	Kreisfrequenz	Hz

Abkürzungen

AE	Arbeitselektrode
ASD	Amper pro Quadratdezimeter („ampere per square decimeter“)
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
BMV	Sackloch („blind micro-via“)
DMAB	Dimethylaminboran
FEM	Finite-Elemente-Methode
FIB	fokussierten Ionenstrahl („focused ion beam“)
FR-4	„flame retardant class 4“

GE	Gegenelektrode
MBSL	Vielblasen-Sono-Lumineszenz („multi-bubble sonoluminescence“)
PEG	Polyethylenglycol
PI	Polyimid
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SBSL	Einzelblasen- Sono-Lumineszenz („single-bubble sonoluminescence“)
SCL	Sono-Chemolumineszenz
SL	Sono-Lumineszenz
TH	Durchgangsloch („through hole“)

Literaturverzeichnis

- [1] F. MARTINEZ, A. DAVIDSON, J. ANDERSON, S. NAKAI, I. DESAI und A. RADCLIFFE: *Effects of Ultrasonic Homogenization of Human Milk on Lipolysis, IgA, IgG, Lactoferrin and Bacterial Content*. Nutr. Res. **12**(4-5), 561-568, 1992.
- [2] T. S. H. LEONG, T. J. WOOSTER, S. E. KENTISH und M. ASHOKKUMAR: *Minimising Oil Droplet Size using Ultrasonic Emulsification*. Ultrason. Sonochem. **16**(6), 721-727, 2009.
- [3] A. J. COBLEY, T. J. MASON, M. ALARJAH, R. ASHAYER und S. H. MANNAN: *The Effect of Ultrasound on the Gold Plating of Silica Nanoparticles for Use in Composite Solders*. Ultrason. Sonochem. **18**, 37-41, 2011.
- [4] G. CRAVOTTO, L. BOFFA, S. MANTEGNA, P. PEREGO, M. AVOGADRO und P. CINTAS: *Improved Extraction of Vegetable Oils under High-Intensity Ultrasound and/or Microwaves*. Ultrason. Sonochem. **15**(5), 898-902, 2008.
- [5] E. V. SKORB, D. G. SHCHUKIN, H. MÖHWALD und D. V. ANDREEVA: *Ultrasound-Driven Design of Metal Surface Nanofoams*. Nanoscale **2**(5), 722-727, 2010.
- [6] C. R. HILL und G. R. TER HAAR: *High Intensity Focused Ultrasound—Potential for Cancer Treatment*. Br. J. Radiol. **68**(816), 1296-1303, 1995.
- [7] K. S. SUSLICK: *Sonochemistry*. Science **247**, 1439-1445, 1990.
- [8] D. CHEN, S. K. SHARMA und A. MUDHOO: *Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability*. CRC Press, Boca Raton, London, New York, 2011.
- [9] B. G. POLLET, O. J. CURNICK, T. J. MASON, V. S. BERNAL, P. R. BIRKIN, J. Y. HIHN, F. TOUYERAS, M. L. DOCHE und C. COSTA: *Power Ultrasound in Electrochemistry: From Versatile Laboratory Tool to Engineering Solution*. John Wiley & Sons, Chichester, 2012.
- [10] M. MÖSER: *Technische Akustik*. Springer, Berlin, 2012.
- [11] H. GOBRECHT, J. H. GOBRECHT und K. H. GOBRECHT: *Bergmann-Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band I: Mechanik, Akustik, Wärme*. Walter de Gruyter, Berlin, 1990.

- [12] T. G. LEIGHTON: *The Acoustic Bubble*. Academic Press, San Diego, 1994.
- [13] E. A. NEPPIRAS: *Acoustic Cavitation*. Phys. Rep. **61**, 159-251, 1980.
- [14] D. KREFTING, R. METTIN, U. PARLITZ und W. LAUTERBORN: *Akustische und räumliche Strukturbildung in Ultraschall-Kavitationsfeldern*. In: Fortschritte der Akustik, DAGA 2003, Oldenburg, 832-833, 2003.
- [15] W. LAUTERBORN und T. KURZ: *Physics of Bubble Oscillations*. Rep. Prog. Phys. **73**, 106501, 2010.
- [16] M. MINNAERT: *On Musical Air-Bubbles and the Sounds of Running Water*. Lond.Edinb.Dubl.Phil.Mag. **16**(104), 235-248, 1933.
- [17] T. G. LEIGHTON, A. J. WALTON und M. J. W. PICKWORTH: *Primary Bjerknes Forces*. EJPh **11**(1), 47, 1990.
- [18] R. METTIN: *From a Single Bubble to Bubble Structures in Acoustic Cavitation*. in: T. Kurz, U. Parlitz, U. Kaatz (Eds.) *Oscillations, waves and interactions*, Universitätsverlag Göttingen, Göttingen, 2007, pp. 171-198.
- [19] J. COLLIS, R. MANASSEH, P. LIOVIC, P. THO, A. OOI, K. PETKOVIC-DURAN und Y. ZHU: *Cavitation Microstreaming and Stress Fields Created by Microbubbles*. Ultrasonics **50**(2), 273-279, 2010.
- [20] A. PHILIPP und W. LAUTERBORN: *Cavitation Erosion by Single Laser-Produced Bubbles*. J. Fluid Mech. **361**, 75-116, 1998.
- [21] W. LAUTERBORN und H. BOLLE: *Experimental Investigations of Cavitation-Bubble Collapse in the Neighbourhood of a Solid Boundary*. J. Fluid Mech. **72**(02), 391-399, 1975.
- [22] F. REUTER und R. METTIN: *Mechanisms of Single Bubble Cleaning*. Ultrason. Sonochem. **29**, 550-562, 2016.
- [23] S.-W. OHL, E. KLASEBOER und B. C. KHOO: *Bubbles with Shock Waves and Ultrasound: a Review*. Interface Focus **5**(5), 20150019, 2015.
- [24] C. D. OHL und R. IKINK: *Shock-Wave-Induced Jetting of Micron-Size Bubbles*. Phys. Rev. Lett. **90**(21), 214502, 2003.
- [25] J. Y. HIHN, D. BEREZIAT, M. L. DOCHE, P. CHAILLET, J. P. LORIMER, T. J. MASON und B. POLLET: *Double-Structured Ultrasonic High Frequency Reactor Using an Optimised Slant Bottom*. Ultrason. Sonochem. **7**, 201-205, 2000.
- [26] K. S. SUSLICK: *Ultrasound: Its Chemical, Physical, and Biological Effects*. VCH Publishers, New York, 1988.
- [27] T. J. MASON und J. P. LORIMER: *Applied Sonochemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [28] M. BUSSEMAKER: *Parametric influences of Ultrasound in Homogeneous and Heterogeneous Mixtures for Biofuel and Biorefinery Applications*. Dissertation, The University of Western Australia, 2013.

