



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
18.06.2008 Patentblatt 2008/25

(51) Int Cl.:
C25D 21/12 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06025569.2**

(22) Anmeldetag: **11.12.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

(71) Anmelder: **ATOTECH Deutschland GmbH**
10553 Berlin (DE)

(72) Erfinder:
• **Barthelmes, Jürgen**
10317 Berlin (DE)
• **Rüther, Robert**
16515 Oranienburg OT Lehnitz (DE)
• **Lagorce-Broc, Florence**
13467 Berlin (DE)

- **Kurtz, Olaf**
10627 Berlin (DE)
- **Sprenger, Oleg**
10439 Berlin (DE)
- **Sainz-Vila, Marta**
13156 Berlin (DE)
- **Moritz, Thomas**
10707 Berlin (DE)
- **Gaida, Josef**
10715 Berlin (DE)

(74) Vertreter: **Beckmann, Claus et al**
Kraus & Weisert
Patent- und Rechtsanwälte
Thomas-Wimmer-Ring 15
80539 München (DE)

(54) **Galvanisches Verfahren mit Analyse des Elektrolytbads durch Festphasenextraktion**

(57) Es wird ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung einer Metallschicht aus einem Elektrolytbad beschrieben, wobei die Konzentrationen mindestens zweier Komponenten des Elektrolytbads überwacht werden, indem folgende Schritte durchgeführt werden: (a) dem Elektrolytbad wird eine Probe entnommen; (b) die Probe wird einer Säule zur Festphasenextraktion zugeführt, die ein festes Sorbens enthält; (c) die Säule wird einem Waschvorgang mit einem ersten Eluens unterworfen,

wobei die mindestens zwei Komponenten auf der Säule verbleiben und unerwünschte Komponenten von der Säule eluiert werden; (d) die mindestens zwei Komponenten werden von der Säule mittels eines zweiten Eluens eluiert; (e) die Konzentrationen der mindestens zwei Komponenten in dem in Stufe (d) erhaltenen Eluat werden bestimmt, ohne dass die Komponenten voneinander getrennt werden. Dabei ist die Verwendung von Poly(divenylbenzol-co-N-vinylpyrrolidon) zur Festphasenextraktion besonders vorteilhaft.

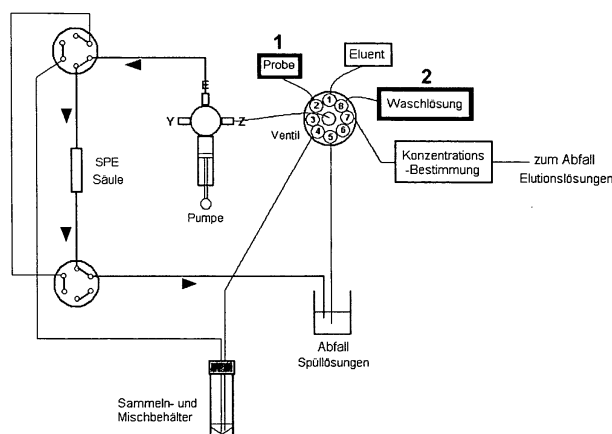


Fig. 4

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung einer Metallschicht aus einem Elektrolytbad, wobei die Konzentration mindestens zweier Komponenten des Elektrolytbads mit Hilfe einer Säule zur Festphasenextraktion überwacht wird.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die galvanische Abscheidung von Metallschichten aus Elektrolytbädern wird industriell vielfältig angewendet. Dabei enthält das Elektrolytbad neben einer Verbindung des abzuscheidenden Metalls oder der abzuscheidenden Metalle in der Regel weitere Komponenten, die zur Durchführung des Abscheidungsverfahrens und zur Verbesserung der Qualität der abgeschiedenen Metallschicht erforderlich sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich um organische Verbindungen. Beispiele für solche Komponenten sind Kornverfeinerer, Netzmittel, Glanzzusätze, Komplexbildner, Inhibitoren. Diese Komponenten werden bei der Durchführung des Abscheidungsverfahrens im Allgemeinen mehr oder weniger schnell verbraucht, zerstört oder durch Ausschleppung dem Bad entzogen. Die Konzentration der Komponenten nimmt deshalb im Laufe der Zeit mehr oder weniger schnell ab. Um eine optimale Durchführung des Abscheidungsverfahrens über einen längeren Zeitraum zu ermöglichen, ist es daher notwendig, die Konzentration einer oder mehrerer Komponenten des Elektrolytbads zu überwachen und die verbrauchte bzw. zerstörte Menge der Komponente je nach Bedarf durch Zufuhr frischer Komponente zu dem Elektrolytbad zu ersetzen.

