

Application de la polarographie à l'industrie galvanoplastique

par Patrick Legrand

(EG et G Instruments, 4, place de la Balance, 94150 Rungis)

Les problèmes

Le contrôle chimique des bains de galvanoplastie est un problème difficile. Il est souvent nécessaire de contrôler, non seulement la concentration du métal que l'on veut déposer, mais aussi les niveaux des concentrations d'autres éléments qui sont présents à l'état de traces ou en quantités importantes. Ces concentrations peuvent être critiques, l'existence de certaines impuretés élémentaires dans le produit final pouvant avoir un effet délétère sur les propriétés physiques et chimiques, et influencer fortement la commercialisation du produit. Les éléments organiques peuvent être présents en tant que réactifs chimiques, mais aussi en tant que réactifs « inertes » pour augmenter la qualité ou la brillance du dépôt. Bien évidemment, la contamination par les éléments organiques sous forme de trace peut être aussi la cause de défauts de surface.

L'industrie électronique à cet égard, se montre très exigeante, les pièces complexes qui sont « plaquées » demandent un excellent « pouvoir de dépôt ». D'autre part, les propriétés électriques, mécaniques et chimiques du dépôt ne peuvent souffrir aucun compromis dans le procédé de fabrication. Dans le but d'allier ces exigences, le chimiste a développé une grande quantité de bains spécifiques. La mesure précise et le contrôle de la chimie des bains sont décisifs si l'on veut obtenir des résultats reproductibles.

Les solutions apportées par la polarographie

L'utilisation des techniques polarographiques est naturellement adaptée pour résoudre les problèmes analytiques de l'industrie galvanoplastique : ce sont les mêmes principes électrochimiques qui sont employés. Une dilution importante préalable de l'échantillon n'est en général pas nécessaire : ce facteur minimise une source d'erreur inhérente à de nombreuses autres techniques. Dans la plupart des analyses qui vont suivre, la méthode polarographique utilisée est la méthode impulsionsnelle qui est une variation moderne de la méthode classique de mesure en courant direct. Elle constitue un outil analytique puissant, très sensible et très souple. Elle est d'autre part beaucoup plus sélective, ce qui est important dans les bains de galvanoplastie où l'on doit mesurer

Tableau 1.

| DANS CES BAINS | LA POLAROGRAPHIE PEUT DÉTERMINER : | | |
|-------------------------|------------------------------------|------------------------------|--|
| | Constituant principal | traces métalliques | additifs organiques |
| SULFATE DE ZINC | Zinc | Cu - Cd - As | O Chlorobenzaldéhyde |
| PALLADIUM | Palladium - Chlore | Sn | Hydroquinone |
| CYANURE D'OR | Au(I) ; Au(III) Cyanure libre | Cd - Co - Cu - Zn Fe - Cr | |
| NICKEL HATT | Ni - Cl - Acide Borique | | Saccharine O - Benzaldéhyde Acide sulfonique |
| SULFAMATE DE NICKEL | Nickel | | Saccharine |
| CUIVRE CHIMIQUE | Cr Formaldéhyde | | Mercaptobenzotiazole |
| SULFATE DE CUIVRE | Cuivre | | Thiourée et Dérivés |
| PYROPHOSPHATE DE CUIVRE | Cuivre | | |
| CYANURE DE CUIVRE | Cuivre - Cyanure libre | | |
| BAINS DE SOUDURE | Plomb - Etain II | Etain IV | |
| LAITON | Cuivre - Zinc | Plomb - Arsenic | |
| NICKEL - COBALT | Nickel - Cobalt | | |

couramment la concentration d'un élément en présence d'un autre 10 000 fois plus concentré.

Une introduction relativement simple concernant la polarographie à impulsions différentielles peut être trouvée dans notre note d'application P2 « Bases de la polarographie ».

La composition des bains peut varier de manière importante. Le tableau I illustre le domaine d'application très large de la polarographie. Les exemples ci-dessous sont présentés en trois parties :

- Composants principaux.
- Métaux sous forme de traces.
- Additifs organiques.

Composants principaux

La polarographie impulsionsnelle est communément considérée comme étant une technique pour analyser les traces, et est utilisée pour la détermination des matériaux en faibles concentration en métaux. Dans l'industrie galvanoplastique, cependant, la concentration en métaux est très élevée. Il suffit alors de diluer un échantillon du bain à analyser, directement dans la cellule.

