

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 246 494
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 87106582.7

51

Int. Cl.4: **C25D 21/14**

22

Anmeldetag: 07.05.87

30

Priorität: 21.05.86 DE 3617046

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.11.87 Patentblatt 87/48

84

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71

Anmelder: **Siemens Aktiengesellschaft Berlin
und München
Wittelsbacherplatz 2
D-8000 München 2(DE)**

72

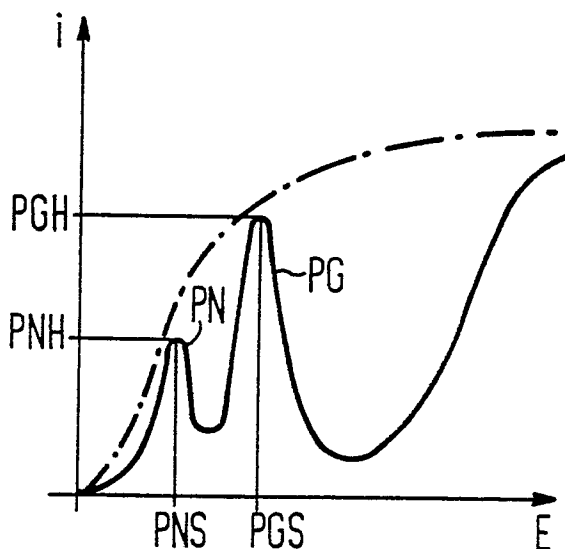
Erfinder: **De Doncker, Rudy, Dipl.-Chem.
Kraaienhof 16
B-8000 Brugge(BE)**

54

Verfahren zur polarographischen Bestimmung von Zusätzen in galvanischen Bädern.

57 Zur qualitativen Bestimmung und zur Bestimmung des Wirkungsgrades von organischen Zusätzen in galvanischen Bädern, insbesondere von Glanzzusätzen und Netzmitteln in galvanischen Kupferbädern, wird in einem polarographischen Analysator mit einer Quecksilbertropfenelektrode mit einem hängenden Quecksilbertropfen und einer angelegten Gleichspannung die Strom-Spannungsbeziehung der Badlösung ermittelt. Beim Auftreten von polarographischen Piks (PG, PN) in der Strom-Spannungsbeziehung gibt die jeweilige Pikspannung (PGS, PNS) Aufschluß über die Art eines in der Badlösung enthaltenen Zusatzes, während die Pikhöhe (PGH, PNH) als Maß für die wirksame Konzentration dieses Zusatzes dient. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine einfache und zuverlässige Überwachung von Zusätzen in galvanischen Bädern.

FIG 2



EP 0 246 494 A1

Verfahren zur polarographischen Bestimmung von Zusätzen in galvanischen Bädern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur polarographischen Bestimmung von organischen Zusätzen in galvanischen Bädern, insbesondere von Glanzzusätzen und Netzmitteln in galvanischen Kupferbädern.

Die galvanische Abscheidung eines Metallions auf einem als Kathode geschalteten Werkstück ist im einfachsten Fall aus einer wäßrigen Lösung des entsprechenden Metallsalzes möglich. In der Galvanotechnik eingesetzte technische Bäder enthalten jedoch durchweg mehrere Salze und sonstige Zusätze. So erhöhen beispielsweise Leitsalze die Leitfähigkeit des Bades und beeinflussen die Dissoziation der Metallsalze. Puffer haben die Aufgabe den pH-Wert eines Bades konstant zu halten. Zusätze beeinflussen die Eigenschaften der Metalniederschläge. So ermöglichen beispielsweise Glanzzusätze die Abscheidung glänzender Niederschläge, während Netzmittel die Porenbildung in den Niederschlägen zurückdrängen.

Bei der galvanischen Abscheidung von Kupfer aus Bädern die Glanzzusätze und Netzmittel enthalten, können konstante Abscheidebedingungen und einwandfreie Kupferschichten nur dann erzielt werden, wenn neben der Überwachung der Hauptkomponenten des Kupferbades auch die Bestimmung der Zusätze in die Badüberwachung und Badführung einbezogen wird. Diese Überwachung der Zusätze wird dadurch erschwert, daß die chemische Zusammensetzung der jeweiligen Zusätze dem Anwender in der Regel nicht bekannt ist. Es sind auch bislang keine Analyseverfahren bekannt, die eine zuverlässige Bestimmung von Glanzzusätzen und Netzmitteln in galvanischen Kupferbädern ermöglichen.