[0003] Die Überwachung der Konzentration der Komponente(n) eines Elektrolytbads erfordert die Bestimmung der Konzentration der Komponente(n) in dem Elektrolytbad in regelmäßigen zeitlichen Abständen. Bisher erfolgt dies vielfach in der Weise, dass dem Elektrolytbad einzelne Proben manuell entnommen werden und diese gegebenenfalls nach einer Probenanreicherung und Reinigung einer chemischen und/oder physikalischen Analyse unterworfen werden. Hierbei werden die einzelnen Analysenschritte der Abtrennung der Additive, Reinigung und Konzentrationsbestimmung getrennt voneinander durchgeführt. Neben dem erhöhtem Zeitaufwand und den entstehenden Mehrkosten steht das Ergebnis erst erheblich zeitverzögert für eine Bewertung zur Verfügung. Das Ziel, eine erhöhte Prozesssicherheit zu gewährleisten und ein schnelles Eingreifen zu ermöglichen, falls sich Konzentrationen bzw. Konzentrationsverhältnisse ändern oder sich Abbauprodukte der Zusatzstoffe in dem Elektrolyten anreichern, ist nur sehr begrenzt, wenn überhaupt, erreichbar. Oftmals besteht am Ort der Fertigung und damit dem Ort der Probenentnahme nicht die Möglichkeit, eine entsprechende Badanalyse zeitnah durchzuführen. Der Betreiber der Produktionsanlage ist

somit in der Regel hinsichtlich der Durchführung der für die Prozesskontrolle und der Qualität seiner Produkte immens wichtigen Analysen auf die Hilfe und den Zeiteinsatz Dritter angewiesen, sofern er nicht in die entsprechenden Analysenanlagen und qualifiziertes Personal investieren will.

Stand der Technik

[0004] Die Festphasenextraktion (Solid Phase Extraction, SPE) ist die am weitesten verbreitete Methode zur Probenanreicherung und -reinigung, d. h. Probenvorbereitungsmethode, für die moderne Flüssigkeitschromatographie. Sie wird insbesondere für die Analyse pharmazeutischer Wirkstoffe und in der Umwelttechnik zur Anreicherung der zu bestimmenden Substanzen in der Wasseranalytik eingesetzt.

[0005] Hierzu werden die zu extrahierenden Komponenten auf speziellen Adsorbentien angereichert und anschließend mit einem Lösungsmittel eluiert. An die hierbei eingesetzten Kartuschen kann wahlweise ein Vakuum angelegt werden.

[0006] Die Festphasenextraktion hat den großen Vorteil gegenüber der Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE), dass sie mit weitaus geringeren Lösungsmittelvolumina auskommt und hierdurch eine höhere Aufkonzentrierung des Analyten in kürzerer Zeit erreicht wird. Darüber hinaus ist die Trennung im Vergleich zur LLE vollständiger, da die Auswahl an Adsorbens und Elutionsmittel einen breiten Polaritätsbereich und eine optimale Extraktion der gewünschten Lösungsbestandteile ermöglicht.