1. Bain d'or - cyanure

Il existe un très grand nombre de formulations pour ce type de bain. Diverses compositions ont été imaginées pour obtenir des compromis entre :

- la brillance,
- la ductibilité,
- la couleur,
- la pureté,
- la résistance à haute température,
- la résistance à l'oxydation,
- l'aptitude à former des eutectiques avec le silicium,
- la soudabilité,
- l'homogénéité, etc.

La mesure précise de la concentration en or est importante à la fois pour des raisons économiques et techniques. Cet exemple illustre également l'aptitude de la méthode à différencier l'or (I) et l'or (III).

L'or (I) est l'espèce active dans les bains de cyanure. Cependant, en utilisation prolongée, une quantité importante d'or (III) peut apparaître comme « sous-produit » de la réaction. L'effet de cette contamination intrinsèque est de réduire l'efficacité du courant dans le bain.

La figure 1 montre l'analyse par polarographie à impulsion différentielle d'un bain de cyanure d'or acide avec dosage de l'or (I). Pour cette détermination, 10 µl du bain ont simplement été ajoutés à une solution de 10 ml de Na OH/EDTA et analysés. La figure est le polarogramme d'un échantillon avec calcul automatique de sa concentration.

La figure 2 montre que la hauteur du pic est directement proportionnelle à la concentration en or (I), (essais effectués sur des standards de concentrations connues). Cette procédure est typique de la méthode polarographique. Le temps total d'analyse (qui inclut le calcul quantitatif) est d'environ 5 minutes par échantillon. Ceci est réalisé par un polarographe muni d'un microprocesseur.

Une méthode polarographique pour l'analyse simultanée de l'or (I), l'or (III) et le cyanure libre, est décrite par Okinaka des laboratoires Bell (Murray Hill, New Jersey) (Note d'application disponible : P4. Tirée de *Plating and surface finishing*, septembre 1979).

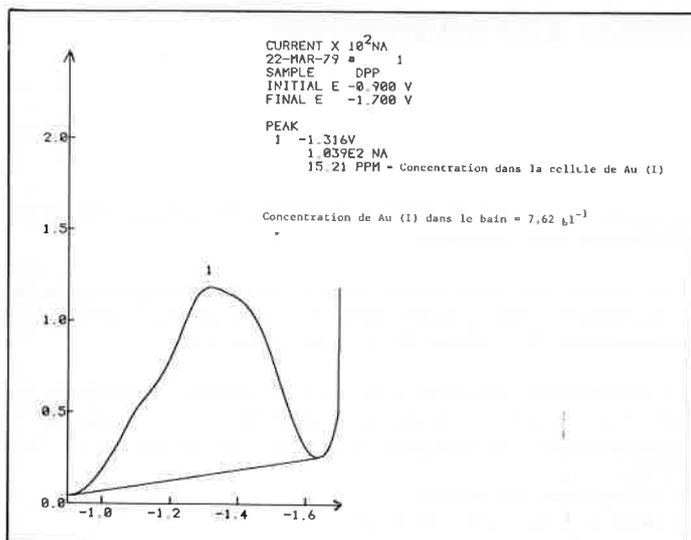


Figure 1.

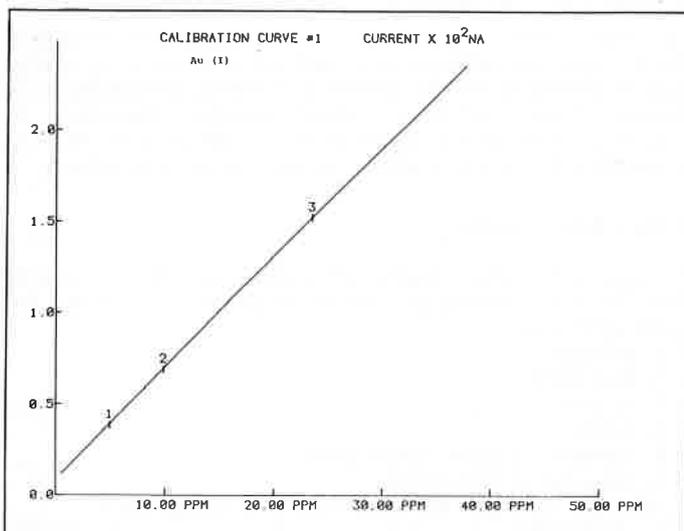


Figure 2.