- [29] C. PETRIER, A. JEUNET, J. L. LUCHE und G. REVERDY: *Unexpected Frequency Effects on the Rate of Oxidative Processes Induced by Ultrasound*. J. Am. Chem. Soc. **114**(8), 3148-3150, 1992.
- [30] Y. G. ADEWUYI: *Sonochemistry in Environmental Remediation. I. Combinative and Hybrid Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water*. Environ. Sci. Technol. **39**(10), 3409-3420, 2005.
- [31] M. R. HOFFMANN, I. HUA und R. HÖCHEMER: *Application of Ultrasonic Irradiation for the Degradation of Chemical Contaminants in Water*. Ultrason. Sonochem. **3**(3), S163-S172, 1996.
- [32] P. KRUS, M. O'NEILL und D. ROBERTSON: *Ultrasonic Initiation of Polymerization*. Ultrasonics **28**(5), 304-309, 1990.
- [33] K. S. SUSLICK und G. J. PRICE: *Applications of Ultrasound to Materials Chemistry*. Annu. Rev. Mater. Sci. **29**, 295-326, 1999.
- [34] M. MARINESCO und J. J. TRILLAT: *Action des Ultrasons sur les Plaques Photographiques*. C. R. Acad. Sci. Paris **169**, 858-860, 1933.
- [35] H. FRENZEL und H. SCHULTES: *Lumineszenz im ultraschallbeschiedenen Wasser*. Z. Phys. Chem. B **27**, 421-424, 1934.
- [36] M. ASHOKKUMAR, J. LEE, Y. IIDA, K. YASUI, T. KOZUKA, T. TUZUUTI und A. TOWATA: *Spatial Distribution of Acoustic Cavitation Bubbles at Different Ultrasound Frequencies*. ChemPhysChem **11**, 1680-1684, 2010.
- [37] D. F. GAITAN, L. A. CRUM, C. C. CHURCH und R. A. ROY: *Sonoluminescence and Bubble Dynamics for a Single, Stable, Cavitation Bubble*. J. Acoust. Soc. Am. **91**(6), 3166-3183, 1992.
- [38] B. GOMPF, R. GÜNTHER, G. NICK, R. PECHA und W. EISENMENGER: *Resolving Sonoluminescence Pulse Width With Time-Correlated Single Photon Counting*. Phys. Rev. Lett. **79**(7), 1405-1408, 1997.
- [39] K. S. SUSLICK und D. J. FLANNIGAN: *Inside a Collapsing Bubble: Sonoluminescence and the Conditions during Cavitation*. Annu. Rev. Phys. Chem. **59**, 659-683, 2008.
- [40] T. J. MATULA: *Inertial Cavitation and Single-Bubble Sonoluminescence*. Phil. Trans. R. Soc. A **357**(1751), 225-249, 1999.
- [41] L. A. CRUM und R. A. ROY: *Sonoluminescence*. Phys. Today **47**(9), 22-30, 1994.
- [42] B. P. BARBER, R. A. HILLER, R. LÖFSTEDT, S. J. PUTTERMAN und K. R. WENINGER: *Defining the Unknowns of Sonoluminescence*. Phys. Rep. **281**(2), 65-143, 1997.
- [43] S. HILGENFELDT, S. GROSSMANN und D. LOHSE: *A Simple Explanation of Light Emission in Sonoluminescence*. Nature **398**, 402-405, 1999.
- [44] D. J. FLANNIGAN und K. S. SUSLICK: *Plasma Formation and Temperature Measurement during Single-Bubble Cavitation*. Nature **434**, 52-55, 2005.