Aus "PLATING AND SURFACE FINISHING" Juni 1981, Seiten 78 bis 83 ist ein Verfahren zur polarographischen Bestimmung von organischen Zusätzen in galvanischen Bädern bekannt, bei welchen die sogenannte Differential Puls Polargraphie (DPP = Differential pulse polarography) zur Ermittlung der Art und der Konzentration der Zusätze eingesetzt wird. Aus der ermittelten Konzentration der Zusätze kann man jedoch nicht erkennen ob die Zusätze im Bad tatsächlich auch noch in einer wirksamen Form vorliegen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Bestimmung von Glanzzusätzen und Netzmitteln in galvanischen Kupferbädern anzugeben, welches mit geringem Aufwand darüber Aufschluß gibt, ob und in welcher wirksamen Konzentration diese Zusätze im Kupferbad enthalten sind.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß an den Elektroden eines polarographischen Analysators mit einer Quecksilbertropfenelektrode mit einem hängenden Quecksilbertropfen und mit einer angelegten Gleichspannung die Strom-Spannungsbeziehung der zu untersuchenden Badlösung ermittelt wird und daß bei einem sprunghaften Anstieg der Stromstärke in Form eines polarographischen Piks die jeweilige Pikspannung als charakteristische Größe für die Art eines in der Badlösung enthaltenen Zusatzes und die Pikhöhe als charakteristische Größe für die wirksame Konzentration dieses Zusatzes ausgewertet wird.

Bei der konventionellen Polarographie handelt es sich um eine elektrometrische Methode der chemischen Analyse, die auf der Strom-Spannungsbeziehung an einem speziellen Typ von Elektroden beruht. Die zu untersuchende Lösung befindet sich zwischen zwei Elektroden und wird dabei einer ständig steigenden Spannung ausgesetzt. Sobald dann das Reduktionspotential einer der in der Lösung befindlichen Ionenarten erreicht ist, steigt die Stromstärke sprunghaft an. Wenn bei höherer Spannung eine weitere Reduktion der betreffenden Ionen stattfindet, erhält man einen neuerlichen Stromstärkeanstieg. Trägt man die Spannung in einem Diagramm, dem sogenannten Polarogramm, gegen die jeweilige Stromstärke auf, erhält man eine treppenförmige Kurve, die z. B. bei der Reduktion des zweiwertigen Kupferions Cu^{2+} zwei solcher polarographischer Treppenstufen zeigt. Aus der Lage der Stufen kann man dann auf die Art der jeweiligen Ionen schließen, während die Höhe der Stufen Aufschluß über die Konzentration der jeweiligen Ionen gibt.

Wird nun ein galvanisches Kupferbad in einem polarographischen Analysator untersucht, so zeigt das entsprechende Polarogramm die für die Reduktion des zweiwertigen Kupferions Cu^{2+} typischen polarographischen Stufen. Überraschenderweise wird nun das Polarogramm durch das Vorhandensein von Glanzzusätzen und Netzmitteln in charakteristischer Weise modifiziert, d. h. bei bestimmten, dem Glanzzusatz oder dem Netzmittel zugeordneten Spannungen tritt ein sprunghafter Anstieg der Stromstärke in Form eines polarographischen Piks auf. Dies ist auf Adsorptionsvorgänge an der polarisierten Elektrode zurückzuführen, aufgrund welcher Glanzzusatz und Netzmittel als Aktivator bzw. Inhibitor für die Kupferreduktion wirken. Da die Abscheidung von Kupfer an dem hängenden Quecksilbertropfen durch Netzmittel inhibiert und durch Glanzzusätze aktiviert werden, kann aus diesem Effekt der Wirkungsgrad der Zusätze im Bad und nicht die absolute Konzentration ermittelt werden. Die vorstehend beschriebene Wirkung von Zusätzen kann dann auch bei anderen Zusätzen und bei anderen galvanischen Bädern Aufschluß über die Art und Konzentration der Zusätze geben. Voraussetzung für eine derartige Ermittlung des Wirkungsgrades von Zusätzen ist jedoch die Verwendung einer Quecksilbertropfenelektrode mit einem hängenden Quecksil-

bertropfen und mit einer ausgelegten Gleichspannung. Die Zusätze werden dabei weder reduziert noch oxidiert. Die Verwendung der sonst üblichen tropfenden Quersilbertropfelektrode oder der Differential Puls Polarographie oder der Wechselstrom-Polarographie würde keine derartige Ermittlung des Wirkungsgrades eines Zusatzes ermöglichen.