2. Bains de cyanure de cuivre

L'espèce prédominante dans ce bain est le complexe dont l'extrême stabilité $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ entraîne une faible efficacité du courant dans ces solutions. Cependant, ce type de bains montre un excellent pouvoir couvrant qui favorise son utilisation comme première couche suivie d'une déposition de cuivre à l'aide de solutions de sulfate ou pyrophosphate.

L'analyse polarographique du complexe $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ est simple. Dans une solution de thiocyanate de potassium et d'acide acétique, le cuivre peut être analysé quantitativement à un potentiel de $-0,55 \text{ V}$ (par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl). Un tampon acétate utilisé comme électrolyte support pour les bains de sulfamate de nickel est inopérant pour la détermination du cyanure de cuivre (stabilité du complexe trop grande). Cependant, pour les bains de cuivre de « haute efficacité » et ne contenant pas de cyanure, une grande variété d'électrolyte peut être utilisé avec des résultats satisfaisants tels que l'acide sulfurique, les tampons acétates et phosphates.

3. Bains de cuivre chimique

Ces bains contiennent de fortes concentrations de cuivre, du formaldéhyde et un agent de chélation dans une solution basique. Le substrat, qui doit être plaqué, est tout d'abord plongé dans un

catalyseur, contenant en général un métal noble. Quand le substrat est immergé dans le bain de cuivre chimique, le dépôt du cuivre dû à la réduction par le formaldéhyde se produit spontanément. Dans ce cas, le dépôt est le résultat direct d'une réaction chimique. Dans ce bain, il est nécessaire de contrôler les concentrations de cuivre, de formaldéhyde, et de la base. Malheureusement, ces éléments ne sont pas naturellement analysables par la même technique. La polarographie impulsionnelle est cependant appropriée pour analyser de tels échantillons. Ainsi que le montre la figure 3, le formaldéhyde et le cuivre peuvent être déterminés directement en une seule analyse après addition de quelques microlitres de l'échantillon dans 10 ml de NaOH/EDTA . La base est mesurée facilement par titration.

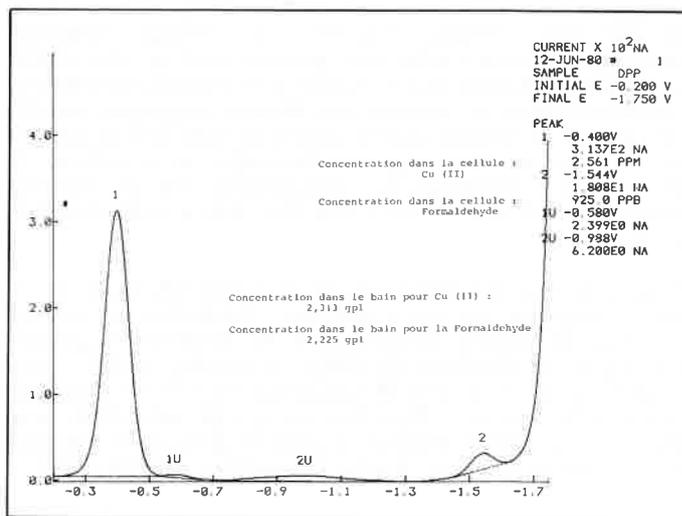


Figure 3.

Ce même bain contient fréquemment environ 25 ppm de mercaptobenzothiazole comme additif. Fortuitement, cet élément présente un pic à $-0,9 \text{ V}$ (Ag/AgCl) et peut ainsi être déterminé en même temps que le cuivre et le formaldéhyde.

4. Bains nickel-Watt

Ce type de bain conduit à un fini ductile et brillant. L'analyse complète de ce bain est facile par polarographie. Dans ce bain, le nickel, le chlorure et l'acide borique ont des concentrations de l'ordre de 30 à 40 g par litre. Ces éléments peuvent être déterminés simultanément en prenant comme électrolyte support $0,1 \text{ KNO}_3/100 \text{ g/l}$ mannitol. Le mannitol est utilisé pour rendre l'acide borique électroactif. Cet exemple montre la possibilité de mesurer polarographiquement des composés qui diffèrent radicalement dans leurs propriétés chimiques (figure 4).