- [45] K. YASUI: *Alternative Model of Single-Bubble Sonoluminescence*. PhRvE **56**(6), 6750, 1997.
- [46] D. J. FLANNIGAN und K. S. SUSLICK: *Inertially Confined Plasma in an Imploding Bubble*. NatPh **6**(8), 598-601, 2010.
- [47] K. YASUI, T. TUZIUTI, M. SIVAKUMAR und Y. IIDA: *Sonoluminescence*. ApSRv **39**, 399-436, 2004.
- [48] B. P. BARBER, R. HILLER, K. ARISAKA, H. FETTERMAN und S. PUTTERMAN: *Resolving the Picosecond Characteristics of Synchronous Sonoluminescence*. J. Acoust. Soc. Am. **91**(5), 3061-3063, 1992.
- [49] D. HAMMER und L. FROMMHOLD: *Spectra of Sonoluminescent Rare-Gas Bubbles*. Phys. Rev. Lett. **85**(6), 1326, 2000.
- [50] J. B. YOUNG, T. SCHMIEDEL und W. KANG: *Sonoluminescence in High Magnetic Fields*. Phys. Rev. Lett. **77**(23), 4816, 1996.
- [51] Y. T. DIDENKO, W. B. MCNAMARA und K. S. SUSLICK: *Molecular Emission From Single-Bubble Sonoluminescence*. Nature **407**, 877-879, 2000.
- [52] R. HILLER, S. J. PUTTERMAN und B. P. BARBER: *Spectrum of Synchronous Picosecond Sonoluminescence*. Phys. Rev. Lett. **69**, 1182-1184, 1992.
- [53] T. J. MATULA, R. A. ROY, P. D. MOURAD, W. B. MCNAMARA III und K. S. SUSLICK: *Comparison of Multibubble and Single-Bubble Sonoluminescence Spectra*. Phys. Rev. Lett. **75**(13), 2602, 1995.
- [54] K. J. TAYLOR und P. D. JARMAN: *The Spectra of Sonoluminescence*. Aust. J. Phys. **23**, 319, 1970.
- [55] C. CAIRÓS, J. SCHNEIDER, R. PFLIEGER und R. METTIN: *Effects of Argon Sparging Rate, Ultrasonic Power, and Frequency on Multibubble Sonoluminescence Spectra and Bubble Dynamics in NaCl Aqueous Solutions*. Ultrason. Sonochem. **21**, 2044-2051, 2014.
- [56] A. THIEMANN, F. HOLSTEYNS, C. CAIRÓS und R. METTIN: *Sonoluminescence and Dynamics of Cavitation Bubble Populations in Sulfuric Acid*. Ultrason. Sonochem., 2016.
- [57] T. NOWAK und R. METTIN: *Unsteady Translation and Repetitive Jetting of Acoustic Cavitation Bubbles*. PhRvE **90**(3), 033016, 2014.
- [58] D. LOHSE: *Sonoluminescence - Cavitation Hots Up*. Nature **434**, 33-34, 2005.
- [59] H. N. MCMURRAY und B. P. WILSON: *Mechanistic and Spatial Study of Ultrasonically Induced Luminol Chemiluminescence*. J. Phys. Chem. A **103**, 3955-3962, 1999.
- [60] L. ERDEY, I. BUZAS und K. VIGH: *Luminol as a Fluorescent Acid-Aase Indicator*. Talanta **13**(3), 463-469, 1966.
- [61] S. SAKURA: *Electrochemiluminescence of Hydrogen Peroxide-Luminol at a Carbon Electrode*. Anal. Chim. Acta **262**(1), 49-57, 1992.

- [62] A. THIEMANN: *Charakterisierung von Kavitationsblasenpopulationen*. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 2011.
- [63] M. P. BRENNER, S. HILGENFELDT und D. LOHSE: *Single-Bubble Sonoluminescence*. *Rev. Mod. Phys.* **74**, 425-484, 2002.
- [64] V. S. SUTKAR und P. R. GOGATE: *Design Aspects of Sonochemical Reactors: Techniques for Understanding Cavitation Activity Distribution and Effect of Operating Parameters*. *Chem. Eng. J.* **155**, 26-36, 2009.
- [65] K. YASUDA, T. TORII, K. YASUI, Y. IIDA, T. TUZIUTI, M. NAKAMURA und Y. ASAKURA: *Enhancement of Sonochemical Reaction of Terephthalate Ion by Superposition of Ultrasonic Fields of Various Frequencies*. *Ultrason. Sonochem.* **14**, 699-704, 2007.
- [66] L. HALLEZ, F. TOUYERAS, J. Y. HIHN und J. KLIMA: *Energetic Balance in an Ultrasonic Reactor Using Focused or Flat High Frequency Transducers*. *Ultrason. Sonochem.* **14**, 739-749, 2007.
- [67] E. GONZE, Y. GONTHIER, P. BOLDO und A. BERNIS: *Standing Waves in a High Frequency Sonoreactor: Visualization and Effects*. *Chem. Eng. Sci.* **53**, 523-532, 1998.
- [68] T. TUZIUTI, K. YASUI, Y. IIDA und M. SIVAKUMAR: *Correlation in Spatial Intensity Distribution between Volumetric Bubble Oscillations and Sonochemiluminescence in a Multibubble System*. *Res. Chem. Intermed.* **30**, 755-762, 2004.
- [69] Y. ASAKURA, T. NISHIDA, T. MATSUOKA und S. KODA: *Effects of Ultrasonic Frequency and Liquid Height on Sonochemical Efficiency of Large-Scale Sonochemical Reactors*. *Ultrason. Sonochem.* **15**, 244-250, 2008.
- [70] J. LEE, K. YASUI, T. TUZIUTI, T. KOZUKA, A. TOWATA und Y. IIDA: *Spatial Distribution Enhancement of Sonoluminescence Activity by Altering Sonication and Solution Conditions*. *J. Phys. Chem. B* **112**, 15333-15341, 2008.
- [71] D. SUNARTIO, K. YASUI, T. TUZIUTI, T. KOZUKA, Y. IIDA, M. ASHOKKUMAR und F. GRIESER: *Correlation between Na* Emission and "Chemically Active" Acoustic Cavitation Bubbles*. *ChemPhysChem* **8**, 2331-2335, 2007.
- [72] M. MICHAUD, T. LEONG, P. SWIERGON, P. JULIANO und K. KNOERZER: *Design Parameters of Stainless Steel Plates for Maximizing High Frequency Ultrasound Wave Transmission*. *Ultrason. Sonochem.* **26**, 56-63, 2015.
- [73] D. FERNANDEZ RIVAS, M. ASHOKKUMAR, T. LEONG, K. YASUI, T. TUZIUTI, S. KENTISH, D. LOHSE und H. J. G. E. GARDENIERS: *Sonoluminescence and Sonochemiluminescence from a Microreactor*. *Ultrason. Sonochem.* **19**, 1252-1259, 2012.
- [74] R. SUCHENTRUNK: *Kunststoff-Metallisierung: mit 35 Tabellen*. Leuze, Bad Saulgau, 2007.
- [75] K. G. MISHRA: *Kinetics and Mechanism of Electroless Deposition of Copper*. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 510, 1996.