5 Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung gehen aus den Unteransprüchen hervor.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird im folgenden näher beschrieben.

Es zeigen

Fig. 1 einen polarographischen Analysator zur Bestimmung von Glanzzusätzen und Netzmitteln in galvanischen Kupferbädern,

Fig. 2 eine vereinfachte, schematische Darstellung eines mit dem Analysator nach Fig. 1 ermittelten Polarogramms,

Fig. 3 ein Beispiel für die Bestimmung von Netzmitteln in einem galvanischen Kupferbad,

Fig. 4 ein Beispiel für die Bestimmung von Glanzzusätzen in einem galvanischen Kupferbad,

15 Fig. 5 die Ermittlung von polarographischen Piks bei verschiedenen wirksamen Konzentrationen des Netzmittels,

Fig. 6 die Ermittlung von polarographischen Piks bei verschiedenen wirksamen Konzentrationen des Glanzzusatzes,

Fig. 7 eine Eichkurve für die Ermittlung von Netzmitteln und

20 Fig. 8 eine Eichkurve für die Ermittlung von Glanzzusatz.

Figur 1 zeigt in stark vereinfachter schematischer Darstellung einen polarographischen Analysator zur Bestimmung von Glanzzusätzen in galvanischen Kupferbädern. Dabei befindet sich eine Probe der zu untersuchenden Badlösung BI in einem Behälter Bh. Oberhalb des Behälters Bh ist ein Vorratsgefäß Vg mit Quecksilber Hg angeordnet, aus welchem eine Glaskapillare Gk bis unter den Spiegel der Badlösung BI reicht. Am unteren Ende der Kapillare Gk hängt ein Quecksilbertropfen der als sogenannte Quecksilbertropfelektrode mit hängendem Quecksilbertropfen wirkt. Neben dieser mit Qe bezeichneten Quecksilbertropfelektrode tauchen zusätzlich auch noch eine mit Ge bezeichnete Gegenelektrode und eine mit Re bezeichnete Referenzelektrode in die Badlösung BI ein. Die Strom-Spannungsbeziehung der zu untersuchenden Badlösung BI wird nun dadurch ermittelt, daß zwischen die Quecksilbertropfelektrode Qe und die Referenzelektrode Re ein zeitlich veränderbares Gleichspannungspotential E angelegt und der Strom i zwischen der Quecksilbertropfelektrode Qe und der Gegenelektrode Ge gemessen wird.

Figur 2 zeigt in stark vereinfachter schematischer Darstellung das mit dem Analysator nach Figur 1 aufgezeichnete Polarogramm, bei welchem die Ordinate die Stromstärke i angibt, während auf Abszisse das Potential E aufgetragen ist. Dabei zeigt die strichpunktiert dargestellte Kurve das Polarogramm eines reinen galvanischen Kupferbades, das weder einen Glanzzusatz noch ein Netzmittel enthält. Die ausgezogene Kurve zeigt demgegenüber das Polarogramm eines galvanischen Kupferbades, welches einen Glanzzusatz und ein Netzmittel enthält. Bei zwei verschiedenen Potentialen ist ein sprunghafter Anstieg der Stromstärke i in Form eines polarographischen Piks zu erkennen. Bei einem weiteren Anstieg des Potentials E nähert die Kurve sich dann dem strichpunktiert dargestellten Polarogramm des zusatzfreien Kupferbades.