[0007] Nach dem Stand der Technik wird die oben genannte Probenanreicherung und -reinigung als separater Schritt vor der eigentlichen Trennung und Bestimmung der interessierenden Substanzen durchgeführt. Diese Trennung und Bestimmung wird häufig durch anschließende Flüssigkeitschromatographie (z. B. HPLC, UPLC) durchgeführt, d. h. die Probenvorbereitung und die eigentliche Bestimmung werden in mehreren aufeinander folgenden Schritten durchgeführt.

[0008] D'Urzo et al. (Journal of the Electrochemical Society, 152, 2005, S. C243 und S. C697) beschreiben die Überwachung zweier Klassen organischer Additive in sauren Kupferbädern mittels Festphasenextraktion und HPLC-Analyse umfassend die folgenden Schritte:

(a) Entnahme einer Probe des Bads zur Abscheidung von Kupferschichten

(b) Festphasenextraktion der beiden zu bestimmenden Additive in einem Schritt mit einem Styrol- / Divinylbenzol-Säulenmaterial

(c) Trennung der Additive mittels HPLC

(d) quantitative Bestimmung der Additive mittels UV-Spektrometrie

[0009] Johnson et al. (Metal Finishing, October 1985, S. 49) beschreiben die Bestimmung dreier organischer Komponenten, die als Additive in sauren Zinnbädern verwendet werden, durch

- (a) Probenahme
- (b) Festphasenextraktion
- (c) HPLC-Trennung
- (d) UV-Detektion

[0010] Nachteilig bei diesen Methoden ist die Verwendung eines aufwändigen HPLC-Schrittes zur Trennung der organischen Verbindungen vor ihrer quantitativen Bestimmung.

[0011] Die quasi-kontinuierliche Überwachung eines galvanotechnischen Prozesses wird dann rentabel, wenn sich die Prozess- und/oder Badbedingungen schneller ändern, als diese mit herkömmlichen manuellen Analyse- und Automatisierungsmethoden erfasst werden können. Dies trifft insbesondere für Prozesse mit engem Konzentrationsbereich, kleinen Badvolumina und hohen Durchsätzen (hohe Abscheidungsrate, Ein- und Ausschleppung) zu.

Beschreibung der Erfindung

[0012] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung einer Metallschicht aus einem Elektrolytbad bereitzustellen, bei dem die Konzentration mindestens zweier Komponenten des Elektrolytbads in einfacher Weise überwacht werden kann. Insbesondere soll die Bestimmung der Konzentration der mindestens zwei Komponenten in kurzer Zeit und unter Verwendung geringer Lösungsmittelvolumina möglich sein. Dadurch soll die quasi-kontinuierliche Überwachung der Konzentration der mindestens zwei Komponenten möglich sein. Darüber hinaus soll es möglich sein, die Konzentration mehrerer Komponenten quasi gleichzeitig zu überwachen.

[0013] Diese Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung einer Metallschicht aus einem Elektrolytbad, wobei die Konzentrationen mindestens zweier Komponenten des Elektrolytbads überwacht werden, indem folgende Schritte durchgeführt werden: (a) dem Elektrolytbad wird eine Probe entnommen; (b) die Probe wird einer Säule zur Festphasenextraktion zugeführt, die ein festes Sorbens enthält; (c) die Säule wird einem Waschvorgang mit einem ersten Eluens unterworfen, wobei die mindestens zwei Komponenten auf der Säule verbleiben und unerwünschte Komponenten von der Säule eluiert werden; (d) die mindestens zwei Komponenten werden von der Säule mittels eines zweiten Eluens eluiert; (e) die Konzentrationen der mindestens zwei Komponenten in dem in Stufe (d) erhaltenen Eluat werden bestimmt, ohne dass die Kompo-

nenten voneinander getrennt werden.

[0014] Die vorliegende Erfindung stellt erstmals ein Verfahren zur automatischen, quasi-kontinuierlichen Festphasenextraktion der zu bestimmenden Komponenten (insbesondere organischer Additive) mit anschließender direkter Konzentrationsbestimmung ohne das Erfordernis der vorherigen Trennung der Komponenten zur Verfügung.