- [76] M. KAUER: *Metallisierung von Polyimidfolien*. Masterarbeit, Technische Universität Berlin, 2013.
- [77] R. WEINER und J. CHRISTOPH: *Kunststoff-Galvanisierung: Handbuch für Theorie und Praxis*. Leuze, Saulgau, 1973.
- [78] W. C. WANG, E. T. KANG und K. G. NEOH: *Electroless Plating of Copper on Polyimide Films Modified by Plasma Graft Copolymerization with 4-Vinylpyridine*. Appl. Surf. Sci. **199**(1), 52-66, 2002.
- [79] M. WOJNICKI, K. PAŁAWSKI, E. RUDNIK und K. FITZNER: *Kinetics of Palladium (II) Chloride Complex Reduction in Aqueous Solutions Using Dimethylamineborane*. Hydrometallurgy **110**(1), 56-61, 2011.
- [80] J. E. A. M. VAN DEN MEERAKKER und J. W. G. DE BAKKER: *On the Mechanism of Electroless Plating. Part 3. Electroless Copper Alloys*. J. Appl. Electrochem. **20**(1), 85-90, 1990.
- [81] N. KANANI: *Galvanotechnik*. Hanser Verlag, München, 2009.
- [82] G. WEDLER: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. VCH, Weinheim, New York, 1987.
- [83] C. M. A. BRETT und A. M. O. BRETT: *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [84] H. WENDT und G. KREYSA: *Electrochemical Engineering: Science and Technology in Chemical and Other Industries*. Springer Science & Business Media, Berlin, 1999.
- [85] K. W. KOLASINSKI: *Physical Chemistry*. Wiley, Chichester, 2016.
- [86] P. W. ATKINS: *Physical Chemistry, Sixth Edition*. Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [87] W.-P. DOW, H.-S. HUANG, M.-Y. YEN und H.-C. HUANG: *Influence of Convection-Dependent Adsorption of Additives on Microvia Filling by Copper Electroplating*. J. Electrochem. Soc. **152**, C425, 2005.
- [88] W.-P. DOW, M.-Y. YEN, S.-Z. LIAO, Y.-D. CHIU und H.-C. HUANG: *Filling Mechanism in Microvia Metallization by Copper Electroplating*. Electrochim. Acta **53**(28), 8228-8237, 2008.
- [89] Z. YANG, Y. HE, Z. LI, N. LI und Z. WANG: *Adhesion Improvement of ABS Resin to Electroless Copper by H₂SO₄-MnO₂ Colloid with Ultrasound-Assisted Treatment*. J. Adhes. Sci. Technol. **25**, 1211-1221, 2011.
- [90] F. TOUYERAS, J. Y. HIHN, S. DELALANDE, R. VIENNET und M. L. DOCHE: *Ultrasound Influence on the Activation Step Before Electroless Coating*. Ultrason. Sonochem. **10**, 363-368, 2003.
- [91] C.-M. LEE, M.-H. LEE, J.-Y. HUR, H.-N. LEE und H.-K. LEE: *Ultrasound-Assisted Pd Activation Process for Electroless Silver Plating*. World Acad Sci Eng Technol. **59**, 1079-1081, 2011.

- [92] K. PRUŠINSKAS, E. NORKUS, I. STALNIONIENE und I. STANKEVIČIENE: *Application of Ultrasound for the Systems of Electroless Copper Plating: Influence of Ultrasonic Irradiation on the Plating Rate and the Surface of Coatings*. Chemija **24**, 1-8, 2013.
- [93] F. TOUYERAS, J. Y. HIHN, X. BOURGOIN, B. JACQUES, L. HALLEZ und V. BRANGER: *Effects of Ultrasonic Irradiation on the Properties of Coatings Obtained by Electroless Plating and Electro Plating*. Ultrason. Sonochem. **12**, 13-19, 2005.
- [94] F. TOUYERAS, J. Y. HIHN, M. L. DOCHE und X. ROIZARD: *Electroless Copper Coating of Epoxide Plates in an Ultrasonic Field*. Ultrason. Sonochem. **8**, 285-290, 2001.
- [95] P. KATHIRGAMANATHAN: *Ultrasound-Assisted Electroless Deposition of Copper Onto and Into Microporous Membranes for Electromagnetic Shielding*. Polymer **35**, 430-432, 1994.
- [96] A. J. COBLEY, B. ABBAS und A. HUSSAIN: *Improved Electroless Copper Coverage at Low Catalyst Concentrations and Reduced Plating Temperatures enabled by Low Frequency Ultrasound*. Int. J. Electrochem. Sci **9**, 7795-7804, 2014.
- [97] A. J. COBLEY, I. TUDELA, B. ABBAS und B. MKHLEF: *Low-Frequency 'Delay Time' Ultrasound and its Effect on Electroless Cu Metallisation of a Pd Activated Dielectric Material*. Thin Solid Films **597**, 226-230, 2015.
- [98] M. Y. ABYANEH, A. STERRITT und T. J. MASON: *Effects of Ultrasonic Irradiation on the Kinetics of Formation, Structure, and Hardness of Electroless Nickel Deposits*. J. Electrochem. Soc. **154**, D467, 2007.
- [99] K. KOBAYASHI, A. CHIBA und N. MINAMI: *Effects of Ultrasound on Both Electrolytic and Electroless Nickel Depositions*. Ultrasonics **38**, 676-681, 2000.
- [100] A. J. COBLEY und V. SAEZ: *The Use of Ultrasound to Enable Low Temperature Electroless Plating*. CIRUIT WORLD **38**, 12-15, 2012.
- [101] A. J. COBLEY, T. J. MASON und V. SAEZ: *Review of Effect of Ultrasound on Electroless Plating Processes*. Transactions of the IMF **89**, 303-309, 2011.
- [102] A. J. COBLEY, B. ABBAS, A. HUSSAIN und B. MKHLEF: *The Effect of Low-Frequency Ultrasound on Catalysed Electroless Copper Plating*. The PCB Magazine **May**, 36-42, 2014.
- [103] R. WALKER: *Ultrasound Improves Electrolytic Recovery of Metals*. Ultrason. Sonochem. **4**(1), 39-43, 1997.
- [104] A. CHIBA und W. WU: *Ultrasonic Agitation Effects on the Electrodeposition of Copper From a Cupric-EDTA Bath*. Plat. Surf. Finish. **79**(12), 62-66, 1992.
- [105] R. VASUOEVAN, R. DEVANATHAN und K. CHIDAMBARAM: *Effect of Ultrasonic Agitation during Electroplating of Nickel and Copper at Room Temperature*. Metal Finishing **October**, 23-26, 1992.
- [106] B. G. POLLET, J. Y. HIHN und T. J. MASON: *Sono-Electrodeposition (20 and 850 kHz) of Copper in Aqueous and Deep Eutectic Solvents*. Electrochim. Acta **53**, 4248-4256, 2008.

