

(19) DANMARK



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) PATENTSKRIFT

(11) 169155 B1

(21) Patentansøgning nr.: 2635/86

(51) Int.Cl.5

G 01 N 27/416

(22) Indleveringsdag: 04 jun 1986

(41) Alm. tilgængelig: 06 dec 1986

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 29 aug 1994

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 05 jun 1985 US 741492

(73) Patenthaver: *HUGHES AIRCRAFT COMPANY; 7200 Hughes Terrace; Los Angeles; CA 90045-00066, US

(72) Opfinder: Frank A. *Ludwig; US

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til overvågning af spor af bestanddele i en pletteringsbadopløsning

(56) Fremdragne publikationer

Andre publikationer: Sandia Report SAND 84-8815

(57) Sammen drag:

2635-86

Der angives en fremgangsmåde til overvågning af de mindre bestanddele, som påvirker pletteringsafsetningsegenskaberne i en pletteringsbadopløsning. Fremgangsmåden omfatter tilførsel af en forudbestemt jævnspænding til en driftselektrode i pletteringsbadopløsningen. Et konstant vekselstrømssignal overlejres jævnspændingen. Jævnspændingen varieres med en forudbestemt hastighed over et forudbestemt område, som omfatter spændinger, ved hvilke pletteringsmaterialet pletteres og depletteres. Vekselstrømmen for det tilførte vekselstrømssignal måles mellem driftselektroden og en modelektrode i pletteringsbadopløsningen, medens jævnspændingen varieres over det forudbestemte område. Målingen af vekselstrømmen i forhold til den varierende jævnspænding udtrykkes som et vekselstrømsspektrum. Ved at optimere alle veksel- og jævnspændingsvariable, frembringes spektre, som indeholder finstrukturer, og som gør overvågning af mindre pletteringsbadbestanddele, som påvirker pletteringsafsetningsegenskaberne, mulig.

Opfindelsen angår fremgangsmåder af den i indledningen til de selvstændige krav 1, 18 og 20.

Den foreliggende opfindelse angår generelt en voltametrisk- eller spændingsmålemetode, som tilvejebringer detaljerede vekselstrømsspektra eller "fingeraftryk", som har specifikke mønstre, der står i relation til og er indikative for sporbestanddele i pletteringsbadet, som vides at påvirke platteringsbadenes pletteringskvalitet. Anvendelse af vekselstrøms-10 fingeraftryk tilvejebringer en værdifuld metode til overvågning af ændringer i sporbestanddelenes sammensætning i pletteringsbadene og bedømmelse af pletteringsbadkvaliteten.

De vigtige egenskaber og karakteristikker for pletteringsafsætninger omfatter trækstyrke, strækbarhed, lodbarhed, ensartethed, blankhed og modstandsevne mod termiske chok. Disse pletteringsafsætningsegenskaber styres i det store og hele af mindre mængder af organiske tilsætningsstoffer, deres nedbrydningsprodukter, kemiske kontaminanter og andre sporbestanddele, som påvirker pletteringen.

Det er vigtigt, at pletteringsbadet kan overvåges kontinuert til sikring af, at koncentrationerne af sporbestanddelene forbliver inden for de grænser, som kræves til opnåelse af den ønskede pletteringsafsætning. Den nøjagtige styring af pletteringsafsætninger er navnlig vigtig ved plettering af kobber på printplader og andre elektroniske kredsløbskomponenter, hvor kvaliteten af kobberpletteringen skal styres nøjagtigt. Der har derfor været stor interesse i at frembringe metoder til overvågning og styring af mængden af sporbestanddelene i kobberpletteringsbade.

De i øjeblikket benyttede metoder til overvågning af sporbestanddele i pletteringsbadopløsninger omfatter differentialimpuls polarigrafi, periodisk voltametrisk deplettering, højpræstations-væskechromatografi (HPLC) og

UV-fluorescens. Ingen af disse metoder har af forskellige årsager været fuldstændigt vellykkede.

En af disse metoder, som har været anvendt til bedømmelse af pletteringsbadopløsninger, baserer sig på
5 brugen af cyklisk voltametri. Metoden er angivet i US patent nr. 4.132.605 og omfatter basalt anvendelse af en jævnstrøms-funktionsgenerator til at føre en arbejds-elektrode, som er anbragt i badopløsningen, gennem en voltametrisk cyklus, som omfatter et metalpletterings-
10 værdiområde og et metaldepletteringsværdiområde. Der er også anbragt en modelektrode i badopløsningen i serie med funktionsgeneratoren, og et coulombmeter anvendes til at måle ladningen af cyklens metaldepletteringsdel.

Med den cykliske voltametriske metode tilveje-
15 bringes der et enkelt indirekte signal, som har relation til pletteringshastigheden, og som er nyttig ved overvågning af pletteringsbadopløsninger med en eller to sporbestanddele, som påvirker pletteringshastighederne. Ikke alle sporbestanddele og tilsætningsstoffer, som på-
20 virker pletteringsegenskaberne, påvirker imidlertid også pletteringshastighederne. Tilsætningsstofferne for mange pletteringsbade indeholder også to, tre eller fire aktive sporbestanddele. Hver af disse aktive sporbestanddele udøver en forskellig virkning på egenskaberne af plette-
25 ringsafsætningen. Yderligere modificeres virkningen på pletteringsegenskaberne af en bestemt koncentration af disse forskellige bestanddele ved vekselvirkning med spormetalionkoncentrationer, sporanionkoncentrationer og ældning af badet. Ældning af badet medfører en ophobning
30 af spor af urenheder og nedbrydningsprodukter, som vekselvirker med og påvirker virkningen af tilsætningsstofferne. De talrige sporbestanddele, som findes i mange pletteringsbade, og de ekstremt komplekse vekselvirkninger mellem disse bestanddele, som bestemmer de endelige
35 pletteringsafsætnings-karakteristikker, bevirker, at enkelsvarsignalet for den cykliske voltametriske teknik er

utilstrækkeligt, når der kræves en omhyggelig styring og overvågning af pletteringsbadet.

En rapport "SAND84-8815" fra Sandia National Laboratory, Livermore, California, USA, beskriver en måle-
5 lemetode til overvågning af tilstedeværelsen af spor af organiske stoffer i pletteringsbad. Metoden går ud på at påtrykke en jævnspænding på en arbejds elektrode i pletteringsbadet, og at overlejlre på denne jævnspænding et konstant vekselstrømssignal, hvorpå jævnspændingen brin-
10 ges til at variere og man måler vekselstrømsrespons'et.

Sandia-metoden giver dog ikke mulighed for fin analyse af sporbestanddele i pletteringsbadet, nemlig mulighed for at anskueliggøre responsspids for hvert stof for sig uafhængigt af andre stoffers responsspids
15 og afhængigt af mængden af hvert stof.

Der er derfor et behov for tilvejebringelse af en enkel og effektiv metode til overvågning af højkvalitets-pletteringsbade, som tilvejebringer mere fuldstændige og meningsfyldte informationer angående de effekti-
20 ve koncentrationer af sporbestanddele i pletteringsbadet. En sådan metode er nødvendig til opnåelse af den nøjagtige styring af pletteringsafsætningsegenskaber, som er nødvendig for højkvalitets-plettering.

Med henblik herpå er en fremgangsmåde af den i
25 indledningen til krav 1 angivne art ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at der foretages kombineret variation af hver parameter der indbefatter spids-til-spids-spændingsværdien af vekselstrømssignalet, frekvensen af vekselstrømssignalet, skanderingshastigheden af jævnspændingen, værdiområdet for jævnspændingen, en eller flere af nævnte fasevinkler og forbehandlingen af arbejds elektroden, med henblik på bestemmelse af den specifikke værdi af hver parameter, der i kombination med de øvrige parametre giver et maksimum af spektrale de-
35 taljer i nævnte vekselstrømsspektrum med henblik på bestemmelse og overvågning af opløsningens mindre bestanddele, der påvirker pletteringsafsætningsegenskaberne.

I en alternativ form for opfindelsen kan en fremgangsmåde til overvågning af ændringen i mindre bestanddele, som påvirker pletteringsafsætningsegenskaberne, i en pletteringsbadopløsning være ejendommelig ved følgende trin, anvendelse af fremgangsmåden ifølge krav 1 til frembringelse af en første bestemmelse af et eller flere vekselstrømsspektra for en pletteringsbadopløsning med kendte ønskepletteringssegenskaber, anvendelse af fremgangsmåden ifølge krav 1 til frembringelse af en anden bestemmelse af et eller flere vekselstrømsspektra for nævnte pletteringsbadopløsning på et tidspunkt efter den første bestemmelse, og sammenligning af de andre spektra med de første spektra til overvågning af ændringer i de mindste bestanddele i pletteringsbadopløsningen.

I tråd med det foranstående kan en periodisk voltametrisk depletteringsfremgangsmåde til overvågning af tilstedeværelsen af mindre bestanddele i en metalpletteringsbadopløsning, hvor

- a) en jævnspænding påtrykkes en forbehandlet arbejds-elektrode, som nedsænkes i pletteringsbadopløsningen, og jævnspændingen varieres med en konstant skanderingshastighed inden for et valgt værdiområde, således at en lille mængde metal skiftevis påføres på arbejds-elektrodeoverfladen ved elektropåføring og fjernes derfra ved anodisk opløsning,
- b) et konstant vekselstrømssignal med en spids-til-spids spænding og en kendt frekvens overlejreres på nævnte jævnspænding og danner en vekselstrøm,
- c) nævnte vekselstrøm måles ved en eller flere udvalgte fasevinkler i forhold til nævnte konstante vekselstrømssignal mellem arbejds-elektroden og en modelektrode i nævnte pletteringsbadopløsning, medens nævnte jævnspænding varieres, hvorhos målingen af vekselstrøm men i forhold til den varierende jævnspænding udtrykkes som vekselstrømsspektrum for pletteringsbadopløsningen

være ejendommelig ved, at der foretages kombineret variation af hver parameter der indbefatter spids-til-spids-spændingsværdien af vekselstrømssignalet, frekvensen af vekselstrømssignalet, skanderingshastigheden af
5 jævnspændingen, værdiområdet for jævnspændingen, en eller flere af nævnte fasevinkler og forbehandlingen af arbejds elektroden, med henblik på bestemmelse af den specifikke værdi af hver parameter, der i kombination med de øvrige parametre giver et maksimum af spektrale
10 detaljer i nævnte vekselstrømsspektrum med henblik på bestemmelse og overvågning af opløsningens mindre bestanddele, der påvirker pletteringsafsætningsegenskaberne.

Fremgangsmåden er velegnet til brug ved overvågning af
15 ning af højkvalitets-pletteringsbade, hvor komplekse vekselvirkninger mellem spormængder af både elektroaktive og elektroinaktive bestanddele har en hovedindvirkning på pletteringsafsætningsegenskaberne.

Opfindelsen baserer sig på erkendelsen af, at
20 det voltametriske respons fra elektroder, navnlig platinelektroder, i pletteringsbadopløsninger indeholder mange flere spektrale finstrukturer end hidtil erkendt. Denne finstruktur er nyttig ved frembringelse af nøjagtige og detaljerede angivelser af koncentrationerne af
25 forskellige sporbestanddele i pletteringsbadene. Andre metoder har ikke været i stand til at analysere differencer mellem de talrige sporbestanddele i pletteringsbade eller måle deres koncentrationer. Det har derfor ikke tidligere været muligt at relatere differencer mellem
30 afsætningsegenskaber til variationer af flere sporbestanddele. Med fremgangsmåden ifølge opfindelsen gøres denne analyse af sporbestanddelene mulig.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen omfatter basalt påtrykning af en forudbestemt jævnspænding på en arbejds elektrode i pletteringsbadet. Jævnspændingen måles
35 i forhold til en standard-kalomelelektrode (SCE). En

konstant vekselspænding med en specifik frekvens og amplitude tilføres eller overlejres jævnspændingen. Jævnspændingen varieres eller ændres derefter med en forudbestemt hastighed over et forudbestemt område. Området, 5 som jævnspændingen varieres over, inkluderer potentialer, ved hvilke metallet eller andre substanser afsættes på arbejds elektroden, og potentialer, ved hvilke det afsatte materiale fjernes eller depletteres fra elektroden.

