

Gleich bleibender Badzustand

Automatische Prozessregelung für saure Kupferelektrolyte

Mathias Opper, Zwingenberg

Elektrochemische Messungen ermöglichen eine Aussage über die Abscheidebedingungen galvanischer Bäder. Dies macht sich der Kupfer-Operator für die Prozessregelung zu Nutze. Der Regler dosiert Badbestandteile automatisch nach und garantiert einen gleich bleibenden Badzustand des sauren Kupferelektrolyten, was vor allem für die Druckindustrie von Bedeutung ist.

Für die automatische Prozessregelung galvanischer Bäder gibt es im Wesentlichen zwei Konzepte. Eine Methode beruht auf der Automatisierung der chemischen Analyse der Badbestandteile. Die praktische Anwendung beschränkt sich jedoch auf wenige einfach zusammengesetzte Elektrolyte; eine Aussage über den Elektrolytzustand ausschließlich anhand chemischer Analysen ist in den meisten Fällen unvollständig, der apparative Aufwand zu hoch [1]. Die zweite Möglichkeit ist die Prozessregelung über elektrochemische Messungen. Sie ermöglicht es, die Abscheidungsbedingungen des Elektrolyten zu bestimmen und zu steuern.

Vorbild Zink-Operator

Für die automatische Prozessregelung des alkalischen cyanidfreien Zinkverfahrens befinden sich seit etwa zwei Jahren drei Zink-Operatoren [2] im praktischen Einsatz. Diese überwachen und korrigieren sowohl die Badgrundwerte als auch die Additivkomponenten des Verfahrens.

Sämtliche Badkomponenten werden im Zink-Operator über elektrochemische Messungen bestimmt. Die Genauigkeit der Zinkanalyse erwies sich in der Anfangsphase als problematisch, da die Messung sehr empfindlich auf die Aktivität der Messelektrode und die Elektrolytttemperatur reagiert. Die Auswertung gestaltete sich schwieriger als erwartet. Mittlerweile wurde diese Messungenauigkeit der Zinkanalyse auf eine Abweichung von $\pm 0,5$ g/l verbessert. Das war möglich durch eine zusätzliche Temperaturmessung und die automatische Ka-

librierung mit Hilfe einer Eichlösung mit bekanntem Zinkgehalt. Die Regelkarte (Bild 1) zeigt die Abweichungen der Zinkanalysen des Zink-Operators gegenüber der jeweiligen nasschemischen Analyse. Für cyanidfreie alkalische Zinkverfahren sind Abweichungen im Zinkgehalt von ± 1 g/l tragbar. Der Zink-Operator hält den für den jeweiligen Anwendungsfall definierten Sollzinkgehalt konstant, indem er anhand der Analysen Zinkkonzentratlösung aus dem Löseabteil automatisch nachdosiert. Flüssige Natron- beziehungsweise Kalilauge wird

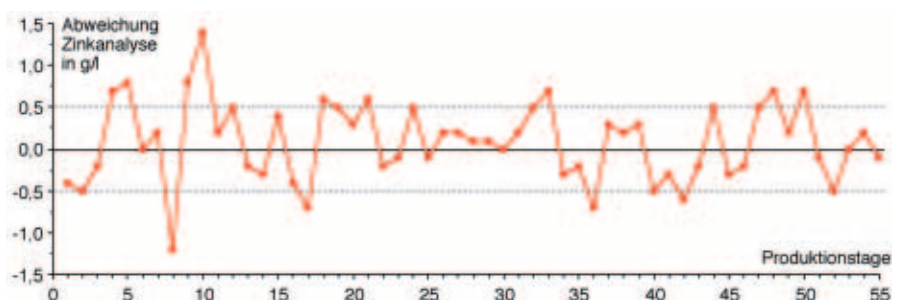


Bild 1. Abweichungen der Zinkanalyse des Zink-Operators von nasschemischen Kontrollanalysen

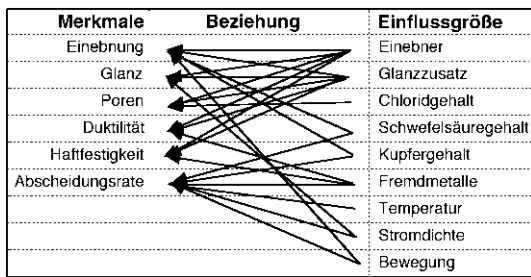


Bild 2. Abscheidungsmerkmale und Einflussgrößen

anhand der Ergebnisse aus den Leitfähigkeitsmessungen nachdosiert.

Bezüglich der Additivkomponenten arbeitet das System sehr stabil. Sowohl die Schichteigenschaften (hier sind vor allem Duktilität, Metallverteilung und Glanzgrad entscheidend) als auch die Abscheidungsrate sind seit Beginn der automatischen Prozessregelung konstant geblieben; es sind weder Überdosierung noch Additivmangel aufgetreten.