- [107] S. COLEMAN und S. ROY: *Effect of Ultrasound on Mass Transfer during Electrodeposition for Electrodes Separated by a Narrow Gap*. Chem. Eng. Sci. **113**, 35-44, 2014.
- [108] A. MANDROYAN, M. MOURAD-MAHMOUD, M. L. DOCHE und J. Y. HIHN: *Effects of Ultrasound and Temperature on Copper Electro Reduction in Deep Eutectic Solvents (DES)*. Ultrason. Sonochem. **21**, 2010-2019, 2014.
- [109] S. COLEMAN und S. ROY: *Combined Pulsing Currents and Agitation for Electrodeposition*. Transactions of the IMF **92**, 316-320, 2014.
- [110] L. MARTINS, J. I. MARTINS, A. S. ROMEIRA, M. E. V. COSTA, J. D. M. COSTA und M. BAZZAOU: *Morphology of Copper Coatings Electroplated in an Ultrasonic Field*. Mater. Sci. Forum **455-456**, 844-848, 2004.
- [111] O. SCHNEIDER, S. MATIĆ und C. ARGIRUSIS: *Application of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Technique to Copper Sonoelectrochemistry. Part 1. Sulfate-Based Electrolytes*. Electrochim. Acta **53**, 5485-5495, 2008.
- [112] B. HONG, C. H. JIANG und X. J. WANG: *Effects of Ultrasound on Morphology of Copper Electrodeposited on Titanium in Aqueous and Organic Solutions*. Materials Transactions **49**, 275-277, 2008.
- [113] A. MALLIK, A. K. S. BANKOTI und B. C. RAY: *On the Effects of Bath Composition and Ultrasound on Structure and Properties of Cu Thin Films*. Russ. J. Electrochem. **49**, 131-137, 2013.
- [114] A. MALLIK und B. C. RAY: *Morphological Study of Electrodeposited Copper Under the Influence of Ultrasound and Low Temperature*. Thin Solid Films **517**, 6612-6616, 2009.
- [115] M. E. HYDE und R. G. COMPTON: *How Ultrasound Influences the Electrodeposition of Metals*. J. Electroanal. Chem. **531**(1), 19-24, 2002.
- [116] O. SCHNEIDER, S. MARTENS und C. ARGIRUSIS: *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Technique in Sonoelectrochemistry*. ECS Transactions **25**, 69-80, 2010.
- [117] R. O. HULL: *Current Density Range Characteristics, Their Determination and Application*. Proc. Amer. Electroplaters Society **27**, 52-60, 1939.
- [118] J. B. CALDERÓN: *Oberflächenmodifizierung und -Analytik von Polyimid*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2005.
- [119] R. W. CAHN, P. HAASEN und E. J. KRAMER: *Materials Science and Technology: a Comprehensive Treatment. Vol. 2A. Characterization of Materials Part I*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1992.
- [120] N. KANANI: *Moderne Mess- und Prüfverfahren für metallische und andere anorganische Überzüge*. Expert Verlag, Renningen, 2007.
- [121] W. D. CALLISTER: *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Wiley, New York, 1985.

- [122] ISO: *14577-1: 2015 Metallic Materials–Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters – Part 1: Test Method* Beuth Verlag, 2015.
- [123] J. SCHINDELIN, C. T. RUEDEN, M. C. HINER und K. W. ELICEIRI: *The ImageJ Ecosystem: An Open Platform for Biomedical Image Analysis*. *Mol. Reprod. Dev.* **82**(7-8), 518-529, 2015.
- [124] C. A. SCHNEIDER, W. S. RASBAND und K. W. ELICEIRI: *NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis*. *Nat. Methods* **9**(7), 671-675, 2012.
- [125] T. J. MASON, J. P. LORIMER, D. M. BATES und Y. ZHAO: *Dosimetry in Sonochemistry: the Use of Aqueous Terephthalate Ion as a Fluorescence Monitor*. *Ultrason. Sonochem.* **1**, S91-S95, 1994.
- [126] COMSOL Multiphysics (Version 5.0), COMSOL AB, Stockholm, Schweden, 2014.
- [127] Z. XU, K. YASUDA und S. KODA: *Numerical Simulation of Liquid Velocity Distribution in a Sonochemical Reactor*. *Ultrason. Sonochem.* **20**, 452-459, 2013.
- [128] COMSOL: *COMSOL Multiphysics User's Guide*. 2012.
- [129] ONDA: *Tables of Acoustic Properties of Materials*. http://www.ondacorp.com/tecref_acoustictable.shtml, Zugriff am 10.11.2015.
- [130] M. KAUER, V. BELOVA-MAGRI, C. CAIRÓS, H.-J. SCHREIER und R. METTIN: *Visualization and Optimization of Cavitation Activity at a Solid Surface in High Frequency Ultrasound Fields*. *Ultrason. Sonochem.* **34**, 474-483, 2017.
- [131] O. LOUISNARD: *A Simple Model of Ultrasound Propagation in a Cavitating Liquid. Part II: Primary Bjerknes Force and Bubble Structures*. *Ultrason. Sonochem.* **19**(1), 66-76, 2012.
- [132] M. M. VAN IERSEL, J.-P. A. J. VAN DEN MANACKER, N. E. BENES und J. T. F. KEURENTJES: *Pressure-Induced Reduction of Shielding for Improving Sonochemical Activity*. *J. Phys. Chem. B* **111**(12), 3081-3084, 2007.
- [133] R. VIENNET, J.-Y. HIHN, M. JEANNOT und R. BERRIET: *Study of Ultrasound Transmission through an Immersed Glass Plate in view of Sonochemical Reactor Design Optimisation*. *Adv. Acoust. Vib.* **2009**, 1-9, 2009.
- [134] Class Instrumentation Ltd: *Sound Velocity Table*. http://www.classltd.com/sound_velocity_table.html, Zugriff am 10.11.2015.
- [135] A. SCHRÖDER und E. RAPHAEL: *Attenuation of Ultrasound in Silicone-Oil-in-Water Emulsions*. *Europhys. Lett.* **17**(6), 565-570, 1992.
- [136] A. D. PHELPS und T. G. LEIGHTON: *The Subharmonic Oscillations and Combination-Frequency Subharmonic Emissions from a Resonant Bubble: Their Properties and Generation Mechanisms*. *Acta Acust united Ac.* **83**(1), 59-66, 1997.
- [137] N. GONDREXON, V. RENAUDIN, P. BOLDO, Y. GONTHIER, A. BERNIS und C. PETTIER: *Degassing Effect and Gas-Liquid Transfer in a High Frequency Sonochemical Reactor*. *Chem. Eng. J.* **66**(1), 21-26, 1997.