10 Under variationen af jævnspændingen måles den vekselstrøm, som hidrører fra det tilførte vekselstrøms-signal, mellem arbejds elektroden og modelektroden. Vekselstrømmen måles med hensyn til en referencefasevinkel og dens tværfasevinkel. Ændringerne af vekselstrømme un- 15 der jævnspændingsvariationen optages på en plotter til frembringelse af en kurve over begge vekselstrømme ved begge fasevinkler som funktion af jævnspændingen. Disse kurver over variationer af vekselstrømme under jævnspændingsvariationerne frembringer karakteristiske veksel- 20 strømspektra eller "fingeraftryk" for pletteringsbadop-løsningen og sporbestanddelene deri. Det har vist sig, at mindre variationer af tilsætningsstofkoncentrationer resulterer i tilsvarende ændringer af vekselstrømsfin-geraftrykkene. Vekselstrømsfingeraftrykkene er derfor 25 nyttige ved overvågning af sporbestanddelenes koncentra-tionsniveauer.

Et træk ved opfindelsen er, at vekselstrømsfin-geraftrykkene kan frembringes for et pletteringsbad, som har de ønskede mængder af tilsætningsstoffer og andre 30 sporbestanddele til frembringelse af den ønskede plette-ringsafsætning. Under pletteringsprocessen bliver veksel-strømsfingeraftrykket for badet kontinuert målt og sam-menlignet med det optimale fingeraftryk. Forskellige tilsætningsstoffer tilføres fra tid til anden til opret- 35 holdelse af vekselstrømsfingeraftrykket for badet så tæt ved de ønskede fingeraftryk som muligt. Vekselstrømsfin-

geraftryk kan også bestemmes for nye pletteringsbade og sammenlignes med et vekselstrømsfingeraftryk for et kendt acceptabelt pletteringsbad til sikring af, at der er passende sporbestanddelmængder i det nye pletteringsbad.

Et andet træk ved opfindelsen er, at referencefasevinklen (i forhold til vekselstrøms-kildesignalet), som vekselstrømmen måles ved, kan varieres til frembringelse af optimale definitioner og detaljer i vekselstrømsfingeraftrykket. Både elektroaktive og elektroinaktive sporbestanddele kan påvirke pletteringskvaliteten. Ved variation af fasevinklen, ved hvilken vekselstrømsmålingen foretages, er det muligt at overvåge begge typer af sporbestanddele og at overvåge vekselvirkninger mellem dem, som påvirker pletteringsegenskaberne.

Som et yderligere træk ved opfindelsen kan vekselstrømmen mellem arbejds- og modelektroden måles ved enten første- eller andenharmoniske frekvenser i forhold til frekvensen af det vekselstrømssignal, som tilføres driftselektroden. Dette træk tilvejebringer en yderligere form for et vekselstrømsfingeraftryk, som også er nyttig ved karakterisering og overvågning af de sporbestanddele, som påvirker pletteringskvaliteten. Det har vist sig, at den andenharmoniske er mere nyttig end den førsteharmoniske frekvens af vekselstrømssignaler til frembringelse af detaljerede spektra.

Som et yderligere træk ved opfindelsen kan frekvensen af vekselstrømssignalet, jævnspændingsvariationshastigheden og/eller amplituden af vekselstrømssignalet alle varieres til eksperimentel bestemmelse af, hvilke specielle forhold der frembringer et spektrum med optimalt detaljerede fingeraftryksstrukturer.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er en forbedring i forhold til kendte cykliske voltametriske jævnstrøms- eller vekselstrømsmetoder, da de talrige spidser i vekselstrømsspektrene (som hver har karakteristiske

former og positioner) tilvejebringer et fingeraftryk eller spektrum for pletteringsbadet, hvilket aftryk fremviser meget mere detaljerede informationer og er en meget mere fin karakterisering af sporbestanddelene i pletteringsbadet end den karakterisering, som udgøres af den enkelte spids ved cyklisk voltametri.

En anden fordel ved opfindelsen er lethed, bekvemmeligheden og enkelheden, som gør fremgangsmåden velegnet til automatiseret processtyring. En total analyse kan færdiggøres på to minutter med sensorelektroderne anbragt direkte i produktionspletteringstanken. Den tilknyttede elektronik kan anbringes i en rimelig afstand fra produktionstanken. Styring af analyserne, analytisk datalagring, nødvendig datareducering og udsendelse af analytiske resultater kan udføres ved hjælp af computerbehandling hovedsageligt i realtid.

En anden fordel ved opfindelsen er, at kun de sporbestanddele, som påvirker pletteringsegenskaberne, måles, idet vekselstrømmen måles under et jævnspændingsudsving, som indebærer pletteringsafsætning og depletion. Som følge deraf påvirkes vekselstrømsfingeraftrykket af og repræsenterer kun de sporbestanddele, der påvirker pletteringsegenskaberne. Da opfindelsen baserer sig på elektrokemiske målinger, ignoreres de kontaminanter og andre stoffer, som ikke påvirker pletteringen. Disse kontaminanter har været kendt for at interferere ved andre konventionelle analytiske metoder.

Opfindelsen forklares nærmere under henvisning til den medfølgende detaljerede beskrivelse og tegningen, hvor

fig. 1 viser en skematisk fremstilling af et arrangement til udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen, og

fig. 2-13 eksempler på vekselstrømsspektra, som er frembragt ifølge opfindelsen for forskellige sure kobberpletteringsbade med forskellige mængder organiske tilsætningsstoffer.

Opfindelsen finder udstrakt anvendelse ved overvågning af mange forskellige pletteringsbade. Fremgangsmåden kan anvendes ved elektrolytisk metaludvinding samt strømløse og elektrolytiske pletteringsbade, såvel som
5 ved opløsninger, der anvendes til at rense, aktivere eller på anden måde forbehandle pletteringssubstratoverfladen. Fremgangsmåden er navnlig egnet til overvågning af metalpletteringsbade såsom dem, der er konstrueret til at afsætte kobber, jern, nikkel, krom, zink, tin,
10 guld, platin, palladium, rhodium, sølv, bly, cadmium, indium, kobolt og legeringer af disse metaller. Den efterfølgende detaljerede beskrivelse af eksemplificerede udførelsesformer vil være begrænset til kobberpletteringsbade, men det forstås, at opfindelsen har bred anvendelse til andre pletteringsbade i almindelighed.
15

Kobberpletteringsbade er typisk vandige opløsninger, der indeholder kobbersulfat, en uorganisk syre, såsom svovlsyre og mange forskellige tilsætningsstoffer. Opfindelsen er nyttig ved overvågning af mængderne af
20 tilsætningsstoffer, nedbrydningsprodukter af tilsætningsstofferne og kontaminanter, som påvirker pletteringsegenskaberne. De forskellige tilsætningsstoffer, som påvirker pletteringsegenskaber, omfatter organiske tilsætningsstoffer, såsom PCM Gleam fra firmaet Lea-
25 Ronel Inc., 272 Buffalo Ave, Freeport, N.Y. 11520, USA, sammen med deres nedbrydningsprodukter og andre sporkontaminanter. Disse tilsætningsstoffer og forbindelser omtales i almindelighed som sporbestanddele. I denne beskrivelse skal udtrykket "sporbestanddele" anses at om-
30 fatte disse sporforbindelser og alle andre forbindelser, der forekommer i mindre mængde, og som påvirker pletteringsafsetningen i pletteringsbadet.

Opfindelsen er baseret på en metode, som frembringer forstærkede og tidligere ukendte finstruktur-
35 spektra med real- og imaginærkomponenter af den komplekse vekselstrømsimpedans af en mikroelektrode, som er

anbragt i den aktuelle pletteringsbadopløsning og udsat for et begrænset område af både anode- og katodejævnstrømsvariation.

Fremgangsmåden udgør et middel til overvågning og
5 analysering af de sporbestanddele, som påvirker egenskabene for pletteringsafsætninger i et pletteringsbad. Fremgangsmåden omfatter påtrykning af et forudbestemt jævnspændingspotential på en arbejdselektrode i pletteringsbadet. Enhver af de konventionelle elektroder, der
10 anvendes i voltametriske analyseteknikker, kan anvendes men platinelektroder er at foretrække. Det tilførte potential måles i forhold til en Standard Kalomelelektrode (SCE) eller en vilkårlig anden hensigtsmæssig referenceelektrode. Fortrinsvis ligger det indledningsvis påtryk-
15 te potential i det område, hvor kobberpletteringsafsætning ikke optræder (depletteringsområde). Jævnspændingen varieres fortrinsvis fra depletteringsområdepotentialet til potentialer i pletteringsværdiområdet, hvor kobberafsætning finder sted, og tilbage til depletterings-
20 potentialet. Denne cykliske jævnspændingsskandering svarer til den cykliske jævnspændingsskandering ved cyklisk voltametri som beskrevet i US patent nr. 4.132.605, der er omtalt i beskrivelsens indledning.

På jævnspændingspotentialet overlejres et svagt
25 vekselstrømssignal med et givet spids-til-spids potential og en given frekvens. Vekselstrømmen mellem arbejdselektroden og en modelektrode måles i forhold til en foreskrevne referencefasevinkel (og også i forhold til denne vinkel plus 90°) og plottes som funktion af
30 jævnspændingen. Modelektroden er også fortrinsvis en platinelektrode, skønt andre hensigtsmæssige elektroder kan anvendes, hvis det ønskes.

Kurverne over begge vekselstrømme som funktion af jævnspændingen frembringer vekselsktrømsspektra eller
35 fingeraftryk, som er specifikke for den pågældende sporbestanddel-sammensætning i pletteringsbadet. Disse spek-

tra kan sammenlignes med "kendte" spektra, som er frembragt fra tidligere bade, der er kendt for at have ønskede pletteringskarakteristikker. Vekselstrømsspektre kan også frembringes under kontinuerlig drift og sammenlignes med henblik på at overvåge ændringer af niveauerne af sporbestanddele og niveauet af spornedbrydningsprodukter.

Selv om den ovennævnte fremgangsmåde tilvejebringer nyttige spektra uanset fasevinklen mellem vekselstrømmen og den vinkel, ved hvilken vekselstrømmen måles, foretrækkes det, at referencevinklen varieres eller indstilles. Måling af vekselstrømmen ved forskellige referencefasevinkler i forhold til det vekselstrømssignal, som tilføres arbejds elektroden, muliggør overvågning af elektroaktive og elektroinaktive sporbestanddele i badet og vekselvirkninger mellem dem. Det er yderligere blevet konstateret, at forskellige spektra med varierende grader af spidsopløsning, kan opnås ved måling af vekselstrømmen ved forskellige fasevinkler. Dette giver mulighed for at udvælge forskellige fasevinkler, ved hvilke mere komplekse spektra opnås, eller hvor bestemte spidser i spektret bedre opløses.

Det foretrækkes foruden at udføre vekselstrømsmålinger ved forskellige fasevinkler til optimering af spidsopløsninger, at frembringe vekselstrømsmålinger ved anden harmonisk i forhold til vekselstrømssignalet. Måling af anden harmonisk frembringer i nogle tilfælde endnu flere detaljer og bedre opløsning af spidsstrukturerne end muligt med målinger ved grundfrekvensen.

I fig. 1 er der vist et eksempel på et arrangement til udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Arrangementet omfatter en konventionel jævnspændingsfunktions- eller bølgeformgenerator 9, som er konstrueret til at frembringe spændingsudsving eller bølgeformer over forskellige spændingsområder med udvalgte spændingsudsvingshastigheder. Den af jævnspændingsfunktions-

generatoren frembragte funktion eller bølgeform vil for sure kobberbade spænde fra ca. +1,1 volt til -0,2 volt i forhold til en standard Kalomelelektrode (SCE). Den bølgeform, som dannes af jævnspændingsfunktionsgeneratoren, skal være et spændingsudsving inden for de ovennævnte områder med en udsvingshastighed på 1 mV pr. sekund til ca. 500 mV pr. sekund. Fortrinsvis vil udsvingshastigheden for spændingen være ca. 20 mV pr. sekund. Fortrinsvis er den frembragte funktion en langsom trekantet jævnspændings-bølgeform, i hvilken spændingen for kobberafsetning varierer fra ca. +1,0 V i forhold til SCE til -0,16 V i forhold til SCE og tilbage til 0,8 V i forhold til SCE. Den af funktionsgeneratoren frembragte jævnspændings-bølgeform afgives som indgangssignal til en potentiostat 8 via ledningen 10. Potentiostaten 8 er en konventionel potentiostat, som har den funktion, at den sikrer, at spændingsindgangssignalet fra funktionsgeneratoren ikke varierer som følge af ændringer af strømmen gennem den elektrokemiske celle 11. Jævnspændings-bølgeformen eller spændingsudsvinget leveres via ledningen 12 til en arbejds-elektrode 14. Arbejds-elektroden 14 befinder sig i en elektrokemisk celle 11, som også indeholder en standard kalomelelektrode 16 og en modelektrode 18. Den elektrokemiske celle 11 indeholder den pletteringsbadopløsning, som overvåges. Tre-elektrodesystemet (dvs. arbejds-elektroden, SCE og modelektroden) er af kendt type og af en konventionel konstruktion, der ofte anvendes i voltametriske teknikker. Cellen kan være så lille som 2-10 cc i rumfang. Den kan også anbringes i et omvendt lille U-rør i produktionspletteringstanken. Den ene ende af U-røret anbringes tæt ved pletteringstankkatoden. En lille automatisk styret pumpe ved toppen af U-røret pumper opløsningen gennem røret i ca. 30 sekunder. Efter 10-30 sekunders hvile begyndes analysen. Den analyserede opløsning i røret pumpes tilbage i tanken, når den næste analyse påbegyndes.

