

Il ruolo e il controllo dei cloruri nei bagni galvanici di rame acido

Dott.ssa Francesca Bruni, ricercatrice presso il CDR Laboratorio Chimico "Francesco Bonicolini"

PG_2604

Questo articolo è stato sviluppato prendendo spunto dal lavoro di tesi di Caterina Borio, presso l'Università degli Studi di Firenze, condotto presso il Laboratorio LEA sotto la guida del Prof. Massimo Innocenti e del Dott. Walter Giurlani. Il lavoro ha fornito uno studio interessante per l'approfondimento delle metodologie analitiche applicate al controllo dei processi galvanici con una caratterizzazione approfondita del sistema CDR GalvanLab®.

1. Il ruolo dei cloruri nell'elettrodeposizione del rame acido

I bagni galvanici di rame acido sono ampiamente utilizzati nei processi di finitura superficiale grazie all'elevata efficienza di deposizione, alla buona capacità di livellamento e all'assenza dei composti cianurati tipici di alcune formulazioni alcaline.

La composizione più comune si basa su solfato di rame e acido solforico, a cui vengono aggiunti specifici additivi organici per controllare morfologia, brillantezza e uniformità del deposito. In questo sistema, anche gli ioni cloruro, Cl^- , svolgono un ruolo fondamentale. Pur essendo presenti a concentrazioni molto inferiori rispetto ai principali componenti del bagno, influenzano significativamente sia il comportamento elettrochimico del rame sia l'azione degli additivi organici.

In molte formulazioni industriali, la concentrazione dei cloruri viene mantenuta indicativamente nell'intervallo 80-120 mg/L, con valori target prossimi a 100 mg/L. Il range effettivamente ottimale deve tuttavia essere definito in funzione della formulazione del bagno e delle indicazioni del fornitore del processo.

I cloruri intervengono attraverso diversi meccanismi:

- contribuiscono al corretto comportamento anodico e aiutano a limitare fenomeni di polarizzazione della superficie dell'anodo;
- partecipano alla modulazione della deposizione nelle aree sottoposte a elevate densità di corrente;
- interagiscono con gli additivi organici, in particolare carrier o suppressor come il polietilenglicole, PEG, e accelerator come SPS;

- prendono parte ai fenomeni di adsorbimento e trasferimento di carica che avvengono all'interfaccia elettrodo-soluzione;
- favoriscono la formazione di specie intermedie contenenti rame e cloruro coinvolte nel meccanismo di deposizione;
- contribuiscono alla formazione di strutture interfaciali come i complessi PEG-Cl-Cu, che influenzano la cinetica di riduzione del rame.

La loro funzione, quindi, non può essere considerata indipendentemente dalla chimica complessiva del bagno. L'effetto dei cloruri deriva soprattutto dalla loro interazione con rame, superficie elettrodica e sistema di additivi.

2. Perché la concentrazione dei cloruri deve essere controllata

Il controllo della concentrazione di Cl^- rappresenta un parametro importante per mantenere stabile il processo galvanico. Una concentrazione insufficiente può compromettere l'efficacia del sistema di additivi e alterare la distribuzione della deposizione, con possibili conseguenze sulla brillantezza, sull'uniformità e sulla qualità superficiale del rame depositato. Al contrario, concentrazioni eccessive possono modificare l'equilibrio elettrochimico del bagno e favorire la formazione di specie poco solubili contenenti rame e cloruro. In determinate condizioni, la formazione di CuCl sulla superficie anodica può contribuire alla passivazione o alla comparsa di depositi superficiali indesiderati. La crescita di strutture nodulari o dendritiche può inoltre interferire con il corretto funzionamento dell'anodo e con la stabilità complessiva del processo.

Il mantenimento dei cloruri entro il range operativo stabilito permette quindi di:

- preservare la corretta dissoluzione anodica;
- mantenere stabile l'interazione tra cloruri e additivi organici;
- ridurre il rischio di difetti superficiali;
- migliorare la ripetibilità del processo;
- prevenire correzioni eccessive della composizione del bagno.

Il bilancio dei cloruri può essere ulteriormente complicato dalla composizione degli additivi utilizzati nel processo. Alcuni componenti organici possono essere introdotti sotto forma di sali cloruro. È il caso, per esempio, di molecole utilizzate come leveler, tra cui il Janus Green B.

Le aggiunte periodiche di questi prodotti possono quindi introdurre quantità addizionali di Cl^- nel bagno, rendendo difficile prevederne la concentrazione esclusivamente sulla base delle aggiunte dirette di acido cloridrico o di altre fonti di cloruro.

Per questo motivo, la gestione del parametro non dovrebbe basarsi soltanto sul dosaggio teorico, ma su una misura analitica periodica della concentrazione effettivamente presente nel bagno.

