



Application Note AN-PAN-1012

Chemisches Vernickeln für Halbleiter- und PCB-Industrie: Analyse von Nickel- und Hypophosphit-Gehalten

Reines Nickel ist ein silbrig-weißes Metall, das extrem hart, korrosionsbeständig und formbar ist. Aufgrund dieser bemerkenswerten Eigenschaften wird es vielfältig für Beschichtungen und Oberflächenbearbeitungen verwendet. Beim chemischen Vernickeln handelt es sich um ein autokatalytisches, chemisches Verfahren zur Beschichtung fester Werkstücke mit Nickel-Phosphor-Legierungen. Für dieses Verfahren wird ein chemisches Reduktionsmittel eingesetzt

(Natriumhypophosphit), um Metallionen auf Oberflächen abzuscheiden. Durch die begrenzte Lebensdauer der Chemikalien im Beschichtungsbad, besteht ein dringender Bedarf deren Verbrauch automatisch zu überwachen. Je länger das Bad verwendet wird, umso größer wird die Überladung des Elektrolyten mit Reaktionsprodukten, welche die Eigenschaften der Oberfläche und Beschichtung des Werkstücks beeinträchtigen.

Dieses Process Application Note stellt ein Verfahren

zur regelmäßigen Überwachung der aktiven Badbestandteile in einem stromlosen Nickelbad vor, um sicherzustellen, dass eine gleichmäßige Schicht

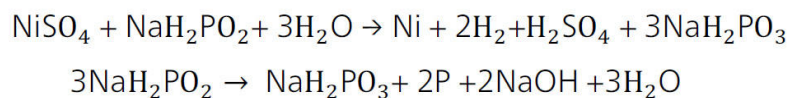
aus einer Nickel-Phosphor-Legierung abgeschieden wird.

EINFÜHRUNG

Chemische Vernickelungsbäder fördern die chemische Reduktion von Nickelionen zum Metall in sauren Elektrolytbädern. Dabei wird Natriumhypophosphit (NaH_2PO_2) als Reduktionsmittel verwendet, mit dessen Hilfe eine sehr korrosionsbeständige Nickel-Phosphor-Legierung auf der Materialoberfläche abgeschieden wird.

Die entscheidende Reaktion ist die chemische Reduktion der Nickel- und Wasserstoffionen durch das Hypophosphit, die zum Abscheiden von Nickel und Freisetzung von Wasserstoffgas führt (**Reaktion**

1). Eine geringe Wasserstoffgasbildung weist auf eine fehlende oder langsame Nickelabscheidung hin. Je schneller allerdings diese Reaktion abläuft, desto geringer ist der Phosphorgehalt in der Beschichtung. Andererseits ist mehr Phosphor in der Beschichtung enthalten, wenn die Reaktion verlangsamt wird. Beschichtungen mit hohem Phosphorgehalt (10–14 %) sind sehr korrosionsbeständig, während mit einem niedrigen Phosphorgehalt (3–7 %) eine höhere Abriebfestigkeit erreicht wird.



Reaktion 1 Reaktion der stromlosen Nickelabscheidung.

EINFÜHRUNG

Da Nickelionen und Hypophosphit während des Abscheidungsprozesses kontinuierlich verbraucht werden, müssen die Konzentrationen dieser Komponenten innerhalb definierter Toleranzen gehalten und kontinuierlich ergänzt werden, um eine gleichbleibende Qualität im Endprodukt zu erhalten. Während des Prozesses sinken die Konzentrationen von Sulfat und Natriumphosphit (NaH_2PO_3) stetig. Wenn das Bad über einen längeren Zeitraum verwendet wird, stellt dies daher den limitierenden

Faktor da. Da mehr Nickel als Phosphor gebildet wird, entsteht im weiteren Verlauf mehr Schwefelsäure als Natronlauge. Dies führt bei der Nickelabscheidung zu einer pH-Wert-Absenkung, die durch Zugabe von Natronlauge oder Ammoniak wieder angehoben werden muss. Nur eine exakte und reproduzierbare Bestimmung der prozessrelevanten Parameter kann sicherstellen, dass die verbrauchten Badkomponenten korrekt nachdosiert werden können, um eine optimale Prozessführung zu gewährleisten.