Opstillingen omfatter også en konventionel vekselstrømssignal- eller bølgeformgenerator 7, som er i stand til at tilvejebringe et svagt vekselstrømssignal, der tilføres som indgangssignal til potentiostaten 8 via ledningen 20. Potentiostaten 8 er indrettet til at overlejlre det svage vekselstrømssignal på jævnstrøms-signalet, således at jævnspændingsudsvings-funktionen, som påtrykkes arbejds elektroden 14, indeholder et overlejlret vekselstrømssignal. Både veksel- og jævnstrømmen mellem arbejds elektroden 14 og modelektroden 18 måles ved hjælp af potentiostaten 8 og sendes til en fasefølsom detektor 6 via ledningen 22. Den fasefølsomme detektor 6 er af konventionel konstruktion og er indrettet til selektivt at fjerne jævnspændingen og kun måle vekselstrømsrespons'et på det vekselstrømssignal, som var overlejlret jævnstrømsfunktionen, der blev tilført arbejds elektroden 14. Fra vekselstrømsgeneratoren 7 sendes et referencesignal til den fasefølsomme detektor 6 via ledningen 24, således at den fasefølsomme detektor 6 kan reagere udelukkende på den valgte frekvens. Udgangssignalet fra den fasefølsomme detektor 6 er et mål for den vekselstrøm, der strømmer mellem elektroden 14 og modelektroden 18 under jævnspændingsudsvinget fra jævnspændingsfunktionsgeneratoren 9. Som det er almindeligt kendt frembringer typiske fasefølsomme detektorer vekselstrømsudgangssignaler, som måles ved den udvalgte fasevinkel i forhold til referencevekselstrømssignalet og også ved vekselstrømmen 90° ude af fase fra den valgte fasevinkel. Dette træk angives ved de to ledninger 26 og 28, som fører fra den fasefølsomme detektor 6 til en plotter 5. Selv om en synkrondetektor er egnet, der frembringer en enkelt vekselstrømsmåling ved en enkelt udvalgt fasevinkel, foretrækkes det at udnytte den mere almindelige type fasefølsomme detektor, hvor vekselstrømmen frembringes ved den udvalgte fasevinkel og ved en fasevinkel 90° i forhold dertil.

Strømmålingerne fra den fasefølsomme detektor 6 afgives som et indgangssignal til plotteren 5 til frembringelse af vekselstrømsspektra eller fingeraftryk, som angivet i fig. 2-13, hvor vekselstrømmen plottes som funktion af jævnspændingsudsvinget fra jævnspændingsfunktionsgeneratoren.

Det foretrækkes, at forskellige parametre varieres med henblik på eksperimentelt at bestemme, hvilke forhold der tilvejebringer de optimale (dvs. de mest detaljerede) spektra. Det efterfølgende er et eksempel på en fremgangsmåde, som anvendes til at forstærke eller optimere fingeraftrykkene eller spektrene fra en frisk, sur kobberpletteringsbadopløsning, hvortil den korrekte mængde af tilsætningsstof er blevet tilført.

1. Den første parameter, der skal undersøges, er størrelsen af jævnspændingsudsvinget. Selv om de andre parametre eller variable kan indstilles over et bredt område af værdier, har det vist sig, at det efterfølgende er nyttigt ved analyse af sure kobberpletteringsbade. Jævnspændingsudsvingshastigheden indstilles til 20 mV/s, vekselstrømsfrekvensen indstilles til 50 Hz og vekselstrømsamplituden til 25 mV. Den andenharmoniske anvendes, og fasevinklen indstilles til 22° med tværfaseresponset på 112° . Følsomheden indstilles således, at fuldt udsving på vekselstrømsaksen for plotteren tilnærmelsesvis svarer til $1-5 \text{ mA/cm}^2$ arbejds elektrode-overfladeareal. Kurvehastigheden for dobbeltpen-plotteren indstilles til 10 cm/m.

Pletteringsopløsningen omrøres i et minut, forbliver dernæst i hvile i 20 sekunder, og arbejds elektroden indstilles derefter til +1,5 V i forhold til SCE i 10 sekunder til reproducerbar konditionering af platinmikroelektroden. Udsvinget startes dernæst ved +1,0 V og formindskes, indtil en negativ spænding nås på enten 22° eller 112° sporet, hvor en strøm større end 1 mA/cm^2 er opnået. For sure kobberbade er denne spænding i nærheden

af $-0,2$ V i forhold til SCE. Udsvingsretningen vendes øjeblikkeligt om, og udsvinget går tilbage til $+1,0$ V, som er afslutningen på eksperimentet.

For de fleste sure kobberpletteringsopløsninger fremkommer der med ovennævnte fremgangsmåde signifikante spektrale finstrukturer. Ved at følge denne fremgangsmåde opnår man reproducerbare spektra, som for de fleste spidser vedkommende afviger fra hinanden med mindre end tykkelsen af tuschpenen på plotteren. Følsomheden for plotteren indstilles således, at amplituderne for spektrene varierer over hele skalaen på plotterpapiret. Det ses, at nogle spidser har en amplitude på 1% af fuldt udsving eller mindre, mens andre er 60-70% af fuldt udsving.

Da andenharmoniske spektra er anden-afledede jævnspændingsudsving, er det klart, at store jævnspændingsbølger såsom dem, der opstår som følge af metalafsætninger, vil have betydelige potentialspænd, over hvilke deres andenharmoniske respons minimeres. På den anden side vil sporbestanddele blive absorberet eller desorberet, oxideret eller reduceret over de samme jævnspændingsspænd og vil have maksimale andenharmoniske respons'er. Yderligere vil metalafsætningsprocessen, som er en faradisk-reduktionsproces, have maksimal vekselstrømsrespons mellem $0-45^\circ$ fasevinkel, medens tilsætningsstofferne, som påvirker afsætningsegenskaberne, delvis som følge af deres stærke overfladeaktive adsorptionsegenskaber, vil have maksimal vekselstrømsrespons ved 90° fasevinkel i det mindste under de trin, hvor de påvirker afsætningsegenskaberne ved en elektroinaktiv, ikke-faradisk funktion. Derfor undersøges dobbelte tværfasespor, da både elektroaktive og elektroinaktive effekter er vigtige til bestemmelsen af afsætningsegenskaberne.

Selv om opfindelsen ikke begrænses til en bestemt teori, anses det, at den efterfølgende proces forekommer

under et jævnspændingsudsving. Oxidstrukturen af platinoverfladen stabiliseres med meget positive potentialer, og den specifikke haloidionadsorption stabiliseres. Haloidspormængden i nogle pletteringsbade vides
5 at give et kritisk bidrag til afsætningsegenskaberne og er derfor af hovedinteresse. Når udsvinget foregår i den negative retning, vil der observeres pseudokapacitetspidser. Disse pidser vil som følge af den konkurrerende adsorption, der foregår på forskellige typer af platinoverfladesteder, påvirkes af forskellige komponenter af pletteringstilsætningsstofferne. Der vil så findes et område af metalunderafsætning, under hvilket overfladen er dels platin, dels afsat metal. Der vil fremkomme
10 pidser i dette område som følge af afslåning fra overfladen af uladete adsorberede arter forårsaget af reducerende kationer. Pidser vil også være evidente som følge af reduktionen af kationer fra forskellige komplekse ionarter. Der findes mange yderligere elektroafsetnings-subtiliteter, og det er vigtigt at bemærke, at
20 der findes en kompleks vekselvirkning mellem mange sporarter, som bidrager til afsætningsegenskaberne. Egentlig plettering forekommer ved ét potential og ved ét område af overfladen. Ved et andet potential, afhængigt af badindtrængningsevnen, kan plettering forekomme ved andre
25 områder på overfladen. Alle disse faktorer bidrager til at gøre elektropåføringensfænomenet til en stærk funktion af jævnspændingspotentiallet. Det er derfor rimeligt at undersøge vekselstrømsspidser som en funktion af jævnspændingspotentiallet.

30 Bortset fra det originale afsætnings-monolag er substratoverfladen det metal, der pletteres. Der lægges derfor vægt på, at der fortsættes til så negative potentialer som muligt i jævnspændingsudsvinget med henblik på at simulere virkelige pletteringsbetingelser ved at
35 fortsætte den aktuelle plettering som del af udsvinget. Jævnspændingsudsvingene føres fortrinsvis til negative

potentialer, hvor de første- eller andenharmoniske vekselstrømme eller de efterfølgende depletteringsstrømme er så kraftige, at de overstiger de mindre spidser med en faktor på 50-100. Følsomheden af det elektroniske udstyr, som er vist i fig. 1, indstilles højt nok til opfangelse af den spektrale finstruktur for disse mindre spidser i pletterings- og depletteringsområdet. Denne følsomhedsindstilling optimerer målingen af vekselstrømmen i forhold til det varierende jævnspændingspotential med henblik på at bestemme det maksimalt detaljerede spektrum.

Da der findes flere typer af steder på en pletteringsoverflade, og da der findes adskillige konkurrerende eller samtidige processer, som forekommer ved disse steder under plettering, er jævnspændingstilbageføring til positivt potential vigtig. Tidligere var kun en eller to depletteringsspidser kendte, men ifølge opfindelsen kan op til syv spidser ved begge fasevinkler eller samlet omkring fjorten spidser observeres. Disse spidser er alle karakteristiske og uafhængige. Spidserne kan separat relateres til individuelle variationer af de forskellige sporkemikalier i pletteringsbadet. Ved at sammenligne disse pletteringspåførings-spidser med forpletterings-spidserne kan badets komplette kemi konstateres.

2. Efter at den største negative værdi for jævnspændingsudsvinget er blevet bestemt, varieres frekvensen fra 10 Hz til 10.000 Hz. Den frekvens, som giver den fineste spektralstruktur ved enten en eller begge fasevinkler, udvælges som den ønskede frekvens.

3. Vekselstrømsamplituden varieres dernæst fra 5 mV til 100 mV. Hvis en betydelig finere struktur findes ved en ny amplitude, gentages frekvensvariationen fra trin 2 ved den nye amplitude, og den nye amplitude og frekvens indstilles dernæst.

4. Jævnspændingsudsvingshastigheden varieres dernæst fra 1 mV/s til 500 mV/s. Den udsvingshastighed, som giver den fineste struktur, udvælges.

5. Reproducerbarhed styrkes dernæst ved variation af elektrodeforbehandlingen. Den kraftige omrøring ved begyndelsen skal være lang nok, således at rimelige ligevægtsbetingelser frembringes ved elektrodeoverfladen. Under denne omrøringsperiode (10-80 sekunder) holdes elektroden sædvanligvis ved tomgangsspændingen, selv om dette ikke er et krav. Det er f.eks. i nogle bade ønskeligt at svinge hurtigt fra +1,1 V til det foreliggende mest negative potential og tilbage; enten før eller under omrøring. Det næste forbehandlingstrin er at tillade nok hviletid ved tomgangsspænding for konvektion fra omrøring til stop. 10-30 sekunder er tilstrækkelige.