- [138] L. D. ROZENBERG: *High-Intensity Ultrasonic Fields*. Springer Science & Business Media, New York, 1971.
- [139] A. THIEMANN, T. NOWAK, R. METTIN, F. HOLSTEYNS und A. LIPPERT: *Characterization of an Acoustic Cavitation Bubble Structure at 230 kHz*. *Ultrason. Sonochem.* **18**(2), 595-600, 2011.
- [140] O. LOUISNARD: *A Simple Model of Ultrasound Propagation in a Cavitating Liquid. Part I: Theory, Nonlinear Attenuation and Traveling Wave Generation*. *Ultrason. Sonochem.* **19**(1), 56-65, 2012.
- [141] M. ZHOU, N. S. M. YUSOF und M. ASHOKKUMAR: *Correlation between Sonochemistry and Sonoluminescence at Various Frequencies*. *RSC Advances* **3**, 9319-9324, 2013.
- [142] S. J. KLEIS und L. a. SANCHEZ: *Dependence of Speed of Sound on Salinity and Temperature in Concentrated NaCl Solutions*. *SoEn* **45**, 201-206, 1990.
- [143] F. J. MILLERO, F. VINOKUROVA, M. FERNANDEZ und J. P. HERSHEY: *PVT Properties of Concentrated Electrolytes. VI . The Speed of Sound and Apparent Molal Compressibilities of NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂, and MgSO₄ Solutions from 0 to 100°C*. *J. Solution Chem.* **16**, 269-284, 1987.
- [144] N. V. DEZHKUNOV: *Multibubble Sonoluminescence Intensity Dependence on Liquid Temperature at Different Ultrasound Intensities*. *Ultrason. Sonochem.* **9**, 103-106, 2002.
- [145] M. TOMA, S. FUKUTOMI, Y. ASAKURA und S. KODA: *A Calorimetric Study of Energy Conversion Efficiency of a Sonochemical Reactor at 500 kHz for Organic Solvents*. *Ultrason. Sonochem.* **18**, 197-208, 2011.
- [146] H. KUTTRUFF: *Physik und Technik des Ultraschalls*. Hirzel, Stuttgart, 1988.
- [147] E. B. FLINT und K. S. SUSLICK: *Sonoluminescence from Alkali-Metal Salt Solutions*. *J. Phys. Chem.* **95**, 1484-1488, 1991.
- [148] R. METTIN, J. APPEL, D. KREFTING, R. GEISLER, P. KOCH und W. LAUTERBORN: *Bubble Structures in Acoustic Cavitation: Observation and Modelling of a 'Jellyfish'-Streamer*. In: *Forum Acusticum Sevilla, Spain, 16-20. Sept. 2002, Revista de Acustica, Vol. XXXIII, ULT-02-004-IP, 2002*.
- [149] J. BILLITER: *Prinzipien der Galvanotechnik*. Springer, Wien, 1934.
- [150] V. BELOVA-MAGRI, A. BROTCHE, C. CAIRÓS, R. METTIN und H. MÖHWALD: *Micropatterning for the Control of Surface Cavitation: Visualization through High-Speed Imaging*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 4100-4108, 2015.
- [151] V. BELOVA, D. A. GORIN, D. G. SHCHUKIN und H. MÖHWALD: *Controlled Effect of Ultrasonic Cavitation on Hydrophobic / Hydrophilic Surfaces*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 417-425, 2011.
- [152] H. A. PRAY, C. SCHWEICKERT und B. MINNICH: *Solubility of Hydrogen, Oxygen, Nitrogen, and Helium in Water at Elevated Temperatures*. *Ind. Eng. Chem.* **44**(5), 1146-1151, 1952.