Der Wartungsaufwand beschränkt sich für den Anwender auf regelmäßiges Kontrollieren und Auffüllen der Additivvorratsflaschen, der Mikrodosiereinrichtungen im Zink-Operator und des Behälters für die Eichlösung der Zinkanalyse. Die Messelektrode muss im Abstand von zwei bis vier Monaten gewartet werden (abhängig von der Produktionszeit pro Tag). Dafür wird ein Schleifkontakt gereinigt beziehungsweise ausgetauscht.

Erweiterung des Konzepts auf andere Elektrolyte

Der erfolgreiche praktische Einsatz des Zink-Operators war der Anlass, Operatoren für andere galvanische Verfahren zu entwickeln. Automatische Prozesskontrolle ist besonders für stoffintensive Verfahren interessant, bei denen konventionelle nasschemische Analysen auf Grund ihres hohen Zeitaufwandes einer Automatisierung im Wege stehen. Dies ist zum Beispiel bei der sauren Verkupferung von Tiefdruckzylindern der Fall, wo auf Grund der idealen Geometrie (konstanter Anoden-Kathoden-Abstand) und der Rotation des Zylinders (kontrollierter Stofftransport) mit hohen Stromdichten gearbeitet wird, um innerhalb einer kurzen Zeit eine möglichst hohe Schichtdicke zu erzielen. Daraus ergibt sich eine hohe Badbelastung; die Abscheidungsbedingungen im Elektrolyten ändern sich sehr schnell.

Funktionsweise des Kupfer-Operators

Im sauren Kupferelektrolyten müssen sämtliche Komponenten in engen Grenzen konstant gehalten werden, damit die Abscheidungsbedingungen gleich bleiben und damit die Schichteigenschaften, zum Beispiel Härte und Duktilität. Das bedingt eine ständige Kontrolle

der Konzentration folgender Badbestandteile:

- ▶ Kupfer,
- ▶ Schwefelsäure,
- ▶ Chlorid,
- ▶ Glanzzusatz,
- ▶ Einebner.

Infolge der Badalterung und durch Schwankungen in den Badgrundwerten ändern sich die benötigten Mengen an Glanzzusatz und Einebner. Die Analyse der absoluten Mengen im Elektrolyten (zum Beispiel durch HPLC) lässt folglich keine direkten Rückschlüsse auf die Abscheidungsbedingungen zu. Grundsätzlich beeinflussen immer mehrere Faktoren die Abscheidungsbedingungen und die daraus resultierenden Schichtmerkmale, wobei sich die einzelnen Faktoren gegenseitig verstärken oder einander entgegengesetzt wirken können (Bild 2).

Die wirklichen Abscheidungsbedingungen erfährt man ausschließlich aus Testabscheidungen. Konventionell geschieht dies durch die Beschichtung von Hullzellenblechen.

Der Kupfer-Operator geht einen ähnlichen Weg: Durch die Aufnahme von Stromspannungskurven wird der momentane Badzustand aufgezeichnet. Eine Stromspannungskurve stellt das Resultat sämtlicher Einflussgrößen dar (Bild 3). Sie enthält die notwendigen Informationen über die jeweiligen Ab-

scheidungsbedingungen und kann somit als eine Art „elektronisches Hullzellenblech“ betrachtet werden, das sich im Gegensatz zum echten Hullzellenblech mit Hilfe des Computers automatisch auswerten lässt.

Die elektrochemische Messung beruht auf dem Prinzip der zyklischen Voltammetrie, wobei mit der klassischen Dreielektroden-Anordnung (Bild 4) das Potenzial (U) zwischen Arbeits- und Bezugslektrode eingestellt wird und der aus der Zellspannung (U_z) resultierende Strom (I) zwischen Arbeits- und Gegenlektrode fließt.

Messzelle und Elektroden sind so konstruiert, dass sie geringen Wartungsaufwand erfordern. Datenerfassungs- und Elektrodensystem werden während der Messzyklen automatisch kalibriert. Von der für jeden Anwendungsfall unterschiedlichen, optimalen Elektrolytzusammensetzung wird eine Stromspannungskurve aufgezeichnet und diese als Soll-Kurve im Kupfer-Operator abgespeichert. Ein ständiger Vergleich des Ist-Zustands (Stromspannungskurve der aktuellen Badprobe) mit dem Soll-Zustand zeigt, ob der Elektrolyt richtig eingestellt ist.

Beim Registrieren einer Abweichung vom Soll-Zustand ermittelt der Operator durch Testdosierungen in die elektrochemische Messzelle, wie viel von jeder Additivkomponente nachdosiert werden muss, um den Soll-Zustand wieder zu erreichen.