3. Tecniche analitiche per la determinazione dei cloruri

La determinazione dei cloruri nei bagni galvanici può essere effettuata mediante differenti tecniche analitiche. La scelta del metodo dipende da precisione richiesta, frequenza dei controlli, complessità della matrice e necessità di ottenere rapidamente il risultato.

Titolazione argentometrica

La determinazione mediante precipitazione con ioni argento rappresenta uno degli approcci più consolidati per l'**analisi dei cloruri**. Nella titolazione potenziometrica, il campione viene titolato con una soluzione di nitrato d'argento e il punto equivalente viene individuato attraverso la variazione del potenziale misurato da un opportuno sistema elettrodo.

Il metodo può fornire elevata accuratezza e ripetibilità, ma richiede una corretta standardizzazione del titolante, una gestione

accurata dell'endpoint e personale con adeguata esperienza analitica.

Cromatografia ionica

La cromatografia ionica, IC, permette di separare e quantificare gli ioni cloruro con elevata selettività. È particolarmente indicata quando è richiesta la determinazione simultanea di più specie ioniche oppure un'elevata capacità di discriminazione. L'applicazione al controllo di routine dei bagni galvanici può tuttavia essere limitata dalla necessità di preparazione e diluizione del campione, dai tempi analitici e dai costi associati alla strumentazione e alla sua gestione.

Metodi fotometrici

La determinazione spettrofotometrica dei cloruri richiede un approccio indiretto, poiché lo ione Cl^- non possiede un'assorbanza sufficientemente selettiva nella regione UV-Vis per consentirne una misura diretta nelle condizioni operative normalmente utilizzate. Per renderne possibile la quantificazione, il cloruro viene quindi fatto reagire con opportuni reagenti, generando una variazione di assorbanza correlabile alla sua concentrazione.

Alcuni metodi storicamente impiegati utilizzano reagenti contenenti mercurio, sfruttando l'elevata affinità del cloruro nei confronti del Hg(II) e la successiva formazione o liberazione di specie colorate, come sistemi basati sul complesso tiocianato ferrico. Esistono inoltre approcci alternativi basati sulla precipitazione di AgCl e sulla misura fotometrica della torbidità generata. Il principale vantaggio delle tecniche fotometriche è la possibilità di ottenere una determinazione rapida utilizzando una strumentazione relativamente semplice, caratteristica particolarmente interessante per il controllo di processo.

4. Il controllo rapido dei cloruri con CDR GalvanLab®

CDR GalvanLab® è un sistema di analisi fotometrica progettato per il controllo rapido dei principali parametri chimici direttamente nell'ambiente produttivo.

Per la determinazione dei cloruri nei bagni di rame acido, il sistema utilizza un metodo fotometrico dedicato che consente di ottenere il risultato in modo semplice e rapido, con una gestione automatizzata della misura e del calcolo della concentrazione.

L'approccio è pensato per semplificare i controlli di routine e rendere possibile un monitoraggio at-line del bagno galvanico, riducendo la necessità di ricorrere a strumentazione di laboratorio complessa e accorciando i tempi tra campionamento, analisi e intervento sul processo.

Sensibilità analitica

Nel corso della caratterizzazione del metodo sono stati determinati:

LOD, Limit of Detection: 0,03 mg/L

LOQ, Limit of Quantification: 0,08 mg/L

Questi valori risultano ampiamente inferiori alle concentrazioni normalmente riscontrate nei bagni industriali di rame acido e garantiscono quindi un'elevata sensibilità analitica rispetto al range operativo di interesse.

Robustezza rispetto alla matrice

Uno degli aspetti più critici nell'analisi fotometrica di un bagno di rame acido è rappresentato dalla matrice. L'elevata concentrazione di Cu(II) conferisce infatti al campione una marcata colorazione blu, mentre gli additivi organici presenti nel bagno possono introdurre ulteriori contributi cromatici.

La valutazione del metodo ha mostrato una buona robustezza rispetto a variazioni controllate del tempo di incubazione e alla colorazione caratteristica dovuta alla presenza di rame. È stata inoltre studiata l'influenza degli additivi utilizzati nella formulazione del bagno. Alcuni componenti con colorazione giallo-verde, come Make-Up e Brightener, possono determinare un effetto matrice estremamente ridotto. Alle concentrazioni operative previste dal processo, tuttavia, tale influenza rimane contenuta. Questa caratteristica è particolarmente importante perché consente di eseguire l'analisi direttamente sul bagno reale, dove rame, acido e additivi sono contemporaneamente presenti.

A completamento del sistema, CDR GalvanLab® utilizza kit di reagenti dedicati, pre-infiati e

pre-calibrati, pronti all'uso. Questa configurazione riduce le operazioni di preparazione, limita le possibili variabilità legate alla manipolazione dei reagenti e contribuisce a rendere il controllo analitico più semplice, ripetibile e facilmente integrabile nella routine di produzione.