- [153] W. LAUTERBORN und R. METTIN: *Nonlinear Bubble Dynamics - Response Curves and More*. In: L.A. Crum, T.J. Mason, J.L. Reisse, K.S. Suslick (Eds.) *Sonochemistry and Sonoluminescence (Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, Leavenworth (WA), USA, 18-29 Aug. 1997)*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 63-72, 1999.
- [154] W. MÜLLER: *Galvanische Schichten und ihre Prüfung*. Friedr. Vieweg + Sohn, Braunschweig, 1972.
- [155] W. PFANHAUSER: *Die elektrolytischen Metallniederschläge: Lehrbuch der Galvanotechnik mit Berücksichtigung der Behandlung der Metalle vor und nach dem Elektroplattieren*. Springer-Verlag, Berlin, 1928.
- [156] D. F. RIVAS, P. CINTAS und H. J. G. E. GARDENIERS: *Merging Microfluidics and Sonochemistry: Towards Greener and More Efficient Micro-Sono-Reactors*. *Chem. Commun.* **48**(89), 10935-10947, 2012.
- [157] R. DIJKINK und C.-D. OHL: *Laser-Induced Cavitation Based Micropump*. *Lab Chip* **8**(10), 1676-1681, 2008.
- [158] D. AHMED, X. MAO, B. K. JULURI und T. J. HUANG: *A Fast Microfluidic Mixer Based on Acoustically Driven Sidewall-Trapped Microbubbles*. *Microfluid. Nanofluid.* **7**(5), 727-731, 2009.
- [159] S. S. WANG, Z. J. JIAO, X. Y. HUANG, C. YANG und N.-T. NGUYEN: *Acoustically Induced Bubbles in a Microfluidic Channel for Mixing Enhancement*. *Microfluid. Nanofluid.* **6**(6), 847-852, 2009.
- [160] A. OZCELIK, D. AHMED, Y. XIE, N. NAMA, Z. QU, A. A. NAWAZ und T. J. HUANG: *An Acoustofluidic Micromixer via Bubble Inception and Cavitation from Microchannel Sidewalls*. *Anal. Chem.* **86**(10), 5083-5088, 2014.
- [161] Y.-H. CHEN, H.-Y. CHU und I. LIN: *Interaction and Fragmentation of Pulsed Laser Induced Microbubbles in a Narrow Gap*. *Phys. Rev. Lett.* **96**(3), 034505, 2006.
- [162] A. N. HELLMAN, K. R. RAU, H. H. YOON, S. BAE, J. F. PALMER, K. S. PHILLIPS, N. L. ALLBRITTON und V. VENUGOPALAN: *Laser-Induced Mixing in Microfluidic Channels*. *Anal. Chem.* **79**(12), 4484-4492, 2007.
- [163] E. ZWAAN, S. LE GAC, K. TSUJI und C.-D. OHL: *Controlled Cavitation in Microfluidic Systems*. *Phys. Rev. Lett.* **98**(25), 254501, 2007.
- [164] S. R. GONZALEZ-AVILA, E. KLASEBOER, B. C. KHOO und C.-D. OHL: *Cavitation Bubble Dynamics in a Liquid Gap of Variable Height*. *J. Fluid Mech.* **682**, 241-260, 2011.
- [165] F. I. AZAM, B. KARRI, S.-W. OHL, E. KLASEBOER und B. C. KHOO: *Dynamics of an Oscillating Bubble in a Narrow Gap*. *Phys. Rev. E* **88**(4), 043006, 2013.
- [166] A. H. AGHDAM, B. KHOO, V. FARHANGMEHR und M. SHERVANI-TABAR: *Experimental Study on the Dynamics of an Oscillating Bubble in a Vertical Rigid Tube*. *Exp. Therm Fluid Sci.* **60**, 299-307, 2015.

- [167] Y. XIE, C. CHINDAM, N. NAMA, S. YANG, M. LU, Y. ZHAO, J. D. MAI, F. COSTANZO und T. J. HUANG: *Exploring Bubble Oscillation and Mass Transfer Enhancement in Acoustic-Assisted Liquid-Liquid Extraction with a Microfluidic Device*. *Sci. Rep.* **5**, 2015.
- [168] Y. IIDA, K. YASUI, T. TUZIUTI, M. SIVAKUMAR und Y. ENDO: *Ultrasonic Cavitation in Microspace*. *Chem. Commun.* (20), 2280-2281, 2004.
- [169] A. ZIJLSTRA, D. F. RIVAS, H. J. G. E. GARDENIERS, M. VERSLUIS und D. LOHSE: *Enhancing Acoustic Cavitation Using Artificial Crevice Bubbles*. *Ultrasonics* **56**, 512-523, 2015.
- [170] TANDIONO, S.-W. OHL, D. S.-W. OW, E. KLASEBOER, V. V. WONG, A. CAMATTARI und C.-D. OHL: *Creation of Cavitation Activity in a Microfluidic Device Through Acoustically Driven Capillary Waves*. *Lab Chip* **10**(14), 1848-1855, 2010.
- [171] R. J. LANG: *Ultrasonic Atomization of Liquids*. *J. Acoust. Soc. Am.* **34**(1), 6-8, 1962.
- [172] R. L. PESKIN und R. J. RACO: *Ultrasonic Atomization of Liquids*. *J. Acoust. Soc. Am.* **35**(9), 1378-1381, 1963.
- [173] N. V. MALYKH, V. M. PETROV und G. N. SANKIN: *On Sonocapillary Effect*. In: *Proc. of the 5-th World Congress on Ultrasonics, Paris, 1343-1346, 2003*.
- [174] G. N. SANKIN, W. N. SIMMONS, S. ZHU und P. ZHONG: *Shock Wave Interaction with Laser-Generated Single Bubbles*. *Phys. Rev. Lett.* **95**(3), 034501, 2005.
- [175] E. KLASEBOER, S. W. FONG, C. K. TURANGAN, B. C. KHOO, A. J. SZERI, M. L. CALVISI, G. N. SANKIN und P. ZHONG: *Interaction of Lithotripter Shockwaves with Single Inertial Cavitation Bubbles*. *J. Fluid Mech.* **593**, 33-56, 2007.
- [176] N. B. VARGAFTIK, B. N. VOLKOV und L. D. VOLJAK: *International Tables of the Surface Tension of Water*. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **12**(3), 817-820, 1983.
- [177] N. BREMOND, M. ARORA, C.-D. OHL und D. LOHSE: *Controlled Multibubble Surface Cavitation*. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 224501, 2006.
- [178] D. FERNANDEZ RIVAS, A. PROSPERETTI, A. G. ZIJLSTRA, D. LOHSE und H. J. GARDENIERS: *Efficient sonochemistry through microbubbles generated with micromachined surfaces*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**(50), 9699-9701, 2010.
- [179] F. REUTER, R. METTIN und W. LAUTERBORN: *Pressure Fields and their Effects in Membrane Cleaning Applications*. *Proc. Acoustics '08 Paris* **90**, 579-584, 2008.
- [180] N. V. DEZHKUNOV, A. FRANCESCUTTO, P. CIUTI und P. IGNATENKO: *Ultrasonic Capillary Effect and Sonoluminescence*. In: *Proc. of 5-th World Congress on Ultrasonics, Paris, 597-600, 2003*.
- [181] N. MALYKH, G. SANKIN und V. TESLENKO: *Stabilisation of Cavitation Cluster in Ultrasound Resonator and Increase of Sonocapillary Effect*. *Proceedings of the XV Session of the Russian Acoustic Society* **1**, 38-41, 2004.
- [182] N. V. DEZHKUNOV und T. G. LEIGHTON: *Study into Correlation between the Ultrasonic Capillary Effect and Sonoluminescence*. *J. Eng. Phys. Thermophys.* **77**(1), 53-61, 2004.