[0015] Die direkte Konzentrationsbestimmung der Komponenten kann mittels Photometrie, insbesondere UV-Detektion, oder mittels elektrochemischer Detektionsmethoden, insbesondere Polarographie, oder auch durch Refraktometrie erfolgen.

[0016] Die vorliegende Erfindung ermöglicht die Analyse der Additive insbesondere von Zinn-, Zinn/Blei-, Zink-, Kupfer-, Nickelelektrolyten sowie von Edelmetallelektrolyten, insbesondere Palladium- und Goldelektrolyten.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0017] Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung der Stufen der Probenaufgabe, des Waschens und des Eluierens der Säule zur Festphasenextraktion gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0018] Figur 2 zeigt eine schematische Darstellung der Stufen der Probenaufgabe, des Waschens und des Eluierens der Säule zur Festphasenextraktion gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0019] Figur 3 zeigt eine schematische Darstellung der Stufen der Probenaufgabe, des Waschens und des Eluierens der Säule zur Festphasenextraktion gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0020] Figur 4 zeigt eine schematische Darstellung eines Analysesystems für das erfindungsgemäße Verfahren mit Schaltventilen, wobei die Probe bzw. eine Waschlösung in der Vorwärts-Richtung über die Säule zur Festphasenextraktion geleitet werden und ein optionaler Sammel- und Mischbehälter vorgesehen ist.

[0021] Figur 5 zeigt eine schematische Darstellung eines Analysesystems für das erfindungsgemäße Verfahren mit Schaltventilen, wobei das Elutionsmittel in der Rückwärts-Richtung über die Säule zur Festphasenextraktion geleitet wird und ein optionaler Sammel- und Mischbehälter vorgesehen ist.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0022] Die Erfindung stellt ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung einer Metallschicht aus einem Elektrolytbad bereit. Das abzuscheidende Metall ist nicht besonders beschränkt. Das Metall kann insbesondere Zinn, Zinn/Blei, Zink, Kupfer, Nickel, ein Edelmetall wie zum Beispiel Palladium oder Gold, oder eine Kombination dieser oder anderer Metalle sein.

[0023] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Überwachung der Konzentrationen mindestens zweier Komponenten des Elektrolytbads. Bei den Komponenten handelt es sich bevorzugt um organische Komponenten des Elektrolytbads. Zu den Komponenten, deren Konzentration überwacht werden kann, gehören insbesondere Flavone, Chalcone, Maltol, Naphthole und UV-aktive ionische und nichtionische Tenside. Eine Komponente, deren Konzentration überwacht wird, kann auch ein Kornverfeinerer sein. Der Kornverfeinerer kann insbesondere Morin sein, das z.B. in Elektrolytbädern zur Abscheidung von Zinnschichten eingesetzt wird. Die Komponente kann des Weiteren ein herkömmliches Additiv sein, das in Elektrolytbädern zur Abscheidung von Zinnschichten eingesetzt wird.

[0024] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Konzentration mindestens zweier Komponenten des Elektrolytbads überwacht werden. Dabei erfolgen die Stufen der Probenahme, der Festphasenextraktion, des Waschvorgangs und des Eluierens für die zu überwachenden Komponente bevorzugt gleichzeitig oder parallel. Die Konzentrationsbestimmung der Komponenten erfolgt, ohne dass die Komponenten voneinander getrennt werden. Die Konzentrationsbestimmung der einzelnen Komponenten erfolgt jedoch nicht zwangsläufig gleichzeitig, sondern üblicherweise nacheinander. Allerdings kann die Konzentrationsbestimmung der einzelnen Komponenten bevorzugt in einem Messzyklus erfolgen.

[0025] Im Falle der Bestimmung der Komponenten in nacheinander folgenden Analyseschritten können je nach Konzentration der jeweiligen Komponente und der Empfindlichkeit des eingesetzten Bestimmungsverfahrens unterschiedliche Probevolumina für jede zu überwachende Komponente eingesetzt werden.