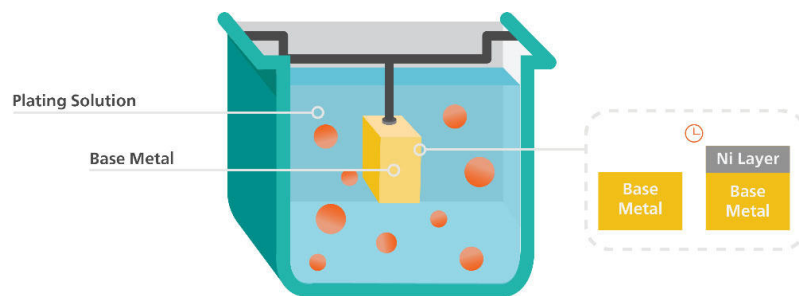


Abbildung 1 Schematische Darstellung des stromlosen Vernickelungsprozesses.

APPLIKATION

Mit dem **2060 Process Analyzer** von Metrohm Process Analytics (**Abbildung 2**) ist eine Online-Überwachung des pH-Wertes sowie Nickel- und Hypophosphitgehalts möglich. Alle Liquid-Handling-Schritte wie Probennahme, Dosierung von Reagenzien, Titration und Reinigung werden von Pumpen und Büretten durchgeführt, die vom Prozessanalysator gesteuert werden.

Die Analyse besteht aus der Überführung einer definierten Probenmenge für die Alkalinitäts- und Nickelanalyse oder die Natriumhypophosphitbestimmung.

Der 2060 Process Analyzer ermöglicht die gleichzeitige Überwachung verschiedener Badparameter mit einer einzigen Messung wodurch die Messfrequenz deutlich erhöht wird. Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgt als Direktmessung gegen eine kombinierte pH-Glaselektrode. Der Nickelgehalt wird als komplexometrische Titration gegen eine ionensensitive Elektrode durchgeführt. Der Reduktor Natriumhypophosphit wird durch Redox Titration nach Iod Vorlage und Rücktitration mit Thiosulfat gegen eine Platinelektrode bestimmt.



Abbildung 2 2060 Process Analyzer

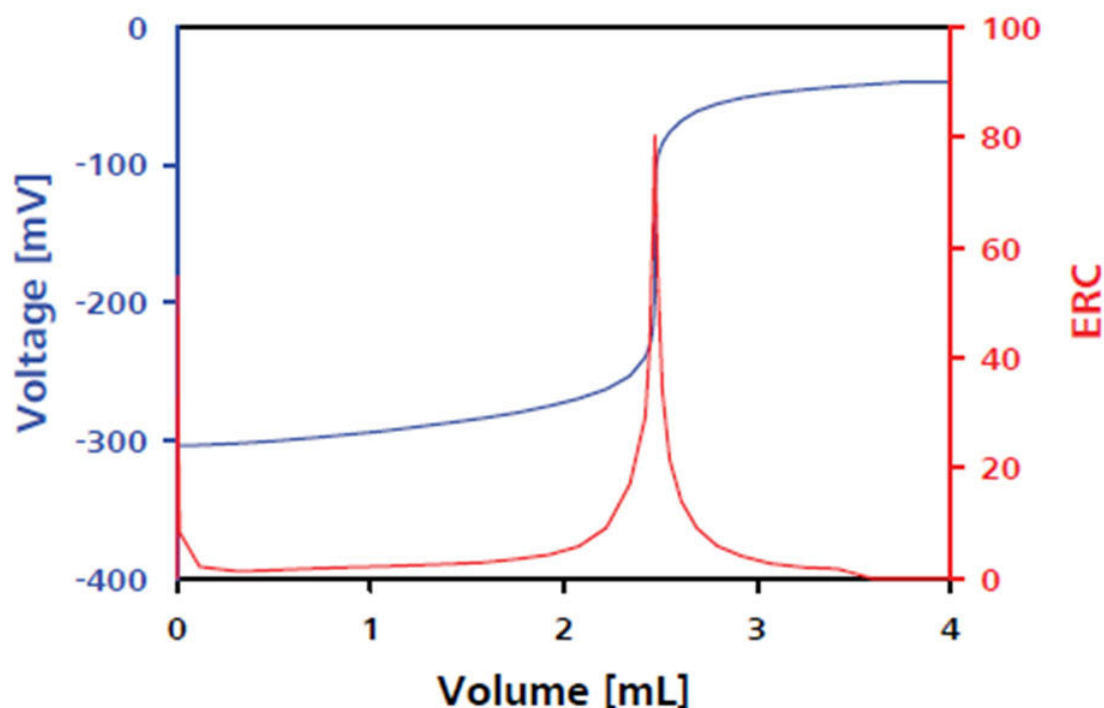


Abbildung 3 Rücktitrationskurve von Jod mit Thiosulfat. ERC: Equivalence Point Recognition Criterion.