40 Es wurde nun herausgefunden, daß der erste polarographische Pik PN durch das Netzmittel im Kupferbad verursacht wird, während der zweite polarographische Pik PG durch den Glanzzusatz im Kupferbad hervorgerufen wird. Die Pikspannung PNS, d. h. das Potential E bei welchem der polarographische Pik PN auftritt, ist eine charakteristische Größe für das im Kupferbad enthaltene Netzmittel. Demgegenüber ist die Pikspannung PGS, d. h. das Potential E bei welchem der polarographische Pik PG auftritt, eine charakteristische Größe für den im Kupferbad enthaltenen Glanzzusatz. Die Pikhöhe PNH, welche dem höchsten Strom i des polarographischen Piks PN entspricht, ist eine charakteristische Größe für die wirksame Konzentration des im Kupferbad enthaltenen Netzmittels. In entsprechender Weise ist die Pikhöhe PGH, welche dem höchsten Strom i des polarographischen Piks PG entspricht, eine charakteristische Größe für die wirksame Konzentration des im Kupferbad enthaltenen Glanzzusatzes. Die Pikhöhen geben also dabei nicht die absoluten Mengen der im galvanischen Bad enthaltenen Zusätze sondern die wirksamen Mengen bzw. die Wirkungsgrade dieser Zusätze an. Dies ist für die Badüberwachung ein erheblicher Vorteil, da die Angabe der wirksamen Mengen stets einen Vergleich mit dem frischen Badansatz und den entsprechenden Abscheidebedingungen ermöglicht.

Anhand der Figuren 3 bis 8 wird ein spezielles Ausführungsbeispiel näher erläutert. Die Messungen wurden an einem wie folgt zusammengesetzten galvanischen Kupferbad durchgeführt:

	Kupfersulfat	Sollwert 55 g/l	als Kupfer
	Schwefelsäure	60 g/l	
5	Natriumchlorid	62 mg/l	als Chlorid
	Glanzzusatz	10 - 200 µl/l	
		Sollwert 110 µl/l	
10	Netzmittel	5 - 10 ml/l	
		Sollwert 5,5 ml/l	

Bei dem mit "Glänzer 67 flüssig" bezeichneten Glanzzusatz und dem mit "Netzmittel 67 M" bezeichneten Netzmittel handelt es sich um Produkte der Fa. Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf (DE).

Für die Messungen wurden folgende Geräte der Firma "EG & G Princeton applied research" eingesetzt:

20	Model 174 A	Polarographic Analyzer
	Model 315 A	Automated electroanalysis controller
25	Model 303 A	SMDE (Static Mercury Dropping Electrode)

Die Messungen werden für das Netzmittel und den Glanzzusatz getrennt durchgeführt, da mit getrennten Messungen eine höhere Empfindlichkeit erreicht werden kann.

Fig. 3 zeigt ein Beispiel für einen durch Netzmittel hervorgerufenen polarographischen Pik PN. Mit dem vorstehend angegebenen polarographischen Analysator wurde das Potential E zwischen der Quecksilbertropfelektrode Qe und einer als Silber/Silberchlorid-Elektrode ausgebildeten Referenzelektrode Re ausgehend von einem Anfangspotential E von + 0,1 V mit einer Rate von 20 mV/sec bis zu einem Endpotential E von - 0,5 V verändert, wobei in diesem Bereich der polarographische Pik PN auftrat. Die entsprechende Stromstärke i wurde zwischen der Quecksilbertropfelektrode Qe und der als Platinelektrode ausgebildeten Gegenelektrode Ge gemessen. Die Messung erfolgte mit Gleichstrom bei einem großen Quecksilbertropfen (Drop Size : Large). Die Pikhöhe ist als Stromstärke in µA angegeben; sie kann jedoch auch in mm gemessen werden.

Der in Figur 3 dargestellte polarographische Pik PN wurde nicht an einer unverdünnten Badlösung BI ermittelt, sondern an einer Mischung aus 0,1 ml Badlösung BI und 10 ml eines Citrat-Natronlauge-Puffers pH = 5.

Figur 4 zeigt ein Beispiel für einen durch Glanzzusatz hervorgerufenen polarographischen Pik PG, wobei hier die Messung an einer unverdünnten Badlösung BI vorgenommen wurde. Mit dem bereits geschilderten polarographischen Analysator wurde mit Gleichstrom bei einem großen Quecksilbertropfen das Potential E ausgehend von einem Anfangspotential E von + 0,200 V mit einer Rate von 20 mV/sec bis zu einem Endpotential von - 0,450 V verändert, wobei in diesem Bereich der polarographische Pik PG auftrat. Die Stromstärke i bzw. Pikhöhe ist in µA angegeben; sie kann jedoch auch in mm gemessen werden.