[0026] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht insbesondere die Überwachung von Komponenten, die sich bezüglich ihrer Konzentration in dem Elektrolytbad und/oder ihres Absorptionskoeffizienten ϵ stark voneinander unterscheiden und die mit herkömmlichen Verfahren deshalb nicht gleichzeitig bestimmt werden können.

[0027] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird dem Elektrolytbad zunächst eine Probe entnommen. Dies kann insbesondere dadurch erfolgen, dass ein kleines Teilvolumen des Elektrolytbads über eine Pumpe angesaugt wird.

[0028] Die Probe wird sodann einer Säule zur Festphasenextraktion zugeführt, die ein festes Sorbens enthält. Das Sorbens wird je nach dem Lösungscharakter, der Polarität, der Hydrophilie und Lipophilie, der zu trennenden Substanzen ausgewählt. Das makromolekulare Grundgerüst des Sorbens ist bevorzugt ein Copolymer aus Divinylbenzol und N-Vinylpyrrolidon oder ein vernetztes Polystyrol (entstanden durch Copolymerisation von Styrol mit Divinylbenzol). Das Sorbens kann auch aus Silica (Kieselgel) bestehen.

[0029] Überraschenderweise wurde insbesondere für das Copolymer aus Divinylbenzol und N-Vinylpyrrolidon (d.h. Poly(divinylbenzol-co-N-vinylpyrrolidon)) eine

sehr gute Trennwirkung der zu bestimmenden Komponenten von der wässrigen Matrix des Elektrolytbads nachgewiesen. Darüber hinaus zeichnet es sich ganz besonders sowohl durch eine hydrophile als auch eine lipophile Retentionscharakteristik aus. Diese ermöglicht die Nutzung wässriger, polarer und unpolarer Lösungsmittel zur Extraktion der Analyten und deckt damit ein besonders weites Anwendungsspektrum ab.

[0030] Der durchschnittliche Porendurchmesser des Poly(divinylbenzol-co-N-vinylpyrrolidon), das beispielsweise als Sorbens eingesetzt wird, beträgt bevorzugt et-

wa $82 \text{ \AA}$, die spezifische Oberfläche beträgt bevorzugt etwa $831 \text{ m}^2/\text{g}$, das Porenvolumen beträgt bevorzugt etwa $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$, der durchschnittliche Partikeldurchmesser beträgt bevorzugt etwa $31.4 \text{ }\mu\text{m}$ und der Anteil an Feinstoffen ($< 10 \text{ }\mu\text{m}$) liegt bevorzugt bei etwa 0.1%. Poly(divinylbenzol-co-N-vinylpyrrolidon) mit diesen Eigenschaften sind kommerziell verfügbar (z.B. von Waters Corporation).

[0031] Bislang fand Poly(divinylbenzol-co-N-vinylpyrrolidon) keinerlei Verwendung in der Galvanotechnik.

[0032] Als weitere Säulenmaterialien sind noch solche auf Silicabasis geeignet, insbesondere RP18 (lipophiler Charakter). RP18 bedeutet "reversed phase" mit 18 C-Atomen in der Seitenkette. Diese Bezeichnung wird für eine bestimmte stationäre Phase der Flüssigchromatographie verwendet. Bei den RP-Phasen sind die Polaritätsverhältnisse umgekehrt im Vergleich zu den Normalphasen. Unpolare Seitenketten sind an ein Kieselgelgerüst oder an ein Polymer gebunden. Generell können Säulenmaterialien auf Silicabasis mit 8 bis 18 C-Atomen eingesetzt werden.

[0033] Nahe der Säuleneintrittsöffnung kommt es bei der Festphasenextraktion zu einer Anreicherung der zu überwachenden Komponenten.