Manuelle und nicht regelmäßige Analysen können die Produktqualität beeinträchtigen, die Ausbeute verringern und das Personal gefährlichen Bedingungen aussetzen. Die robusten Prozessanalysatoren verfügen über die Flexibilität, den Titrationsendpunkt automatisch zu erkennen, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sowie eine hohe Zuverlässigkeit und Dosiergenauigkeit der

Badbestandteile zu gewährleisten. Der 2060 Process Analyzer kann so programmiert werden, dass er in regelmäßigen Abständen Daten erfasst, ohne auf Laborergebnisse warten zu müssen. Liegen die Messwerte außerhalb der Spezifikation werden Bediener sofort informiert, so dass zeitnah Maßnahmen ergriffen werden können.

Tabelle 1. Zu überwachende Parameter in stromlosen Vernickelungsbädern

Analyt	Messbereich
Ni als Nickelsulfat (NiSO_4)	<10 g/l
NaH_2PO_2	1–12 %
pH	4.5–5.0

Das Wissen über die genaue Konzentration der aktiven Badbestandteile in einem Bad zur chemischen Vernickelung ist entscheidend für die Produktqualität. Dazu gehört das rechtzeitige Nachfüllen der verbrauchten Komponenten, um eine gleichmäßige Beschichtungsabscheidung und die Abtrennung von

gebildeten Verunreinigungen zu gewährleisten. Die Online-Überwachung von Galvanikbädern stellt die Qualität des Endprodukts sicher, was höhere Ausbeuten und weniger Ausfallzeiten sowie eine Reduzierung der Betriebskosten durch Verlängerung der Badlebensdauer bedeutet.

WEITERFÜHRENDE LITERATUR

Bestimmung von Säuren, Basen und Aluminium: Galvanikindustrie – Metalloberflächenbehandlung

Online- und Atline-Analyse von Säuren und Eisen in Beizbädern

BENEFITS FÜR TITRATION IM PROZESS

- Erhöhte Endproduktqualität und Metallumsatz (MTO) durch Online-Ermittlung der Badparameter
- Vollautomatische Diagnose – automatische Alarmer, wenn Proben außerhalb der Spezifikationsparameter liegen
- Sichereres Arbeitsumfeld und automatisierte Probenahme



CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

KONFIGURATION



2060 Process Analyzer

Der 2060 Process Analyzer ist ein Online-Analysengerät für die Nass-Chemie, das sich für zahlreiche Anwendungen eignet. Dieser Prozessanalysator bietet ein neues Baukastensystem, das eine zentrale Plattform hat, den sogenannten „Basisschrank“.

Der Basisschrank besteht aus zwei Teilen. Der obere Teil enthält einen Touchscreen sowie einen Industrie-PC. Im unteren Teil befindet sich der flexible Nassteil, in dem die Hardware für die eigentliche Analyse untergebracht ist. Wenn die Kapazität des Nassteils aus der Grundausstattung nicht ausreicht, um eine analytische Herausforderung zu bewältigen, kann der Basisschrank auf bis zu vier weitere Nassteilschränke erweitert werden. So lässt sich sicherstellen, dass selbst für die anspruchsvollsten Anwendungen genügend Platz vorhanden ist. Die zusätzlichen Schränke lassen sich so konfigurieren, dass jeder Nassteilschrank zwecks Erhöhung der Betriebszeit des Analysengeräts mit einem Reagenzienschrank, der über eine integrierte (kontaktlose) Füllstandserfassung verfügt, kombiniert werden kann.

Der 2060 Process Analyzer bietet verschiedene nasschemische Methoden: Titration, Karl-Fischer-Titration, Photometrie, Direktmessung und Standardadditionsverfahren.

Zur Erfüllung aller Projektanforderungen (oder all Ihrer Bedürfnisse) sind auch Probenaufbereitungssysteme erhältlich, die eine stabile Analyselösung garantieren. Wir können jedes Probenaufbereitungssystem liefern, unter anderem zum Kühlen oder Heizen, Druckmindern oder Entgasen, Filtrieren und für vieles mehr.