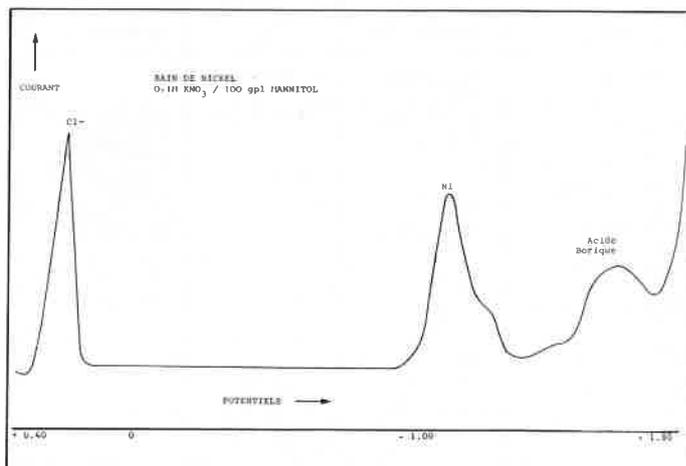


Figure 4.

5. Bains de sulfamate de nickel

Une méthode similaire peut être utilisée pour déterminer Ni^{2+} dans les bains de sulfamate de nickel. Cet électrolyte est utilisé essentiellement pour les applications de placage ou électroformage industriels, où de hautes vitesses de déposition sont désirées. L'électrolyte support utilisé est un tampon acétate. En fait, le nickel peut être analysé dans un grand nombre d'électrolytes différents ce qui donne une grande liberté à l'utilisateur pour développer une méthode polarographique.

6. Bains de soudure plomb-étain

Ces bains sont utilisés directement sur des plaques de circuits intégrés. L'étain « actif » est sous forme de Sn^{2+} . Le plomb et l'étain ont des concentrations de l'ordre de 30 à 40 g/l. Du fait de la facilité de l'étain (II) à s'oxyder sous forme de Sn (IV) il n'est pas suffisant de mesurer l'étain total pour contrôler le bain. Du fait que l'activité polarographique des espèces dépend de leur état d'oxydation, cette technique peut être utilisée pour déterminer la concentration en Sn^{2+} . Dans un tampon acétate de pH 4, Pb^{2+} et Sn^{2+} sont actifs polarographiquement et peuvent être déterminés simultanément sans interférence des ions Sn^{4+} (figure 5).

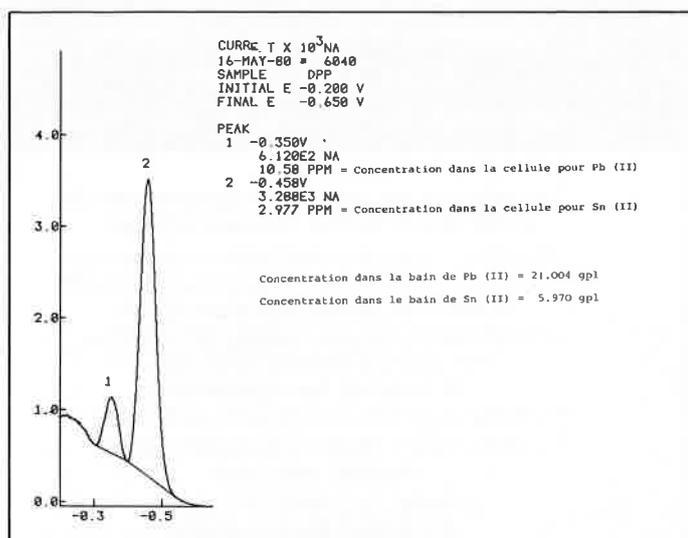


Figure 5.

Analyse des traces de métaux

1. Cuivre et cadmium dans les électrolytes de zinc

Le contrôle des traces de métaux dans les bains de galvanoplastie est souvent déterminant pour la qualité du produit final. Par exemple, les bains de zinc doivent contenir moins d'un ppm de cadmium et moins de 100 ppb de cuivre pour éviter la production d'impuretés et des courants de faible efficacité. Le fait que le zinc, composé prédominant, à une concentration de l'ordre de 125 g/l peut être dès lors un problème s'il est nécessaire de diluer afin d'obtenir la sensibilité requise pour une analyse par des méthodes autres que électrochimiques. L'utilisation de la méthode de redissolution anodique permet la détermination du cuivre et du cadmium en présence d'une grande quantité de zinc. Bond (*Anal. chem.*, 1979, 48, 12) décrit un procédé utilisant les techniques polarographiques pour la détermination des traces de cadmium, cuivre, plomb, antimoine, cobalt, nickel, thallium et arsenic dans un bain de zinc commercialisé. Le cuivre et le cadmium sont déposés à une goutte de mercure pendant pendant 15 secondes à un potentiel de -0,8 V (par rapport à une électrode de référence).