-
- [183] C. CAIRÓS, T. NOWAK, F. REUTER und R. METTIN: *Studying Cavitation and Acoustic Streaming by Electrochemistry*. In: DAGA 2012, Darmstadt.
- [184] J. ZOSEL, U. GUTH, A. THIES und B. REENTS: *Flow Measurements in Micro Holes with Electrochemical and Optical Methods*. *Electrochim. Acta* **48**(20), 3299-3305, 2003.
- [185] S. KENNY, B. REENTS und J. ZOSEL: *Plating High Aspect Ratio PCBs*. *PCD&M* **22**(1), 22-29, 2005.

Danksagung

Ich danke recht herzlich ...

... Prof. Dr. Christoph F. Schmidt für die Ermöglichung dieser Arbeit.

... Prof. Dr. Ulrich Parlitz für die Übernahme des Korreferats.

... Dr. Robert Mettin für die Betreuung, die fachlichen Diskussionen und den Einblick in die Welt der „Bubbles“.

... Dr. Valentina Belova-Magri für die Betreuung, Unterstützen und ihre Geduld mit mir während der Promotion. Von ihr habe ich viel über das wissenschaftliche Arbeiten und Schreiben lernen dürfen.

... Dr. Gerd Linka und Dr. Hans-Jürgen Schreier für das Ermöglichen und die Unterstützung dieser Arbeit.

... Dr. Matthias Dammasch für die Durchsicht der Arbeit.

... Scheghajegh Kord für ihre Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima im Labor.

... Carlos Cairós Barreto für die gute und produktive Zusammenarbeit.

... der ganzen „Bubble“-Gruppe des DPI, die mich tatkräftig unterstützt haben, so dass ich mich in Göttingen gut aufgehoben fühlte: Prof. Dr. Werner Lauterborn, Hendrik

Söhnholz, Max Koch, Fabian Reuter, Julian Eisener, Julia Schneider, Juan Manuel Rossello, Philipp Frommhold, Khadija Ayaz und Miquel Banchs Pique.

... den Werkstudenten Marita, Franzi, Tobias, Willi, Anna, Sandu und Alex für ihre Unterstützung, die gute Stimmung im Labor und den anregenden Gesprächen.

... den Abteilungen (bei Atotech) R&D Electronics, Material Science, Analytics, PTH und PP für die gute Zusammenarbeit.

... den Doktoranden bei Atotech: Paul-Augustin, Deniz, Roman, Thomas, Kadir, Simon und Julia.

... Dr. Stefan Gerhold für die Beratung bei werkstoffwissenschaftlichen Fragen.

... den Sekretärinnen vom Dritten Physikalischen Institut: Elke Zech, Nicole Rehbein, Ursula Hahn-Wörgötter und Sabine Huhnold.

... Thomas Geiling für die Hilfen bei Fragen zur IT-Infrastruktur.

... der feinmechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt des Dritten Physikalischen Instituts.

... meinen Eltern, Geschwistern und Freunden für die Unterstützung und den Rückhalt während meines Studiums und der Promotion.

... dem Berliner Senat für §11 des Berliner Hochschulgesetzes und der Technischen Universität Berlin, die mir das Chemiestudium ohne Abitur ermöglicht haben.

... Atotech Deutschland GmbH für die finanzielle Unterstützung und das interessante Thema, das mir einen tiefen Einblick in die Sonochemie gab.

Abschließend möchte ich mich bei allen zitierten Autoren bedanken. Auf den „*Schultern dieser Riesen*“ durfte ich „*sitzen, um mehr und Entfernteres als diese sehen zu können*“.

Lebenslauf

Name	Markus Kauer
Geburtstag	19.10.1984
Geburtsort	Rüdersdorf bei Berlin
Nationalität	deutsch
08/1995 – 07/2001	Schulbildung, Katholische Schule Bernhardinum, Fürstenwalde, Abschluss: Mittlere Reife
09/2001 – 06/2004	Berufsausbildung zum Chemielaboranten, Schering AG, Berlin
07/2004 – 12/2005	Anstellung als Chemielaborant, Schering AG, Berlin
10/2006 – 10/2008	Anstellung als Chemielaborant, SGS Institut Fresenius GmbH, Berlin
10/2008 – 12/2011	Studium zum Bachelor of Science für Chemie, Technische Universität Berlin
10/2011 – 11/2013	Studium zum Master of Science für Chemie, Technische Universität Berlin
04/2014 – 04/2017	Promotion, Georg-August-Universität Göttingen