Conclusioni

Nei bagni galvanici di rame acido, i cloruri rappresentano un componente presente in piccole quantità ma con un'influenza significativa sull'equilibrio del processo. La loro concentrazione condiziona il comportamento anodico, l'interazione con gli additivi organici e la qualità finale del deposito. Per questo motivo non è sufficiente controllarne l'aggiunta teorica: è necessario verificare periodicamente la concentrazione effettiva presente nel bagno. Le tecniche tradizionali, come la titolazione argentometrica e la cromatografia ionica, rappresentano strumenti analitici consolidati. Nei controlli di processo frequenti, tuttavia, rapidità di esecuzione e semplicità operativa diventano fattori altrettanto importanti. L'approccio fotometrico utilizzato da **CDR GalvanLab®** permette di eseguire la determinazione dei cloruri direttamente nell'ambiente produttivo in pochi minuti, riducendo il tempo che separa il campionamento dalla disponibilità del risultato.

Un controllo più frequente consente di individuare rapidamente eventuali deviazioni della concentrazione, intervenire prima che queste influenzino la deposizione e mantenere il bagno galvanico all'interno delle condizioni operative stabili.

Ringraziamenti

Si desidera ringraziare **Caterina Borio**, autrice della tesi *"Determinazioni Analitiche nell'Industria Galvanica – Analytical Determinations in Plating Industry"*, il cui lavoro ha contribuito all'indagine analitica presentata in questo articolo. Un ringraziamento speciale va inoltre al **Laboratorio LEA**, in particolare al **dott. Walter Giurlani** e al **prof. Massimo Innocenti**, per la loro guida scientifica, la loro competenza e il loro prezioso contributo alla ricerca

Bibliografia

- [1] Borio, C. Determinazioni Analitiche nell'Industria Galvanica (Analytical Determinations in Plating Industry). Tesi di laurea, Università degli Studi di Firenze, Laboratorio LEA. Relatore: Dott. Walter Giurlani; correlatori: Prof. Massimo Innocenti e Dott. Paolo Giusti. Anno da verificare.
- [2] Healy, J. P.; Pletcher, D.; Goodenough, M. (1992). The chemistry of the additives in an acid copper electroplating bath: Part I. Polyethylene glycol and chloride ion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 338(1-2), 155-165. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80420-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80420-9)
- [3] Tan, M.; Guymon, C.; Wheeler, D. R.; Harb, J. N. (2007). The Role of SPS, MPSA, and Chloride in Additive Systems for Copper Electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2). <https://doi.org/10.1149/1.2401057>
- [4] Bonou, L.; Eyraud, M.; Denoyel, R.; Massiani, Y. (2002). Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: Direct current study supported by non-electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*, 47(26), 4139-4148. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00356-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00356-0)
- [5] Dow, W.-P.; Huang, H.-S.; Lin, Z. (2003). Interactions between Brightener and Chloride Ions on Copper Electroplating for Laser-Drilled Via-Hole Filling. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6, C134-C136. <https://doi.org/10.1149/1.1595311>
- [6] Li, Y. B.; Wang, W.; Li, Y. L. (2009). Adsorption Behavior and Related Mechanism of Janus Green B during Copper Via-Filling Process. *Journal of The Electrochemical Society*, 156, D119. <https://doi.org/10.1149/1.3071603>
- [7] Shen, G. Y. (2014). A Comparison of Three Methods Used for Determining Chloride in Acid Copper Sulfate Plating Bath. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Malaya, Kuala Lumpur.
- [8] Williams, W. J. (2013). Chloride. In *Handbook of Anion Determination*, pp. 291-330. Butterworths.
- [9] Haak, K. (1983). Ion Chromatography in the Electroplating Industry. *Plating and Surface Finishing*, September 1983.
- [10] Kramer, D.; Rosenberg, E.; Krug, A.; Kellner, R.; Hutter, W.; Hampel, W. (1994). Quantitative Determination of Chloride by Means of Flow Injection Analysis with Spectrophotometric Detection in the UV/VIS Range. *Mikrochimica Acta*, 116, 183-189. <https://doi.org/10.1007/BF01260363>
- [11] van Staden, J. F. (1991). Automated dilution in flow injection analysis with double on-line dialysis. A system for the determination of chloride in industrial effluents and plating bath solutions. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 340, 415-418. <https://doi.org/10.1007/BF00322413>
- [12] Maya, F.; Estela, J. M.; Cerdà, V. (2008). Spectrophotometric determination of chloride in waters using a multisyringe flow injection system. *Talanta*, 74, 1534-1538. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.09.031>
- [13] Giurlani, W.; Zangari, G.; Gambinossi, F.; Passaponti, M.; Salvietti, E.; Di Benedetto, F.; Caporali, S.; Innocenti, M. (2018). Electroplating for Decorative Applications: Recent Trends in Research and Development. *Coatings*, 8, 260. <https://doi.org/10.3390/coatings8080260>