2. Métaux dans un bain d'or-cyanure acide

Un mode opératoire complet pour l'analyse de cadmium, cobalt, cuivre, zinc, fer, étain, et chrome dans ce type de bain a été décrit

Tableau 2.

| DÉTERMINATION POLAROGRAPHIQUE DE Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} , Cr^{4+} , DANS UN BAIN DE CYANURE D'OR | | | | |
|---|-----------|-------------|----------|------|
| 1. Digestion, 50 ml d'échantillon + 10 ml H_2SO_4 + 15 ml HNO_3 | | | | |
| 2. Filtration de l'or précipité et complément au volume initial | | | | |
| 3. Détermination des métaux dans les électrolytes suivants : | | | | |
| 2M NH_4OAc | 0,1M EDTA | 4M NH_4Cl | 0,1M KCl | |
| 2M HOAc | 2M NaOAc | 1M HCl | 1M NaOH | pH 7 |
| Cu | -0.07 | | | |
| Cd | -0.8 | | | |
| Zn | -1.1 | | | |
| Co | | | | 1.4 |
| Fe | | | | -0.1 |
| Sn | | | | 0.5 |
| Cr | | | | 0.5 |

par Miller (Plating, 1110, oct. 1961). La procédure est résumée dans le tableau 2. La méthode utilisée dans cette publication était la polarographie en courant direct. La seule différence qui doit être mentionnée est que la méthode impulsionnelle accroît la sensibilité d'un facteur compris entre 10 et 100. Le phénomène chimique dans les deux méthodes est exactement le même. La différence vient de la forme du signal appliqué à l'électrode de travail et la façon dont est mesuré le courant.

Le nombre relativement important d'électrolytes sélectionnés dans le tableau 2 a pour but d'obtenir la meilleure sensibilité pour chacun des éléments. En fait, dans des électrolytes supports tels que les tampons acétate, citrate ou phosphate, de nombreux métaux peuvent être dosés en une seule mesure. Le choix de l'électrolyte est fonction des exigences et des besoins.

Additifs organiques

Dans la mesure où la majorité des fonctions organiques est électroactive, la polarographie peut être appliquée à l'analyse d'un grand nombre de composés organiques.

Un problème général rencontré dans la détermination des additifs organiques présents dans les bains de galvanoplastie est la difficulté à disposer de composés en tant que standards purs. Ceci est dû au secret dont s'entourent les fabricants. Heureusement ces constituants sont habituellement disponibles en tant que concentrés utilisés pour renouveler les bains. On peut donc procéder à une approche empirique qui consiste à mesurer la proportion de la concentration initiale. On peut alors maintenir la concentration optimale de ce produit inconnu dans le bain.

1. Thiourée

La thiourée et ses dérivés sont des additifs universels pour augmenter la qualité et le fini des dépôts. Les méthodes traditionnelles pour déterminer ces composés en présence de fortes concentrations d'autres éléments résolvent encore mal le problème. La thiourée peut être simplement analysée par la polarographie impulsionnelle ou par redissolution cathodique.

Dans une solution de sulfate de cuivre, la thiourée peut être déterminée en analysant directement le bain non dilué. Comme le montre la figure 6, le pic obtenu est libre de toute interférence. La courbe obtenue après destruction de la thiourée par l'eau de brome (100 μ l dans les 10 ml de l'échantillon) permet de tracer la ligne de base. Il est ainsi possible de mesurer moins de 3 ppm de ce composé en présence d'un excès de Cu dans un rapport de 100 000.

2. 0-Chlorobenzoyldélyde

Ce « brillanteur » est couramment utilisé dans les bains de zinc. Il est réduit, à une goutte de mercure tombante, à environ -1,1 V (par rapport à une électrode de référence au calomel). Normale-