Figur 5 zeigt die Ermittlung von polarographischen Piks PN1, PN2, PN3, PN4, PN5 und PN6 bei entsprechenden Konzentrationen des Netzmittels von 4, 6, 7, 8, 9 und 10 ml pro l Badlösung. Die Messungen wurden am frischen Bad durchgeführt.

Figur 6 zeigt die Ermittlung von polarographischen Piks PG1, PG2, PG3, PG4, PG5, PG6, PG7 und PG8 bei entsprechenden Konzentrationen GK des Glanzzusatzes von 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 und 100 µl pro l Badlösung. Die Messungen wurden ebenfalls am frischen Bad durchgeführt. Dabei wurde bei jedem der gemessenen Piks PG1 bis PG8 das Potential von + 0,2 V bis - 0,45 V geändert.

Die Figuren 7 und 8 zeigen die aus den Messungen entsprechend den Figuren 5 und 6 gewonnenen Eichkurven. Dabei ist in Fig. 7 die wirksame Konzentration des Netzmittels in ml/l über der in mm angegebenen Pikhöhe PNH aufgetragen. In Fig. 8 ist die wirksame Konzentration des Glanzzusatzes in µl/l über der in mm angegebenen Pikhöhe PGH aufgetragen.

Beträgt die Pikhöhe PNH des in Fig. 3 dargestellten Piks PN etwa 120 mm, so entspricht dies gemäß Fig. 7 einer wirksamen Konzentration des Netzmittels von 7,5 ml/l.

Beträgt die Pikhöhe PGH des in Fig. 4 dargestellten Piks PG etwa 75 mm, so entspricht dies gemäß Fig. 8 einer wirksamen Konzentration des Glanzzusatzes von 45 µl/l.

5 Aus der vorstehenden Schilderung geht hervor, daß mit Hilfe eines polarographischen Analysators die qualitative und quantitative Bestimmung von Zusätzen in galvanischen Bädern auf einfache Weise vorgenommen werden kann. Von besonderem Vorteil ist dabei, daß die Konzentrationen des wirksamen Zusatzes angegeben werden. Anstelle von Eichkurven können für die Angabe der jeweils gemessenen Konzentrationen auch entsprechende Auswerteschaltungen verwendet werden. Es ist Es ist auch möglich die ermittel-

10 ten Ergebnisse unmittelbar für die Badführung heranzuziehen.
Die vorstehend beschriebenen Messungen können sowohl in stehender als auch in gerührter Badlösung durchgeführt werden. Beim Messen in einer gerührten Badlösung wird jedoch die Meßempfindlichkeit erhöht und es gibt, vor allem beim Analysieren eines belasteten Bades, eine bessere Korrelation zwischen der wirksamen Menge des Glanzzusatzes und den Eigenschaften der galvanisch abge-

15 schiedenen Schichten.

Ansprüche

20 1. Verfahren zur polarographischen Bestimmung von organischen Zusätzen in galvanischen Bädern, insbesondere von Glanzzusätzen und Netzmitteln in galvanischen Kupferbädern,

dadurch **gekennzeichnet**,

daß an den Elektroden (Qe, Ge) eines polarographischen Analysators mit einer Quecksilbertropfelektrode (Qe) mit einem hängenden Quecksilbertropfen und mit einer angelegten Gleichspannung die Strom-

25 Spannungsbeziehung der zu untersuchenden Badlösung (BI) ermittelt wird und daß bei einem sprungartigen Anstieg der Stromstärke (i) in Form eines polarographischen Piks (PG, PN) die jeweilige Pikspannung (PGS, PNS) als charakteristische Größe für die Art eines in der Badlösung enthaltenen Zusatzes und die Pikhöhe (PGH, PNH) als charakteristische Größe für die wirksame Konzentration dieses Zusatzes ausgewertet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

30 dadurch **gekennzeichnet**,

daß ein polarographischer Analysator mit einer Quecksilbertropfelektrode (Qe) einer Referenzelektrode (Re) und einer Gegenelektrode (Ge) verwendet wird und zwischen die Quecksilbertropfelektrode (Qe) und die Referenzelektrode (Re) ein zeitlich veränderbares Gleichspannungspotential angelegt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß als Referenzelektrode (Re) eine