Dernæst verificeres spændingen og varigheden af den anodiske forbehandling af platinelektroden. Spændingen er positiv i forhold til eller indenfor depletteringsområdet. Sædvanligvis er 10 sekunder ved +1,5 V i forhold til SCE tilstrækkelig. Når haloidion-virkninger er vigtige, som i mange kommercielle sure kobberbade, har det imidlertid vist sig, at andre platinforbehandlinger giver mere reproducerbare haloidspidser. F.eks. 20 sekunder omrøring ved tomgangsspænding, efterfulgt af 10 sekunder hvile ved tomgangsspænding, 10 sekunder ved +1,1 V og 10 sekunder ved 1,3 V. Efter forbehandlingen startes udsvinget umiddelbart ved enten +1,0 V eller +1,1 V i hvilende opløsning. Spidser af haloidionvekselvirkninger med andre sportilsætningsstofspidser minimeres, medens spidser, som er specifikke for haloidioner, stabiliseres ved den anden forbehandlingsprocedure.

Den optimale forbehandlingsprocedure vælges til afgivelse af maksimal fingeraftryk-reproducerbarhed. Reproducerbarheden er tilfredsstillende, når et spektrum ikke kan skelnes fra det næste, uanset om de to spektra blev frembragt lige efter hinanden, eller om elektroden sad ubetjent i opløsningen i en eller flere dage. I mange tilfælde er reproducerbarheden ikke ekstremt følsom over for de nøjagtige forbehandlingsdetaljer.

6. Data frembringes dernæst ved et antal fasevinkler, f.eks. 0° , 22° , 45° og 60° referencefasevinkler og de komplementære tværfasevinkler. Spektrene undersøges for finstrukturer, som ikke fremkom ved startfasevinklen på 22° .

7. Den optimerede finstrukturprocedure anvendes nu til at opnå eller styrke søgningen efter korrelationer med afsætningsegenskaber og/eller tilsætningsstof- og sporbestanddelkoncentrationer. De forskellige spidser kan identificeres og kalibreres, hvis det ønskes, ved styrede tilsætninger af kendte substanser, eller finstrukturen kan simpelthen korreleres med optimale afsætningsegenskaber og produktionsydelser. Når finstrukturfingeraftryk ikke er i det ønskede område, kan badet filtreres, karbonbehandles, rekonstrueres, eller behandles ved den proces, der kaldes "dummying", som går ud på, at kontaminanter fjernes eller tilsætningsmidlets beskaffenhed ændres ved, at pletteringsbadet kører med lav strømstyrke, sædvanligvis mindre end 10% af normal strømstyrke, indtil et ordentligt fingeraftryk igen opnås.

8. Det er muligt, at trinnene 1-7, som optimerede finstrukturdetaljerne for én sporbestanddel, ikke optimerede detaljerne for en anden sporbestanddel. Trinnene 1-7 skal så gentages, og parameterværdier, som optimerer spektrumdetaljer for den anden bestanddel, skal vælges. En fuldstændig sporanalyse kan så kræve mere end én bestemmelse af et spektrum.

Ved at følge de ovenstående otte trin, som tilvejebringer indstillingerne for alle veksel- og jævnstrømsmålingsvariable, frembringes maksimalt detaljerede spektre, som indeholder en hidtil ukendt finstruktur.

I det følgende angives eksempler på udførelse i praksis:

Et arrangement, som skematisk er vist i fig. 1, blev anvendt til frembringelse af vekselstrømsspektra

for et surt kobberbad af typen Sel-Rex® Cu-Bath M Special, som indeholdt organiske tilsætningsstoffer, der kendes under betegnelserne Sel-Rex Lo og Sel-Rex D. Sel-Rex kobberbade fremstilles under anvendelse af ingredienser og efter instruktioner, som Sel-Rex Division of OMI International Corp., 75 River Road, Nutley, N.J. 07110, selv bestemmer. Der blev også foretaget forsøg med sure kobberbade uden tilsætningsstoffer.

De sure kobberbade var vandige opløsninger, som blev fremstillet efter følgende nominelle formel:

- 75 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 10 vol. procent H_2SO_4 (96% koncentreret reagenskvalitet)
- 75 ppm kloridioner
- 1,3-5,3 ml/gl samlede tilsætningsstoffer

I den specifikke opstilling, der er anvendt i eksemplerne, blev der som arbejds-elektrode anvendt en sfærisk mikroelektrode af platin, som var 2,5 mm i diameter. Et 200 ml bægerglas blev fyldt med 150 ml pletteringsopløsning. Som modelektrode blev anvendt en platintrådvævselektrode, som var 50 mm lang og 50 mm i diameter. Lige så følsomme, reproducerbare og selektive finstrukturer blev opnået i små celler med et indhold på 5-10 ml opløsning. Yderligere behøver mikroelektroder ikke at være sfæriske. Ens finstrukturdata blev opnået ved trådelektroder (1,0 mm i diameter og 1,3 cm lange), som var isoleret med krympbare plastrør over deres fri-lagte længde. Arbejds-elektroden blev anbragt i midten af bægerglasset, og en standard kalomelreferenceelektrode (SCE) blev anbragt mellem arbejds- og modelektroden. Det blev konstateret, at placeringen af reference- og arbejds-elektroden i bægerglasset ikke påvirkede vekselstrømsspektrene. Elektroderne blev med en PAR 276-stik-interface forbundet til en PAR 173-potentiostat, hvis

udgangssignal blev anvendt som indgangssignal til en PAR 5206 fasefølsom detektor. PAR 173-potentiostaten blev drevet med et jævnstrømsindgangssignal fra en PAR 175-universel programmer og nominelt med en 25 mV, 50 Hz
 5 vekselstrømssinusbølge fra en Wave-Tek Model 180 signal-generator. Vekselstrømssignalet blev også afgivet som referencesignal til 5206 detektoren. Vekselstrømmene i fase og i tværfase blev optaget som en funktion af jævnspændingsudsvingshastigheden på en to-pen plotter. Disse
 10 strømudgangssignaler er udgangssignalerne fra kanal 1- og kanal 2-udgangene på 5206 detektoren. De spektrale data blev opnået ved en nominel 20 mV/s trekantet jævnspændingsudsvingshastighed, som startede ved +1,0 V i forhold til SCE og svingede til -0,16 V i forhold til
 15 SCE og tilbage til +0,8 V. Vekselstrømsreaktionen blev indstillet til 0,79 mA/cm på kurvepapiret. Kurvehastigheden blev indstillet til 10 cm/m og ydende 120 mV/cm på kurvens jævnspændingsakse. PAR-udstyret kan fås fra Princeton Applied Research, P.O. Box 2565, Princeton,
 20 N.J. 08540, og Wave-Tek signalgeneratoren kan fås fra Wavetek San Diego, Inc., 9045 Balboa Avenue, San Diego, California 92123.

Fig. 2-11 viser de andenharmoniske vekselstrømspektra eller fingeraftryk fra Sel-Rex kobberbade af
 25 ovennævnte type. S sammensætningen af badene for hver figur er som vist i det følgende:

Fig. 2: Sel-Rex sur kobberopløsning med 1,33 ml/l samlet tilsætningsstof (1 ml/l "D", 0,33 ml/l "Lo"); 50 ppm Cl^- ; 66,7 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, og 200/g/l
 30 H_2SO_4 .

Fig. 3: Samme som badet i fig. 2, undtagen 2,67 ml/l samlet tilsætningsstof (2 ml/l "D", 0,67 ml/l "Lo").

Fig. 4: Samme som badet i fig. 2, undtagen
 35 5,33 ml/l samlet (4 ml/l "D", 1,33 ml/l "Lo").

Fig. 5: Samme som badet i fig. 2, undtagen 1,33 ml/l samlet tilsætningsstof (1 ml/l "D", 0,33 ml/l "Lo").

Fig. 6: Samme som badet i fig. 2, undtagen 2,67 ml/l samlet (2,10 ml/l "D", 0,57 ml/l "Lo").

Fig. 7: Samme som badet i fig. 2, undtagen 5,33 ml/l samlet (4,20 ml/l "D", 1,33 ml/l "Lo").

5 Fig. 8: Samme som badet i fig. 2, undtagen 1,33 ml/l samlet (1,1 ml/l "D", 0,23 ml/l "Lo").

Fig. 9: Samme som badet i fig. 2, undtagen 5,33 ml/l samlet (4,43 ml/l "D", 0,90 ml/l "Lo").

Fig. 10: Sel-Rex Cu-Bath M Special (bevirkede en 10 2,0% ændring i dimensionerne i termisk stabilitetstest).

Fig. 11: Sel-Rex Cu-Bath M Special (bevirkede en 0,32% ændring i dimensionerne i termisk stabilitetstest).

Tilsætningsstoffernes sammensætning i badene for 15 fig. 2-9 er angivet i tabel 1 sammen med den virkning, som tilsætningsstofferne har på spidshøjderne P, Q og R.

Spektrene blev målt ved en 60° fasevinkel i forhold til fødevækselstrømssignalet, idet tværfasespektret også blev frembragt. Som det ses, er nogle af spek- 20 trumspidserne formindskede, nogle forstærkede og andre uændrede af de forskellige mængder af tilsætningsstoffer. Ændringerne i spektrene, som skyldes tilsætningsstof-mængdevariationer, frembringer en nyttig metode til overvågning af mængderne af forskellige tilsætningsstof- 25 fer i pletteringsbadet.

Tabel 1

Tilsætningsstof kalibrering af komponent D + Lo

5	<u>Fig.</u>	<u>Samlet D+Lo</u>	<u>Forhold</u>	<u>Spidshøjde Q</u>	<u>Spidshøjde P+R</u>
		ml/l	D/Lo	(vilkårlige enheder)	(vilkårlige enheder)
	2	1,33	3	32	12,5
	3	2,63	3	24	11,5
10	4	5,3	3	14	7,0
	5	1,33	4	32	16,5
	6	2,63	4	26	16,0
	7	5,3	4	14	10,5
	8	1,33	5	35	28,0
15	9	5,3	5	14	11,5

Fig. 2-4 viser, at den bedste korrelation med samlede tilsætningsstoffer findes ved spids Q. Spidserne P + R er et mål for forholdet mellem D og Lo. Det bemærkes f.eks., at spidserne Q i fig. 4, 7 og 9, som alle har 5,3 ml/l samlet D + Lo, alle har spidshøjder på 14 enheder. Det bemærkes også, at der er overensstemmelse i fig. 2, 5 og 8, som alle har ca. 32 enheder for spids Q, men har værdier på 12,5, 16,5 og 28,0 for spidserne P + R, når D/Lo ændres fra 3 til 4 til 5.

Elektrodeformer skal være dimensionsstabile. Der blev anvendt temperaturudsving til måling af dimensionsstabiliteten af pletterede elektrodeformer i Sel-Rex Cu-Bath M Special. I fig. 10 fremkom en 2,0% ændring af dimensionerne (dvs. hysteres efter returnering til den oprindelige temperatur). Overskridelse af de samlede tilsætningsstoffer viser sig at være relateret til problemet, som det kan ses ved sammenligning med fig. 11, hvor en dimensionsændring på 0,3% viser sig at have relation til mindre samlet tilsætningsstof, som vist med spids F, der svarer til spids Q i tabel 1 og fig. 2-9).

De kraftige spidser ved G, H, H1 anses at resultere fra omfattende drift af badet såvel som et stort forhold af D/Lo, og er også et mål for ændringen af dimensionsstabilitet. På denne måde kan dimensionsstabilitet relateres til de tilladte koncentrationsgrænser for hver tilsætningsstofkomponent. Denne egenskab er vigtig, da en komponent opbruges meget hurtigere under produktionsplettering end en anden komponent.

Fig. 2-9 viser kun virkningerne af variation af tilsætningsstofferne. Kalibreringskurver er også blevet bestemt for forskellige mængder af sporklorider, som har stærke vekselvirkninger med en af tilsætningsstofkomponenterne. Andre kalibreringer inddrager syre- og kobbermængder, som har vist sig kun at have en lille virkning på nogen af fingeraftrykspidserne. Ældning og drift af kobberbadet medfører også nogle ændringer i spektrene. Kalibrering af disse ændringer i form af ønskede afsætningssegenskaber kan anvendes til at holde et arbejdsbad på optimal ydelse, medens det ældes.