Neben den Additiven sind, wie oben erwähnt, die Badgrundwerte (Kupfer-, Schwefelsäure- und Chloridgehalt) für die Abscheidungsbedingungen verantwortlich. Im Messzyklus des Operators werden auch die Badgrundwerte überprüft. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten hängt vor allem von der Schwefelsäurekonzentration ab. Registriert der Opera-

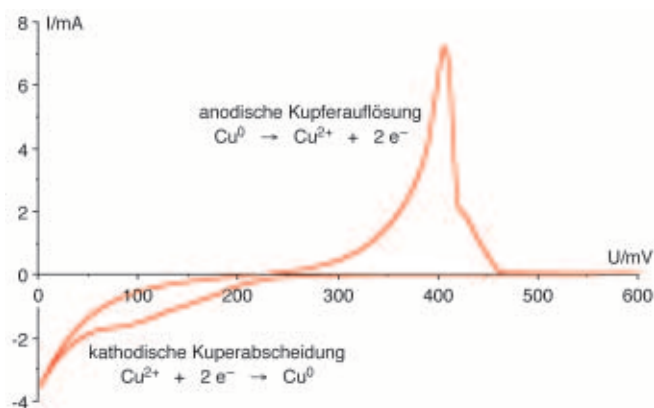


Bild 3. Stromspannungskurve: 50 mV/s, Au-Scheibenelektrode, 1600 U/min, saurer Kupferelektrolyt

tor ein Absinken der Leitfähigkeit, dosiert er Schwefelsäure nach. Der Kupfergehalt wird durch eine Photometer-Sonde ermittelt. Hier wird die Eigenfarbe des sauren Kupferelektrolyten genutzt, was die Bestimmung des Metallgehalts im Vergleich zum alkalischen Zinkverfahren wesentlich erleichtert. Zur Bestimmung des Chloridgehaltes wird das Signal der anodischen Chloridoxidation im positiven Potenzialbereich jenseits der Kupferauflösung ausgewertet.

Die ermittelten Badgrundwerte sowie die berechneten Dosiermengen werden nach jedem Messzyklus angezeigt und auf der Festplatte des Operators gespeichert, wodurch eine lückenlose Dokumentation für die Qualitätssicherung gewährleistet wird. Durch die Einbindung von bestehenden Dosiersystemen kann die Badeinstellung voll automatisiert werden.

Erste Installation

Der erste im Einsatz befindliche Kupfer-Operator versieht zur Zeit seinen Dienst bei der Beschichtung von Tiefdruckzylindern. Dort sorgt er seit mehr als sechs Monaten für gleich bleibende Porenfreiheit und Schichthärte der Kupferschicht, was für die anschließende mechanische Bearbeitung entscheidend ist. Durch die Kupferanalyse über eine Photometersonde musste hier in der

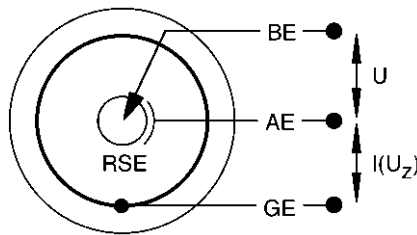


Bild 4. Messzelle und Messprinzip (BE = Bezugselektrode, AE = Arbeitselektrode, GE = Gegenelektrode, RSE = rotierende Scheibenelektrode)

Praxiserprobung keine weitere Optimierungsarbeit geleistet werden.

Ausblick

Die Druckindustrie ist nicht die einzige Branche, für die das Operatorenkonzept interessant sein dürfte. Auch in der Halbleitertechnik werden zur Zeit verstärkt saure Kupferelektrolyte zur Herstellung von Interconnect-Verbindungen für die neuen Prozessor-Generationen verwendet. Für die Beschichtung dieser Mikrostrukturen sowie für die Beschichtung von immer komplexeren und kompakteren Leiterplatten ist eine gleich bleibende Elektrolytqualität ebenfalls von entscheidender Bedeutung für die Produktqualität und die Prozessoptimierung.

Die gute Übertragbarkeit des Zink-Operator-Konzeptes auf den sauren Kupferelektrolyten zeigt, dass das Operatorenkonzept mit Sicherheit auf weitere Elektrolyttypen angewendet werden kann. Mit den zunehmend hohen Anforderungen an die konstante Qualität beschichteter Bauteile und dem steigenden Interesse an Qualitätssicherung und Prozessoptimierung wird die automatische Prozessregelung, wie sie die Operatoren leisten, in Zukunft in verstärktem Maße angewendet werden.

Literatur

- 1 Preikschat, P. und Jansen, R.: Elektrochemische automatische Prozessregelung für galvanische Elektrolyte, Galvanotechnik 90 (1999) 9, S. 2416–2424
- 2 Jansen, R. und Preikschat, P.: Elektrochemische Prozessregelung – Cyanidfreie alkalische Verzinkung automatisch regeln, Metalloberfläche 53 (1999) 11, S. 46

Der Autor dieses Beitrags

Mathias Opper, Jahrgang 1972, studierte Chemische Technologie an der FH Darmstadt. In seiner Diplomarbeit beschäftigte er sich mit dem Thema „Prozessführung eines cyanidfreien alkalischen Zinkelektrolyten“. Seit 1999 ist er als Entwicklungs- und Anwendungsingenieur bei der Firma SurTec, Zwingenberg, tätig.

Foto: MDC Dätwyler