[0034] Die Säule wird sodann einem Waschvorgang mit einem ersten Eluens unterworfen, wobei die mindestens zwei zu überwachenden Komponenten auf der Säule verbleiben und unerwünschte Komponenten von der Säule eluiert werden. Als erstes Eluens können dabei insbesondere eingesetzt werden: Wasser, verdünnte Säure, Methansulfonsäure, Acetate, Carbonate, Basen, oder Gemische hieraus, ein Gemisch aus Alkohol und Schwefelsäure oder ein Gemisch aus Alkohol und Wasser. Die Eluenten werden je nach dem Lösungscharakter, der Polarität, der Hydrophilie und Lipophilie der zu trennenden Substanzen ausgewählt.

[0035] Der Waschvorgang dient zusätzlich dazu, Verunreinigungen und größere Partikel, die die Säule nicht mit der wässrigen Matrix passieren können, herauszuwaschen bzw. herauszufiltern. Solche Partikel würden andernfalls im nachfolgenden Elutionsschritt in die Messkammer gelangen und dort die Messung negativ beeinflussen.

[0036] Die mindestens zwei zu überwachenden Komponenten werden anschließend mittels eines zweiten Eluens von der Säule eluiert. Als zweites Eluens können

dabei insbesondere eingesetzt werden: Wasser, Methanol, ein Gemisch aus Wasser und Methanol, Alkane, Methylchlorid, Alkohole, Dimethylsulfoxid, Acetonitril oder Gemische hieraus. Die Eluenten werden je nach dem Lösungscharakter, der Polarität, der Hydrophilie und Lipophilie der zu trennenden Substanzen ausgewählt.

[0037] Das erste Eluens und das zweite Eluens können der Säule in der gleichen Richtung zugeführt werden, wie die zuerst zugeführte Probe des Elektrolytbads (siehe Figur 1). Diese Richtung wird hier als "vorwärts" bezeichnet.

[0038] Alternativ können das erste Eluens und/oder das zweite Eluens der Säule in der entgegengesetzten Richtung zugeführt werden (siehe Figuren 2 und 3). Diese Richtung wird hier als "rückwärts" bezeichnet.

[0039] Die Umkehr der Elutionsrichtung kann in einfacher Weise mit Hilfe von Schaltventilen realisiert werden, wie dies in den Figuren 4 und 5 dargestellt ist. Die Ventileinstellung ermöglicht dabei die Einstellung der Fließrichtung. Diese Verfahrenvariante ist bevorzugt. Dabei kann insbesondere ein Sammel- und Mischbehälter vorgesehen sein, um das Eluat vor dem Messen zu verdünnen, wenn dessen Konzentration zu hoch ist.

[0040] Durch die Umkehr der Elutionsrichtung wird der verlängerte Säulengang im Falle der Beibehaltung der Fließrichtung während der Elution vermieden. Der Austrittsweg der zu überwachenden Komponenten bzw. der unerwünschten Komponenten wird hierdurch verkürzt und die Analysezeit erheblich reduziert. Außerdem wird die Reproduzierbarkeit der Werte dadurch deutlich verbessert.

[0041] Schließlich werden die Konzentrationen der mindestens zwei zu überwachenden Komponenten in dem durch die Elution mit dem zweiten Eluens erhaltenen Eluat bestimmt. Aus der Konzentration in dem Eluat kann (anhand des Volumens des Eluats und des Volumens der anfangs aufgegebenen Probe) die Konzentration der Komponente in dem Elektrolytbad berechnet werden.

[0042] Die Konzentrationsbestimmung kann photometrisch erfolgen. In diesem Fall wird das durch die Elution mit dem zweiten Eluens erhaltenen Eluat einer Messzelle zugeführt, wo senkrecht zur Fließrichtung aus einer externen Quelle vorzugsweise UV-Licht eingestrahlt und in einem Photometer detektiert sowie über ein Computerprogramm aufgezeichnet wird. Die mindestens zwei Komponenten müssen hierfür nicht getrennt werden. Vielmehr ist es möglich, die Konzentrationen unterschiedlicher Komponenten durch Verwendung von Licht unterschiedlicher Wellenlängen separat ohne Trennung der Komponenten zu bestimmen. Die Bestimmung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten kann nacheinander erfolgen. Die Bestimmung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten kann auch in unterschiedlichen Vorrichtungen und unter Verwendung unterschiedlicher Probevolumina erfolgen. Eine Trennung der mindestens zwei zu überwachenden Komponenten voneinander vor der Konzentrationsbestimmung, wie sie bei bekannten Verfahren vorzugsweise mittels chroma-

tographischer Methoden durchgeführt wird, ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren jedoch nicht erforderlich.