Lav- og højkloridspektra er vist i fig. 12 og 13 for et surt kobberbad af typen Lea Ronal Gleam PC, som hører til en anden klasse af sure kobberbade (kategori B, kraftig undertrykker). Lea Ronal Gleam PC-badet blev fremstillet i overensstemmelse med fabrikantens instruktioner med ingredienser, der kan fås fra Lea-Ronal Inc., 272 Buffalo Avenue, Freeport, N.Y. 11520. Badet i fig. 12 var et Lea-Ronal-kobberbad med 0,5 volumenprocent PC tilsætningsstof og 20 ppm Cl^- . Badet blev behandlet ved +1,5 V til maksimering af Cl^- -vekselvirkninger med PC. Badet i fig. 13 var det samme som badet i fig. 12 bortset fra, at Cl^- -koncentrationen var 100 ppm. Spektrene ligner Sel-Rex-spektrene, men svarer ikke helt til disse. Der findes kraftige forskelle ved andre fasevinkler end 60° . Den angivne fremgangsmåde til at finde den bedste finstruktur viser, at finstrukturspektra er optimerede ved forskellige værdier af de forskellige variable.

Som det kan ses ved sammenligning af 150°-fasevinkelspidserne, som er vist ved 72 sekunder i fig. 12 og 13, sker der en kraftig vekselvirkning mellem kloridionerne og tilsætningsstoffet, som frembringer væsentligt forskellige spidser ved 72 sekunder i de to spektra. Disse kraftige kloridvekselvirkninger kan minimeres ved ændring af forbehandlingsprocedurerne som tidligere beskrevet. Det er imidlertid ønskværdigt at variere andre parametre med henblik på i det hele taget at undgå vekselvirkende interferenseffekter, således at klare kalibreringer af individuelle komponentkoncentrationer kan foretages uden interferens fra andre komponenter. Denne variation blev foretaget for det sure kobberbad af typen Lea Ronal Gleam PC som vist i tabel 2. Der blev frembragt spektra på samme måde som for spektrene vist i fig. 2-13. Spidserne A-F i spektrene, som fremkom ved forskellige udsvingtider, blev valgt. Hver af badbestanddelene, som er angivet i den venstre søjle i tabel 2, blev systematisk varieret, og ændringen af de forskellige spidser A-F blev noteret. Alle spidserne blev bestemt inden for det normale område for pletteringskoncentrationer. Elektroderne blev forbehandlet i 20 sekunder ved +1,5 V i forhold til SCE (20°C) med en jævnspændingsudsvingshastighed på 20 mV/s. og med en vekselspændingsamplitude på 25 mV. N i tabel 2 angiver, at spidsen ikke blev påvirket af ændringer af koncentrationen af ingrediensen (dvs. en ikke-følsom spids). S i tabel 2 angiver, at spidsen var følsom overfor ændringer af koncentrationen af den pågældende bestanddel eller ingrediens, og at denne spids kan fungere som en diagnostisk spids.

Den negative grænse for jævnstrømspotentialområdet blev udvidet til enten -0,60 eller -0,80 V i forhold til SCE. Det udvidede område frembragte ekstra spidser, som også kan anvendes til analyse af alle badsbestanddelene. Det blev konstateret, at ved anvendelse af

en hvilken som helst af de tidligere nævnte elektrodeforbehandlinger var spektrene for Lea Ronal-badet fuldstændig ufølsomme over for variationer af kloridkoncentrationen ved 45° og 135° ved 50 Hz og 400 Hz.

5

Tabel 2

Andenharmoniske ikke-vekselvirkende spidser for sure kobberpletteringsbade af typen Lea Ronal Gleam PC. Badbestanddele

	50 Hz		400 Hz		1500 Hz	
	45/135°		45/135°		45/135° 0/90°	
	Spidser		Spidser		Spidser	
	A	B	C	D	E	F
10 Kloridioner	N	N	N	S	N	N
15 Tilsætningsstofbestanddel X	S	N	N	N	S	N
Tilsætningsstofbestanddel Y	N	S	S	N	N	N
20 Tilsætningsstofbestanddel Z	N	N	N	N	N	S
10% ændring i H ₂ SO ₄ koncentrationen	N	N	N	N	N	N
10% ændring i CuSO ₄ koncentrationen	N	N	N	N	N	N
25						

Ved 1500 Hz og 45° og 135° referencefasevinkler var adskillige spektralspidser imidlertid meget følsomme over for kloridionkoncentrationer mellem nul og 200 ppm. Det blev konstateret, at Gleam PC indeholdt tre separate tilsætningsstofbestanddele, der angives som "X", "Y" og "Z" i tabel 2. Ved at udvide udsvingsområdet til -0,60 V blev det konstateret, at tilsætningsstofbestanddel X's koncentrationsvariation ikke frembragte nogen spektrale ændringer ved 400 Hz. En spids ændredes imidlertid

35

væsentligt ved 45° og 50 Hz. Adskillige spidser ændredes også ved 1500 Hz, men det var andre spidser end de kloridfølsomme spidser. Variationer af koncentrationerne af tilsætningsstofbestanddele Y gav ingen spektralvirkning
5 ved 1500 Hz, men viste variationer i specifikke spidshøjder ved 45° og 400 Hz, navnlig når udsvingene blev startet ved +0,4 V i forhold til SCE i stedet for ved +1,0 V. Specifikke spidshøjder ved 45° og 50 Hz varierede også, men disse spidser var ikke de samme spidser som
10 dem for tilsætningsstofbestanddel X. Endelig viste tilsætningsstofbestanddel Z ingen vekselvirkning for de spidser ved 45° og 50 Hz, 400 Hz eller 1500 Hz, som var diagnostiske for de andre bestanddele, men de viste diagnostiske reaktioner ved 0° og 1500 Hz. Ingen af
15 disse diagnostiske spektra var følsomme over for mulige procesvariationer af kobber- eller svovlsyrekoncentrationer. Alle diagnostiske reaktioner var monotont tiltagende eller aftagende. Det er vigtigt at bemærke, at hver af de i tabel 2 angivne spidser var følsomme over
20 for kun en bestanddel, og derfor udgør hver spids en selektiv diagnostisk indikator for én ingrediens.

Det er fra det ovenstående klart, at i et bad, hvor der optræder vekselvirkninger mellem de talrige kemiske stoffer i badet, er kvantitative analyser uden
25 interferens mulige (som vist i tabel 2) for alle badsporkomponenter ved forøgelse af jævnspændingsudsvingsområdet og/eller anvendelse af referencevinklen og vekselstrømsfrekvensen som variable til lokalisering af diagnostiske reaktioner uden interferenser. Dette kan
30 kræve, at et antal forskellige spektra frembringes ved forskellige værdier af de variable med henblik på at udføre en fuldstændig analyse. På denne måde kan alle sporb Bestanddele (incl. kloridioner) i Lea Ronal Gleam PC-badet analyseres separat og kvantitativt uden indbyrdes
35 interferenser fra hver af de andre eller fra de overvejende badbestanddele.

Andre typer bade, f.eks. sure cyanidguldbade, skal behandles ved andre forbehandlingsspændinger og jævnspændings-variationsområder til opnåelse af diagnostiske spidser. Udsvinget for guld kan blive så negativt
5 som $-1,0$ V i forhold til SCE, men bør ikke forbehandles eller udvingsvarieres til mere positive værdier end $+0,8$ V i forhold til SCE.

Det har vist sig, at udsvingsområdet i den negative retning bør udvides til den grænse, som er nødvendig til frembringelse af de spidser, der kræves til analyse af ønskede sporbestanddele, og til den krævede grænse til fjernelse af interferenser. Den tidligere kendte retningslinie for den negative grænse, hvor strømme er 50-100 gange strømmene for de mindste spidser,
15 ser, ophæves, når interferenser forekommer. Den eneste grænse for det mulige negative udsving til eliminering af interferenser er signal/støjforholdet. Hvis f.eks. jævnspændingsudsvingsgrænserne udvides udover $-0,8$ V for sure kobberopløsninger eller $-1,0$ V i forhold til SCE
20 for sure guldoopløsninger, aftager signal/støjforholdet til uønskede niveauer. De uønskede niveauer for signal/støjforholdet er forhold under 5/1.

For Sel-Rex-badet er det kendt, at tilsætningsstofferne indeholder mindst to sporbestanddele, som enten direkte eller ved deres nedbrydningsprodukter påvirker afsætningsegenskaberne. Ændringerne i de i fig. 2-11 viste spektra ses at have en monoton relation til de tilførte mængder af tilsætningsstoffer. Det antages, at det der måles er perturbationen af forskellige spidser
30 for hydrogen, klorid, dobbeltlagsladning, kobber og kobberkloridkomplekser som følge af tilsætningsstofferne. Dette er den type pletteringsbadovervågning, som ønskes, da den tilvejebringer en måling af den øjeblikkelige virkning af spormaterialerne på kobberpåføringen.

35 Figureerne viser de spektra, der blev frembragt, når vekselstrømmen blev målt ved en fasevinkel på 60° i

forhold til vekselstrøms-signalkilden. Nogle af spidserne og nuancer opløses bedre end ved andre relative fasevinkler. Ved at variere den fasevinkel, ved hvilken spektret frembringes, anses det, at det optimale spektrum med det største antal spidser og den bedste opløsning kan opnås. Spektra eller fingeraftryk, som har mere komplekse spektra og bedre spidsopløsning, er i stand til at levere mere information angående sporbestanddelene og deres virkning på pletteringsafsætningen. Dette 5 giver en nøjagtigere overvågning af ændringer af pletteringsafsætningskarakteristikker, som forårsages af sporbestanddele. Yderligere er de fleste tilsætningsstoffer meget overfladeaktive og har derfor en kraftig virkning på elektrodedobbeltlagkapaciteten. Nogle af tilsætnings- 15 stofferne kan være fuldstændig elektroinaktive, dvs. de hverken oxideres eller reduceres. Det eneste elektrokemiske signal, som disse stoffer kan afgive, er derfor en kapacitiv reaktion. Ved at variere den fasevinkel, ved hvilken vekselstrømmen måles, kan spektrene for disse 20 elektroinaktive forbindelser frembringes. Ved både at udføre i-fase- (dvs. 0° og 180°) og ude-af-fase-målinger af vekselstrømmen under jævnspændingsudsvinget, kan spektra for både elektroaktive og elektroinaktive sporbestanddele opnås til tilvejebringelse af et mere fuldstændigt billede af kvaliteten af pletteringsbadet, end 25 det er muligt med kendte jævnspændingsvoltametriske metoder.

Et vigtigt aspekt ved nærværende fremgangsmåde er, at vekselstrømssignalet tjener som en første afledet 30 af jævnspændingsudsvinget. Derfor interfererer den store koncentration af kobber i badet ikke med finstrukturen og opløsningen af sporbestanddelene. Den store kobberkoncentration tjener i det væsentlige som et næsten konstant baggrundssignal, hvorpå fluktuationerne af sporbestanddeles finstrukturer overlejres. Med henblik på at 35 frembringe en endnu bedre opløsning kan der udføres an-

denharmoniske vekselstrømsmålinger (anden afledede) til endnu kraftigere undertrykkelse af de største spidser og derved til fremhævelse af finstrukturen. Andenharmoniske vekselstrømsmålinger omfatter måling af vekselstrømmen ved den dobbelte frekvens af vekselstrømsfødesignalet.

Produktionsbadprøver blev udtaget fra et kommercielt pletteringsbad og analyseret med den i det foranstående omtalte opstilling. Af de frembragte spektra kan det ses, at produktionsbadet passer ind i sekvensen af 10 simulerede pletteringsbade, som blev testet i fig. 2-11.

Det skal bemærkes, at de forventede differencer blev observeret mellem et nyt ubrugt (ingen plettering var forekommet) bad med frisk tilsætningsstof, et nyt, men brugt bad (hvor plettering var forekommet), og et 15 gammelt brugt bad, som havde stået ubrugt i nogen tid (tab af tilsætningsstof var forekommet).

Spektrene i eksemplerne blev frembragt i et uomrørt bad med en omgivende luftatmosfære ved stuetemperatur. Spektrene blev ikke ændret, når opløsningen 20 blev let omrørt og sat i bevægelse med en strøm af nitrogen til erstatning af luften, hvilket viser, at fremgangsmåden er ufølsom overfor variationer i omgivelserne. Kraftig bevægelse formindsker imidlertid følsomheden og finstrukturopløsningen.

25 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen med anvendelse af første- og andenharmonisk fasefølsom vekselstrømsvoltametri tilvejebringer en forstærkning af den spektrale finstruktur ved en forudbestemt og systematisk variation med henblik på optimale reaktioner af et stort antal 30 uafhængige fysiske testvariable. Disse omfatter 1) udvidelse af jævnspændingsområdet; 2) vekselstrømsfrekvens; 3) vekselstrømsamplitude; 4) jævnspændingsudsvingshastighed; 5) elektrodeforbehandling og 6) udvælgelse af én eller flere referencefasevinkler.