35 Silber/Silberchlorid-Elektrode verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3,

dadurch **gekennzeichnet**,

daß als Gegenelektrode (Ge) eine Platinelektrode verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

40 dadurch **gekennzeichnet**, daß zur qualitativen Bestimmung und zur Bestimmung der wirksamen Konzentration von Netzmitteln in galvanischen Kupferbädern die zu untersuchende Badlösung (BI) mit einer Pufferlösung verdünnt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch **gekennzeichnet**, daß als Pufferlösung ein Citrat-Natronlauge-Puffer verwendet wird.

45 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch **gekennzeichnet**,

daß die zu untersuchende Badlösung zumindest während der Ermittlung der Strom-Spannungsbeziehung gerührt wird.

50

55

FIG 1

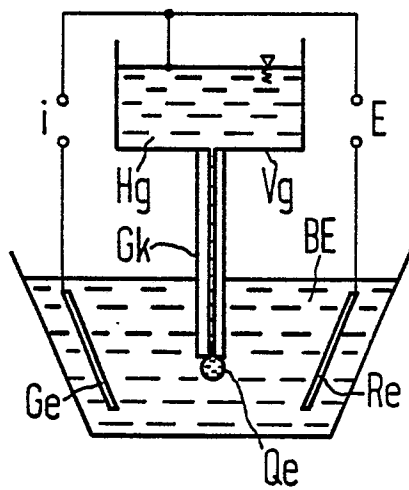


FIG 2

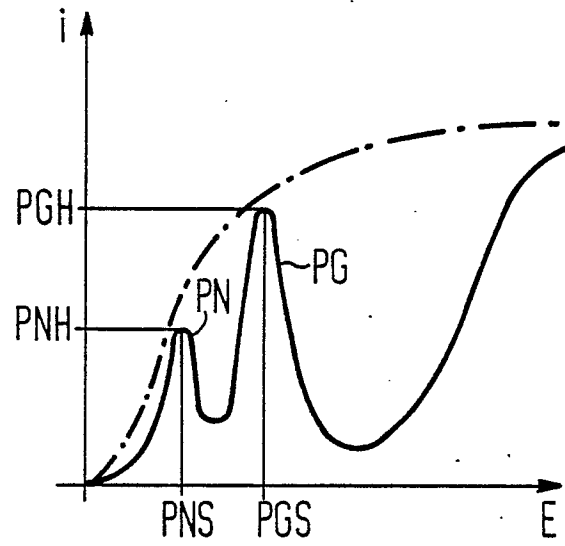


FIG 3

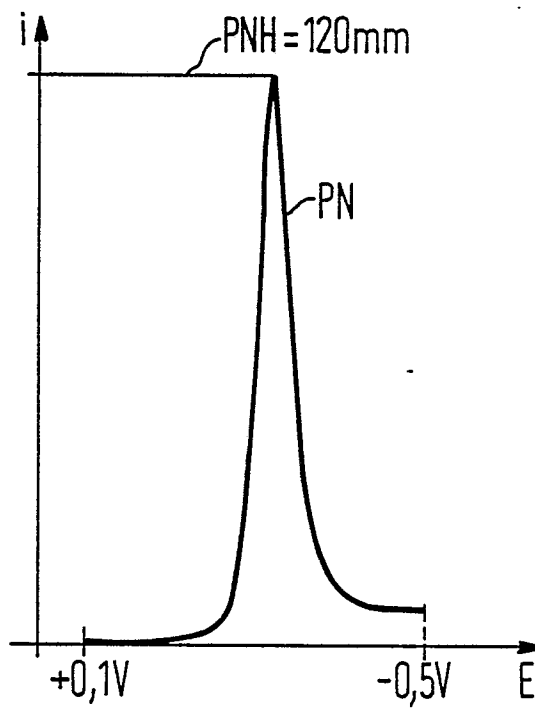


FIG 4

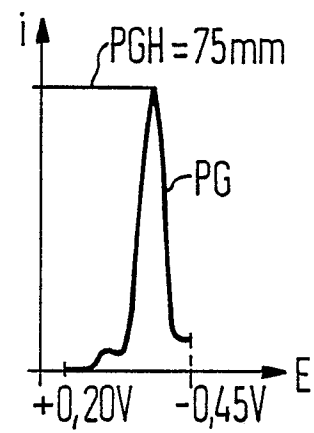


FIG 5

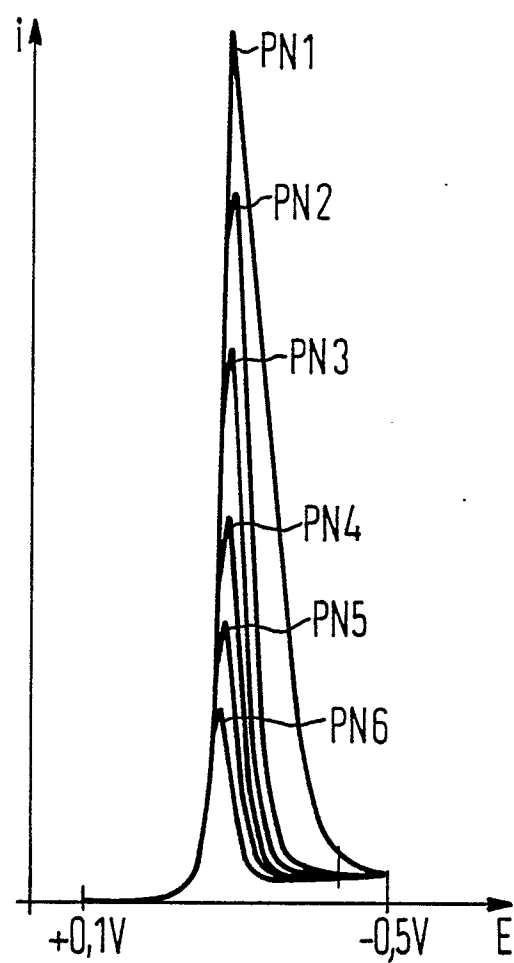


FIG 6

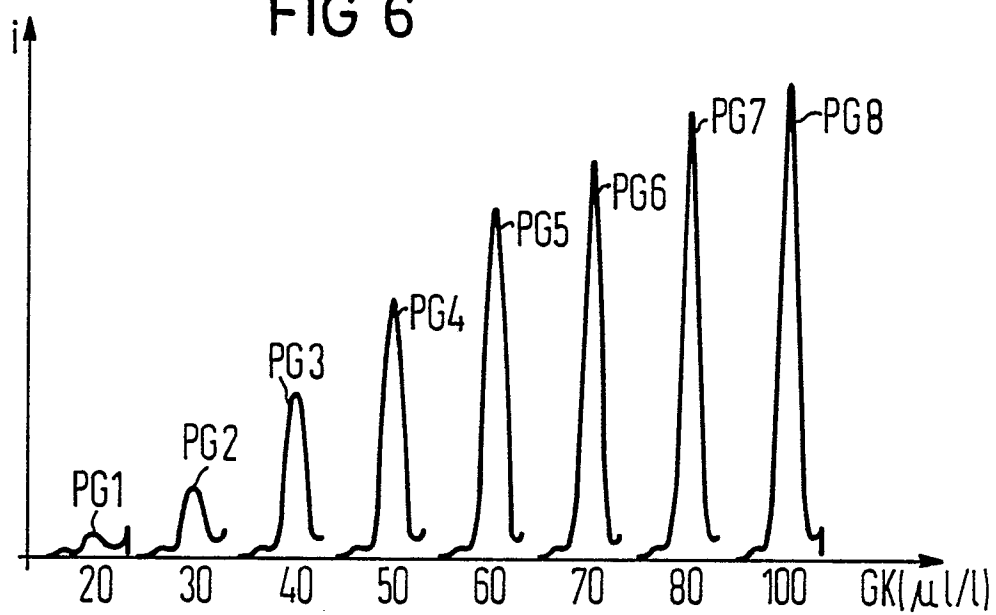


FIG 7

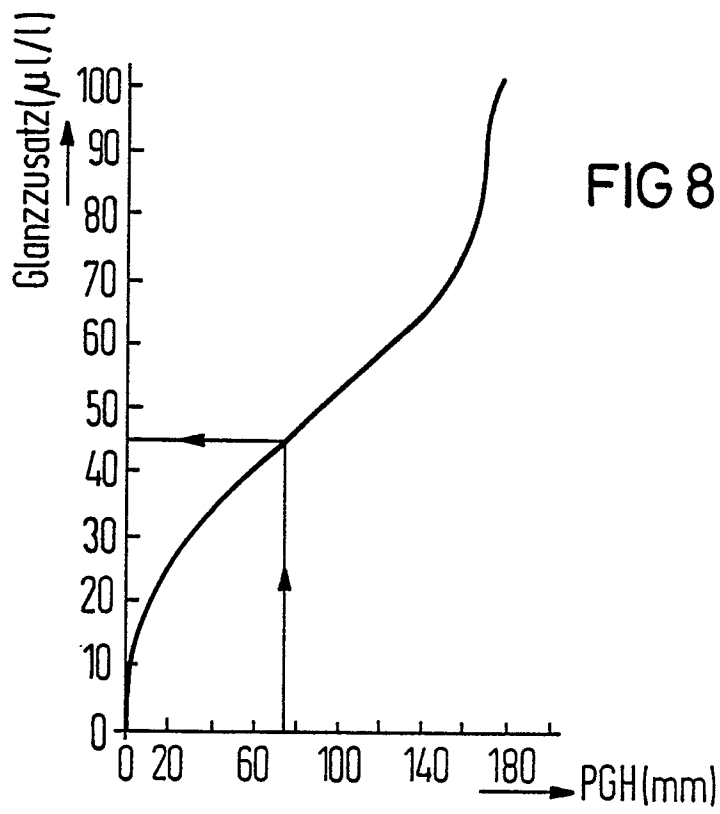
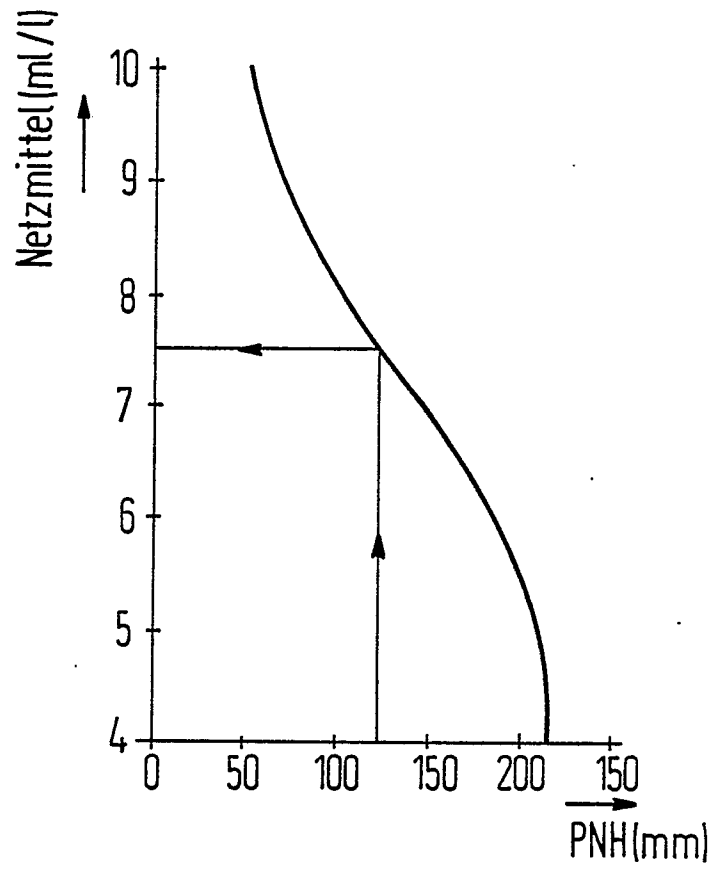


FIG 8



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A, D	PLATING AND SURFACE FINISHING, Juni 1981, Seiten 78-83, US; M.L. ROTHSTEIN et al.: "Polarographic methods of analyzing plating baths"		C 25 D 21/14

A	METALLOBERFLÄCHE, Band 20, Nr. 7, Juli 1966, Seiten 320-321, DE; VON A.V. KRUSENSTJERN et al.: "Die polarographische Bestimmung von Saccharin in galvanischen Nickelbädern"		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 25 D G 01 N
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26-08-1987	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	