[0043] Vielmehr wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine physikalische Messmethode ausgewählt, bei der die physikalischen Parameter der mindestens zwei Komponenten so verschieden sind, dass eine Bestimmung ohne Trennung der Komponenten erfolgen kann.

[0044] Geeignete physikalische Messmethoden umfassen dabei insbesondere:

- Photometrie, wobei sich die beiden Komponenten in ihren Extinktionskoeffizienten ϵ unterscheiden,
- Polarographie, wobei sich die beiden Komponenten in ihrem Halbstufenpotential unterscheiden, das eine charakteristische Größe für die Art des Depolarisators (Analyten) im gewählten Leitelektrolyt darstellt,
- Refraktometrie, wobei sich die beiden Komponenten in ihrem Brechungsindex n unterscheiden.

[0045] Weitere geeignete Messmethoden zur Konzentrationsbestimmung umfassen elektroanalytische Methoden wie Coulometrie und Voltametrie. Außerdem ist die zur Konzentrationsbestimmung die Massenspektrometrie geeignet.

[0046] Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Säule vor der Zufuhr der Probe des Elektrolytbads einer Konditionierung unterworfen. Als Mittel zur Konditionierung können dabei insbesondere eingesetzt werden: Methanol oder eine säurehaltige Lösung. Die Verwendung säurehaltiger Konditionierungslösungen ist besonders vorteilhaft, um die Ausfällung schwerlöslicher Substanzen und damit das Verstopfen der Säule zu vermeiden. Nach der Konditionierung oder Aktivierung und vor der Zuführung der Probe des Elektrolytbads wird die Säule mit Wasser equilibriert.

[0047] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Konzentration mindestens zweier Komponenten eines Elektrolytbads quasi-kontinuierlich überwacht werden. Der Ausdruck "quasi-kontinuierlich" bedeutet dabei, dass die Bestimmung der Konzentrationen in vergleichsweise kurzem Zeitabstand regelmäßig wiederholt wird. - Der Zeitabstand kann zum Beispiel 10 Stunden, 5 Stunden, 2 Stunden, 1 Stunde, 30 Minuten, 10 Minuten, oder 1 Minute betragen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Überwachung der Konzentration der mindestens zwei Komponenten des Elektrolytbads vorteilhafterweise automatisch erfolgen. Der Ausdruck "automatisch" bedeutet dabei, dass sämtliche Schritte des Verfahrens ohne manuellen Eingriff durchgeführt werden.

[0048] Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Überwachung der mindestens zwei Komponenten mit der Steuerung eines

Dosiersystems kombiniert, das je nach Bedarf eine frische Menge der verbrauchten bzw. zerstörten Komponente zu dem Elektrolytbad zuführt, um eine nahezu konstante Konzentration der überwachten Komponenten während der Durchführung des Abscheidungsverfahrens zu gewährleisten. Im Idealfall wird hierbei ein stationärer Zustand erreicht, in dem alle Bestandteile, die sich abreichern, durch ein geeignetes Dosierungssystem ergänzt und die Bestandteile, die sich anreichern, durch entsprechende Regenerationsmaßnahmen entfernt werden.

[0049] Das erfindungsgemäße Verfahren ist leicht zu handhaben und bietet eine kostengünstige Alternative zur manuellen Probenentnahme mit anschließender Probenanreicherung und abschließender Konzentrationsbestimmung und zu bekannten Verfahren mit Trennung der zu überwachenden Komponenten. Durch die erfindungsgemäße Überwachung kann die Wirtschaftlichkeit, die Qualität sowie die Erbringung des Qualitätsnachweises und die Fehlersuche in der laufenden Produktion nachweislich verbessert werden.