35 Ved almindelig cyklisk jævnstrømsvoltametri udvises små finstrukturspidser af store spidser. Det har

tidligere ikke været kendt, at disse ekstra spidser eksisterer. Medens cyklisk voltametrisk deplettering udviser én eller højst to depletteringsspidser, frembringes der ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen mindst
5 syv. Disse spidser er relateret til de forskellige komponenter af sportilsætningsstoffer. Yderligere er forskellige i finstrukturspektrene, som frembringes af disse spidser, relateret til forskelle i afsætningsegenskaberne for badet. Opfindelsen tilvejebringer derfor en
10 værdifuld fremgangsmåde til nøjagtig overvågning af sporbestanddele i pletteringsbade til styring af pletteringskvaliteten.

15

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til overvågning af de mindre bestanddele, som påvirker pletteringsafsætningsegenskaberne i en pletteringsbadopløsning, hvilken fremgangs-
20 måde indbefatter følgende trin:

- a) påtrykning af en forudbestemt jævnspænding på en arbejds elektrode, der er blevet underkastet en forbehandling, og som er placeret i den opløsning, der indeholder nævnte mindre bestanddele,
- 25 b) overlejring af et konstant vekselstrømssignal på den på arbejds elektroden påtrykte jævnspænding, hvilket vekselstrømssignal har en spids-til-spids-spændingsværdi og en frekvens, og danner en vekselstrøm,
- c) variation af denne jævnspænding med en given
30 skanderingshastighed inden for et givet værdiområde, og
- d) måling af vekselstrømmen mellem arbejds elektroden og en modelektrode i pletteringsbadopløsningen ved en eller flere fasevinkler i forhold til nævnte konstante vekselstrømssignal, medens jævnspændingen varieres
35 over det forudbestemte område, idet målingen af vekselstrømmen i forhold til den varierende jævnspænding ud-

trykkes som et vekselstrømsspektrum, k e n d e t e g -
n e t ved, at der foretages kombineret variation af hver
parameter der indbefatter spids-til-spids-spændingsvær-
dien af vekselstrømssignalet, frekvensen af veksel-
5 strømssignalet, skanderingshastigheden af jævnspændin-
gen, værdiområdet for jævnspændingen, en eller flere af
nævnte fasevinkler og forbehandlingen af arbejdsselek-
troden, med henblik på bestemmelse af den specifikke
værdi af hver parameter, der i kombination med de øvrige
10 parametre giver et maksimum af spektrale detaljer i
nævnte vekselstrømsspektrum med henblik på bestemmelse
og overvågning af opløsningens mindre bestanddele, der
påvirker pletteringsafsætningssegenskaberne.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
15 t e g n e t ved, at pletteringsbadopløsningen indehol-
der et metal til pletteringsafsætning, og at det forud-
bestemte værdiområde, over hvilket jævnspændingen varie-
res, indeholder et pletteringsspændingsområde, hvori
nævnte metal pletteres på arbejdsselektroden, og et
20 depletteringspændingsområde, hvori metal på nævnte
arbejdsselektrode fjernes derfra.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e -
t e g n e t ved, at nævnte jævnspænding varieres fra
depletteringsværdiområdet til pletteringsværdiområdet
25 og derefter tilbage til depletteringsværdiområdet.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e -
t e g n e t ved, at forbehandlingen af arbejdsselektro-
den finder sted før tilførslen af nævnte jævnspænding
til nævnte arbejdsselektrode, og at forbehandlingen tje-
30 ner til at etablere ligevægtsbetingelser omkring nævnte
arbejdsselektrode ved omrøring af nævnte pletteringsbad-
opløsning for en første udvalgt tidsperiode, hvorefter
pletteringsbadopløsningen holdes i hvile for en anden
udvalgt tidsperiode, hvorpå der foretages en anodisk
35 forkonditionering og stabilisering af arbejdsselektroden
ved en udvalgt spænding eller et sæt spændinger, som er

positiv i forhold til eller inden for depletterings-spændingsområdet i en eller flere valgte tidsperioder, til maksimering af reproducerbarheden af finstrukturen for nævnte vekselstrømsspektra.

5 5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e -
t e g n e t ved, at arbejds elektroden forkonditioneres
anodisk ved en spænding, som er lig med eller mere posi-
tiv end nævnte udvalgte spænding til maksimering af
haloidion-vekselvirkningen eller ved en spænding mindre
10 positiv end nævnte udvalgte spænding til minimering af
haloid-vekselvirkningerne.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at nævnte forudbestemte område for
nævnte jævnspænding udvides til en negativ spændings-
15 grænse, hvor vekselstrømmen eller den efterfølgende dep-
letteringsvekselstrøm stiger til ca. 50-100 gange strøm-
men i de smalleste spidser i nævnte vekselstrømsspektrum.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at vekselstrømmen måles ved den anden-
20 harmoniske frekvens i forhold til frekvensen af nævnte
vekselstrømssignal til yderligere maksimering af spek-
trumdetalje.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e -
t e g n e t ved, at nævnte forudbestemte område for
25 nævnte jævnspænding udvides til en negativ grænse, hvor
vekselstrømmen eller den efterfølgende vekseldeplette-
ringsstrøm stiger til ca. 50-100 gange strømmen i de
smalleste spidser i nævnte spektrum.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e -
30 t e g n e t ved, at nævnte forudbestemte område for
nævnte jævnspænding udvides udover nævnte negative græn-
se med henblik på at undgå interferenser mellem plette-
ringsbadbestanddele eller at udvikle ekstra spidser til
analyse af alle nævnte mindre bestanddele.

35 10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e -
t e g n e t ved, at den negative grænse udvides, ind-
til signal/støjforholdet aftager til et uønsket niveau.

11. Fremgangsmåde ifølge krav 10, k e n d e -
t e g n e t ved, at kvantitative analyser af mindre
bestanddele i pletteringsbadet opnås ved bestemmelse af
to eller flere spektra for nævnte mindre bestanddele, og
5 at interferenser elimineres ved variation af fasevinklen
og vekselstrømsfrekvensen.

12. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at pletteringsbadopløsningen indehol-
der et metal udvalgt fra gruppen, som omfatter kobber,
10 jern, nikkel, krom, zink, tin, guld, sølv, bly, platin,
cadmium, palladium, rhodium, indium, kobolt og blandin-
ger deraf.

13. Fremgangsmåde ifølge krav 12, k e n d e -
t e g n e t ved, at jævnspændingen varieres med en ha-
15 stighed fra ca. 1 mV/s. til ca. 500 mV/s.

14. Fremgangsmåde ifølge krav 13, k e n d e -
t e g n e t ved, at nævnte metal er kobber, og nævnte
pletteringsbadopløsning er sur, og at jævnspændingen va-
rieres med en hastighed på ca. 20 mV/s.

20 15. Fremgangsmåde ifølge krav 12, k e n d e -
t e g n e t ved, at vekselstrømssignalet har en spids-
til-spids spænding på mellem ca. 5 mV og 100 mV og en
frekvens på mellem ca. 10 Hz og 10.000 Hz.

16. Fremgangsmåde ifølge krav 15, k e n d e -
25 t e g n e t ved, at nævnte metal er kobber, og nævnte
pletteringsbadopløsning er sur, og at spids-til-spids
spændingen er ca. 25 mV og frekvensen er ca. 50 Hz.

17. Fremgangsmåde ifølge krav 12, k e n d e -
t e g n e t ved, at nævnte metal er kobber, og nævnte
30 pletteringsbadopløsning er sur, og at det forudbestemte
område, hvorover nævnte jævnspænding varieres, er mellem
ca. +1,1 V og -0,2 V i forhold til en standardkalomel-
elektrode.

18. Fremgangsmåde til overvågning af ændringen i
35 mindre bestanddele, som påvirker pletteringsafsætnings-
egenskaberne, i en pletteringsbadopløsning, k e n d e -
t e g n e t ved, at den omfatter følgende trin:

anvendelse af fremgangsmåden ifølge krav 1 til frembringelse af en første bestemmelse af et eller flere vekselstrømsspektra for en pletteringsbadopløsning med kendte ønskepletteringsegenskaber;

- 5 anvendelse af fremgangsmåden ifølge krav 1 til frembringelse af en anden bestemmelse af et eller flere vekselstrømsspektra for nævnte pletteringsbadopløsning på et tidspunkt efter den første bestemmelse; og

10 sammenligning af de andre spektra med de første spektra til overvågning af ændringer i de mindste bestanddele i pletteringsbadopløsningen.

19. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e - t e g n e t ved følgende successive trin:

- a) værdien af hver af nævnte parametre indstilles
15 på et forudbestemt niveau,
- b) værdien af en første parameter varieres med henblik på at bestemme og etablere for denne parameter en specifik værdi, der optimerer detaljen i nævnte vekselstrømsspektra,
- 20 c) værdien af en anden parameter varieres med henblik på at bestemme og etablere for denne anden parameter en specifik værdi, der optimerer detaljen i nævnte vekselstrømsspektra,
- d) værdien af hver af de resterende parametre va-
25 rieres med henblik på at bestemme og etablere for hver af disse resterende parametre den specifikke værdi, der optimerer detaljen i nævnte vekselstrømsspektra, idet de specifikke værdier af nævnte parametre, taget i kombination, optimerer nævnte spektrumdetaljer.

- 30 20. Periodisk voltametrisk depletteringsfremgangsmåde til overvågning af tilstedeværelsen af mindre bestanddele i en metalpletteringsbadopløsning, hvor
- a) en jævnspænding påtrykkes en forbehandlet arbejds elektrode, som nedsænkes i pletteringsbadopløsning,
35 gen, og jævnspændingen varieres med en konstant skanderingshastighed inden for et valgt værdiområde, således

at en lille mængde metal skiftevis påføres på arbejds-elektrodeoverfladen ved elektropåføring og fjernes derfra ved anodisk opløsning,

- b) et konstant vekselstrømssignal med en spids-til-spids spænding og en kendt frekvens overlejreres på nævnte jævnspænding og danner en vekselstrøm,
- c) nævnte vekselstrøm måles ved en eller flere udvalgte fasevinkler i forhold til nævnte konstante vekselstrømssignal mellem arbejds-elektroden og en modelektrode i nævnte pletteringsbadopløsning, medens nævnte jævnspænding varieres, hvorhos målingen af vekselstrømmen i forhold til den varierende jævnspænding udtrykkes som vekselstrømsspektrum for pletteringsbadopløsningen, k e n d e t e g n e t ved, at der foretages kombineret variation af hver parameter der indbefatter spids-til-spids-spændingsværdien af vekselstrømssignalet, frekvensen af vekselstrømssignalet, skanderingshastigheden af jævnspændingen, værdiområdet for jævnspændingen, en eller flere af nævnte fasevinkler og forbehandlingen af arbejds-elektroden, med henblik på bestemmelse af den specifikke værdi af hver parameter, der i kombination med de øvrige parametre giver et maksimum af spektrale detaljer i nævnte vekselstrømsspektrum med henblik på bestemmelse og overvågning af opløsningens mindre bestanddele, der påvirker pletteringsafsætningsegenskaberne.

21. Fremgangsmåde ifølge krav 20, k e n d e t e g n e t ved, at målingen af nævnte vekselstrøm udføres ved den anden harmoniske frekvens for nævnte vekselstrømssignal.

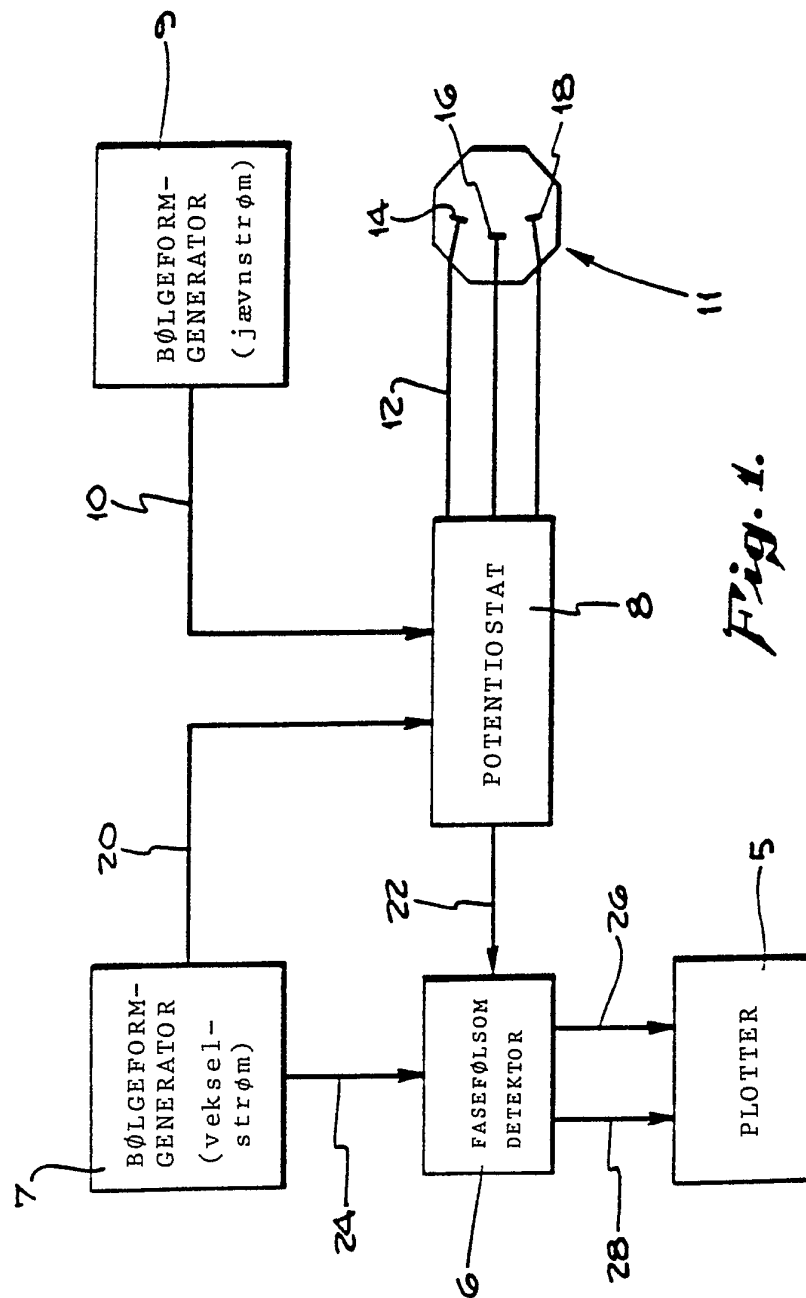
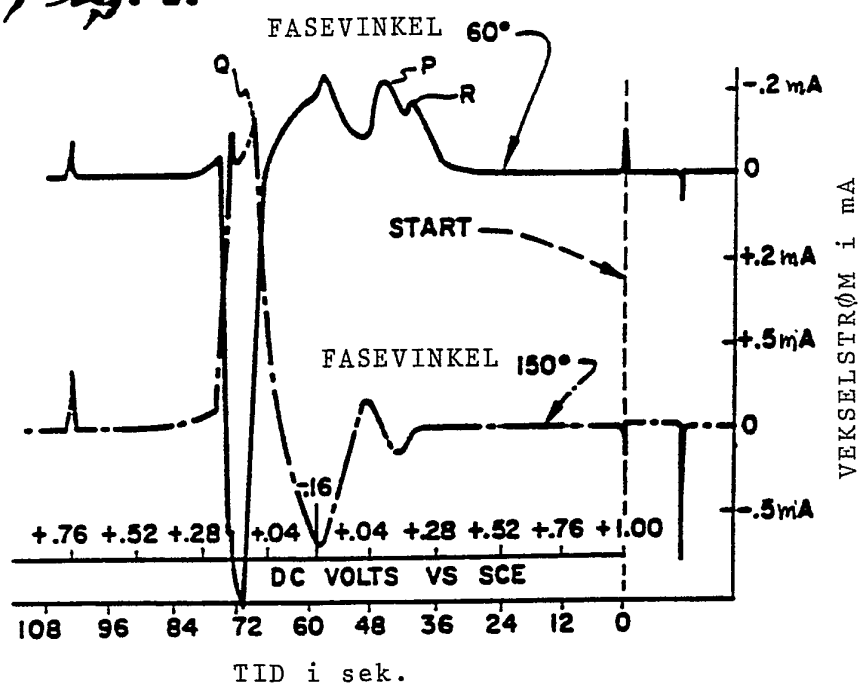
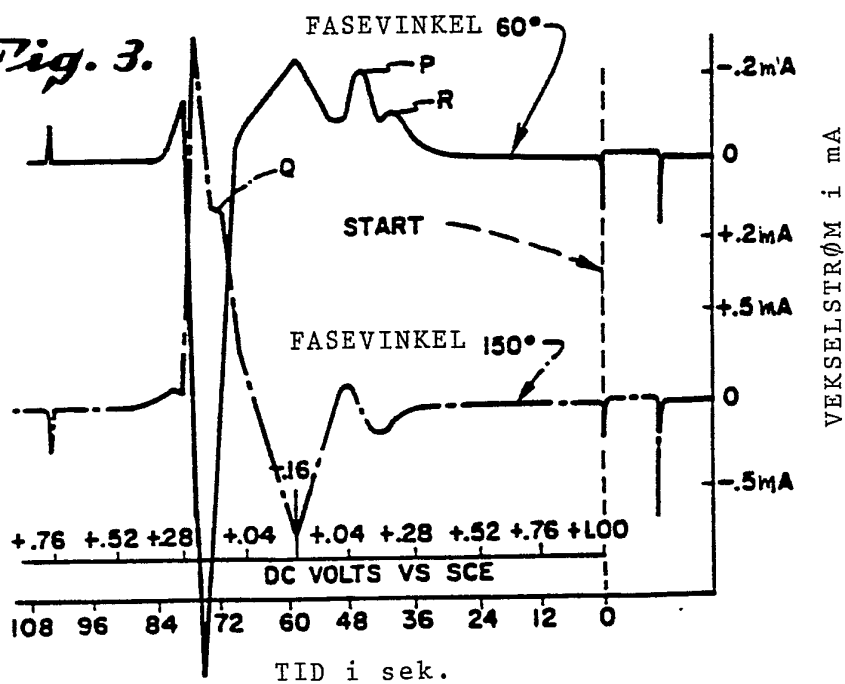
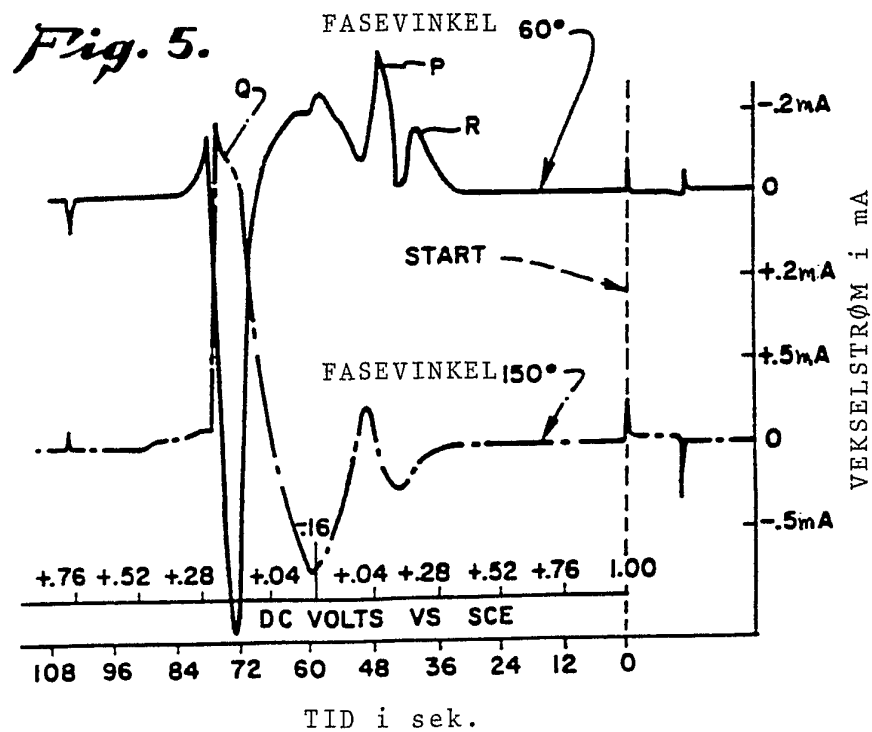
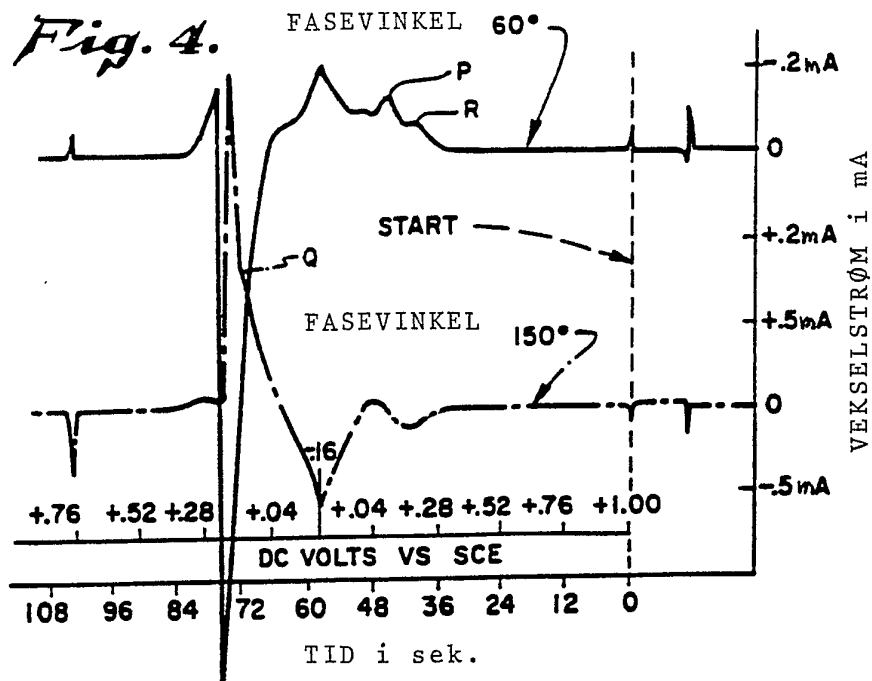
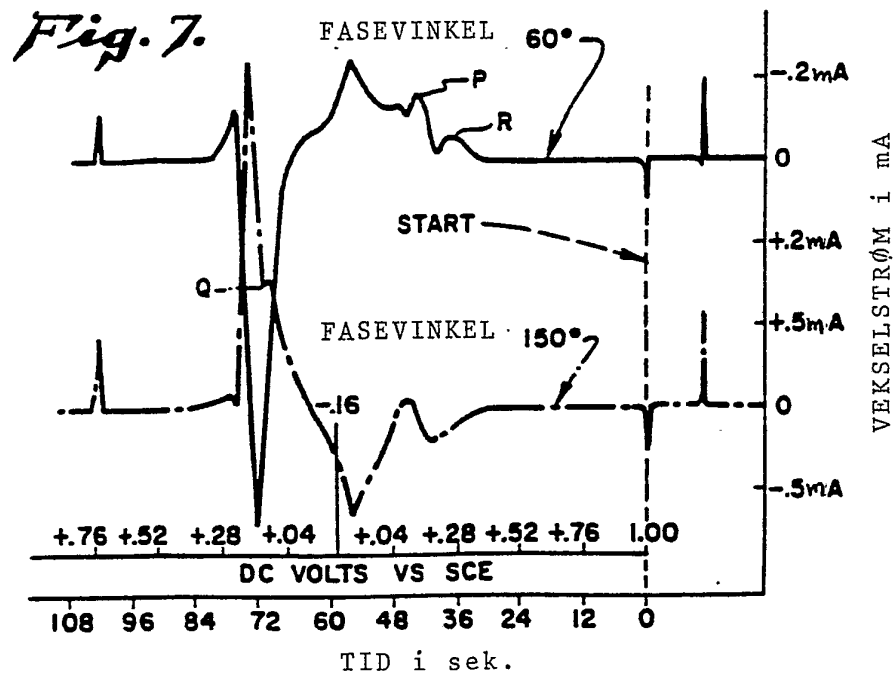
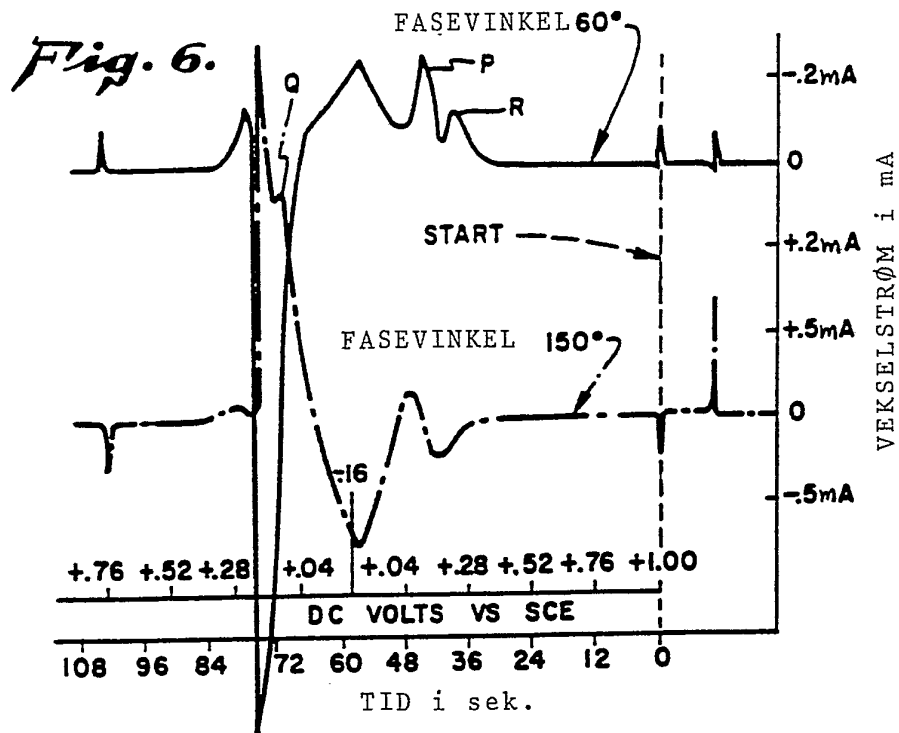


Fig. 1.

Fig. 2.*Fig. 3.*





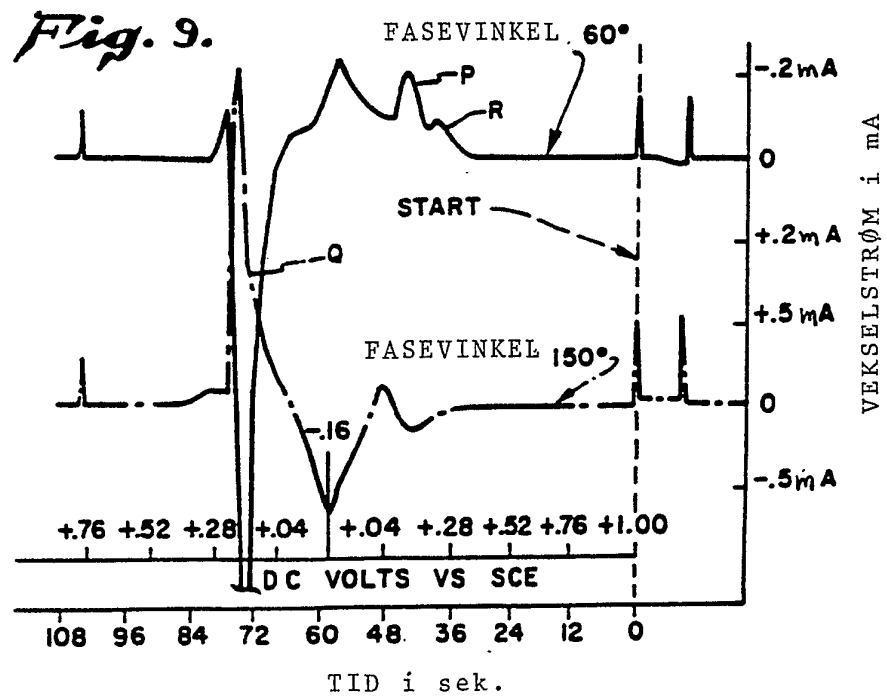
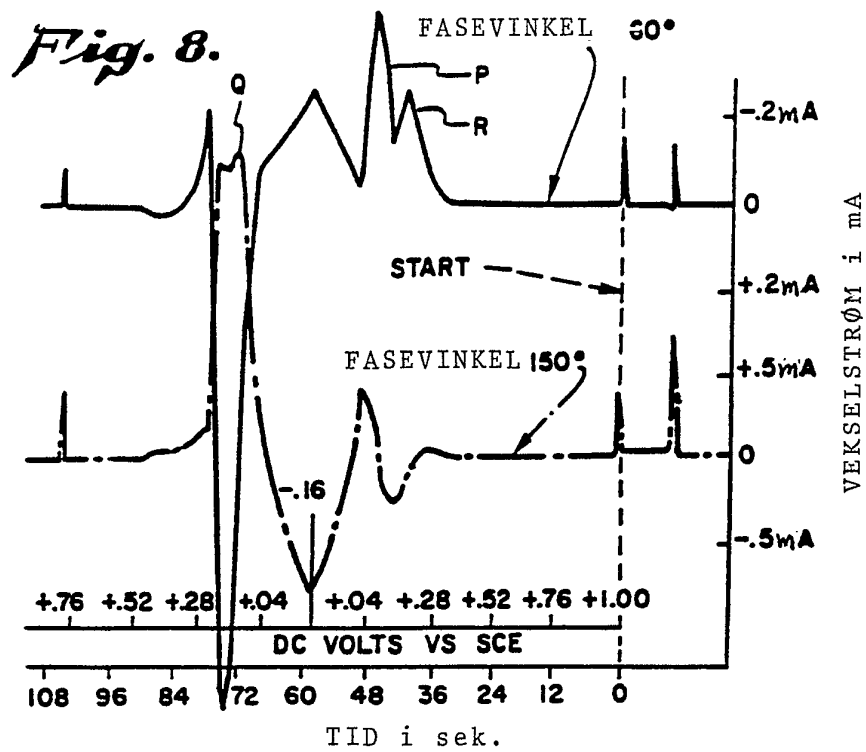


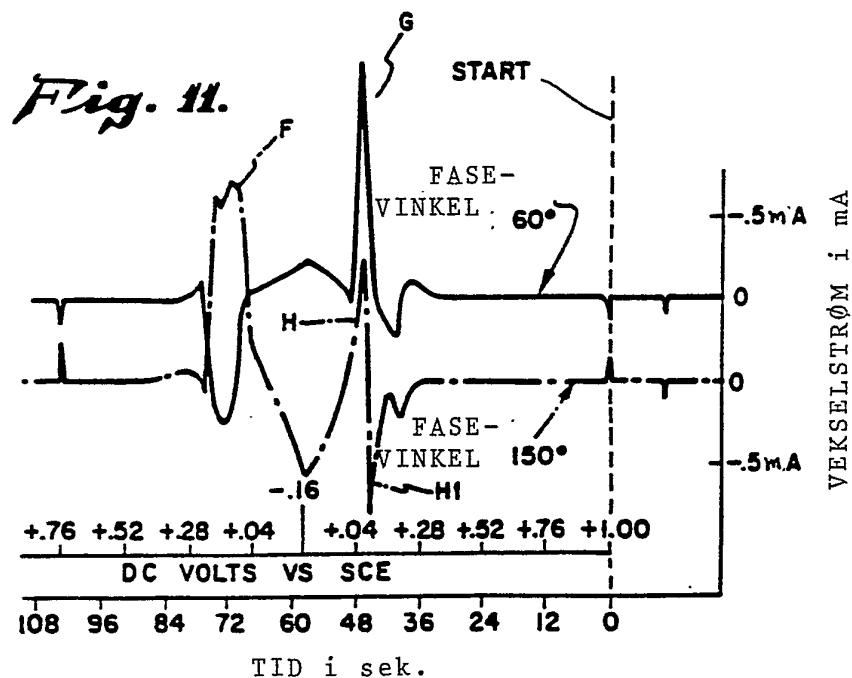
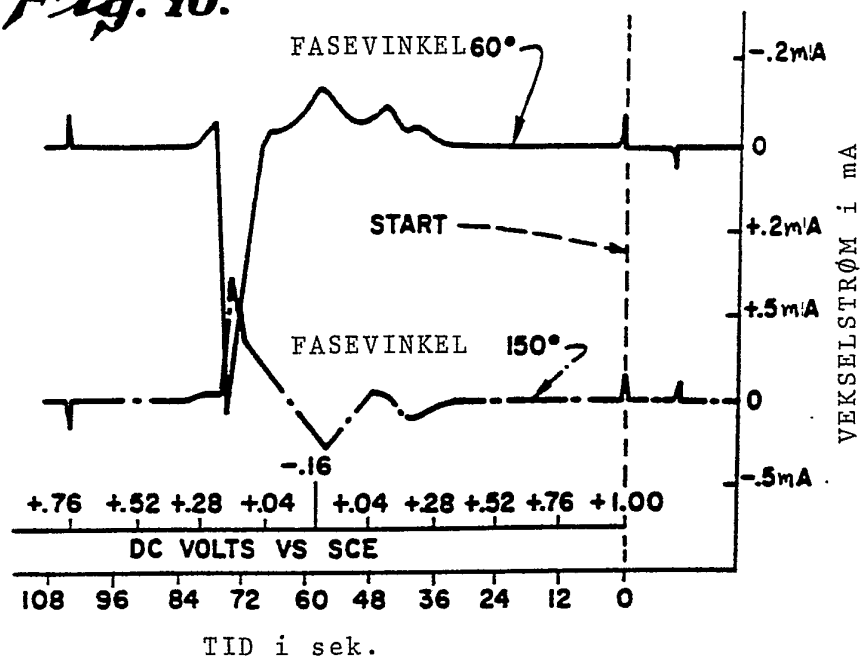
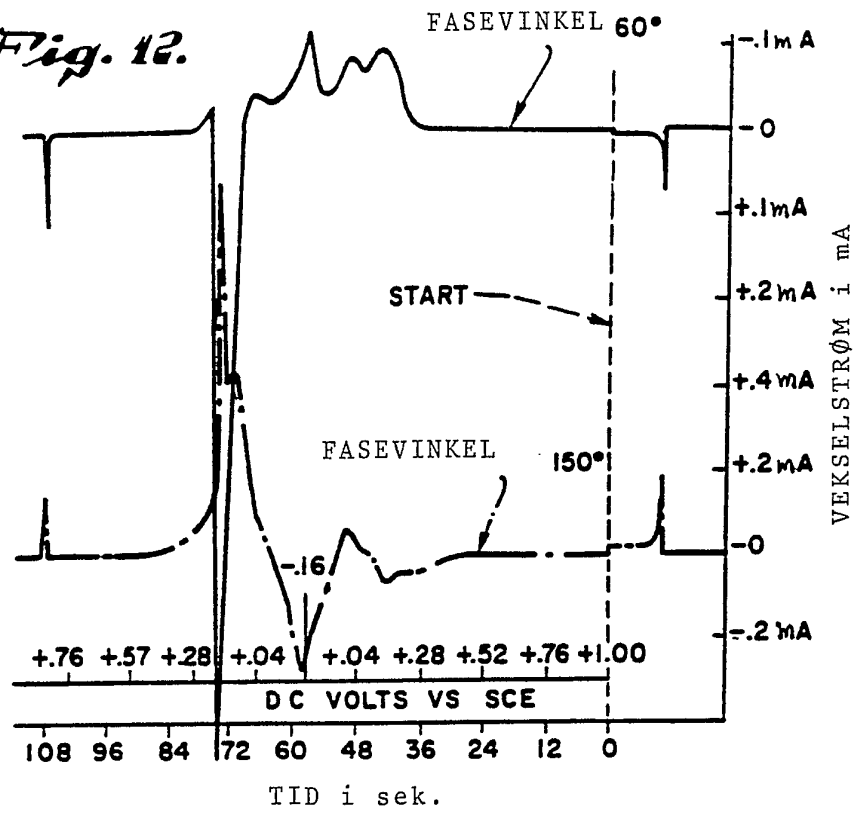
Fig. 10.

Fig. 12.*Fig. 13.*