[0050] Die vorliegende Erfindung ermöglicht erstmals die hoch effiziente, kostengünstige, leicht zu handhabende und hoch reproduzierbare Überwachung von mindestens zwei Komponenten von Elektrolytbädern in der Galvanotechnik.

Beispiele

[0051] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von nicht beschränkenden Beispielen näher erläutert.

[0052] Es wurde die Konzentration der Komponenten:

1. Kornverfeinerer (Morin)

2. Additiv (Polymer, Tensid)

eines Elektrolytbads zu Abscheidung von Zinnschichten (StannoPure HSM[®] der Atotech Deutschland GmbH) überwacht.

[0053] Dabei wurde zur Festphasenextraktion eine Oasis HLB-Plus-Säule (Firma Waters Corporation, Abmessungen der Säule: 4,6 x 21 mm, Partikeldurchmesser 25 µm) verwendet.

[0054] Zur Überwachung der Konzentration des Kornverfeinerers wurden folgende Schritte durchgeführt:

1. Konditionierung der Säule mit 2,5 ml Methanol

2. Equilibrierung mit 2,5 ml VE-Wasser (vollentsalztes Wasser) / 3,25 ml/l MSA (Methansulfonsäure, 70%)

3. Probenaufgabe (Probenvolumen: 1,0 ml)

4. Waschen mit 5 ml VE-Wasser / 3,25 ml/l MSA (70%)

5. Eluieren mit 1,0 ml Methanol

6. Photometrische Bestimmung bei 416 - 550 nm

5 **[0055]** Zur Überwachung der Konzentration des Additivs wurden folgende Schritte durchgeführt:

1. Konditionieren der Säule mit 2,5 ml Methanol

10 2. Equilibrieren mit 2,5 ml VE-Wasser / 3,25 ml/l MSA (70%)

3. Probenaufgabe (Probenvolumen: 0,05 ml)

15 4. Waschen mit 5 ml VE-Wasser / 3,25 ml/l MSA (70%)

6. Eluieren mit 10 ml Methanol, 9 ml des Eluats verwerfen und 2 ml Methanol hinzugeben

20 8. Photometrische Bestimmung bei 226 nm

Patentansprüche

1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung einer Metallschicht aus einem Elektrolytbad, wobei die Konzentrationen mindestens zweier Komponenten des Elektrolytbads überwacht werden, indem folgende Schritte durchgeführt werden:

(a) dem Elektrolytbad wird eine Probe entnommen;

(b) die Probe wird einer Säule zur Festphasenextraktion zugeführt, die ein festes Sorbens enthält;

(c) die Säule wird einem Waschvorgang mit einem ersten Eluens unterworfen, wobei die mindestens zwei Komponenten auf der Säule verbleiben und unerwünschte Komponenten von der Säule eluiert werden;

(d) die mindestens zwei Komponenten werden von der Säule mittels eines zweiten Eluens eluiert;

(e) die Konzentrationen der mindestens zwei Komponenten in dem in Stufe (d) erhaltenen Eluat werden bestimmt, ohne dass die Komponenten voneinander getrennt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Metall Zinn, Zink, Kupfer, Nickel oder ein Edelmetall ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Edelmetall Palladium oder Gold ist.

4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die zu überwachende Komponente ein Flavon, Chalcon, Maltol, Naphthol, oder ein UV-ak-

- tives nichtionisches Tensid ist.
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die zu überwachende Komponente ein Kornverfeinerer oder ein Additiv ist. 5
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Kornverfeinerer Morin ist.
7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei das Sorbens ein Copolymer aus Divinylbenzol und N-Vinylpyrrolidon ist. 10
8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei das erste Eluens Wasser, eine verdünnte Säure, ein Gemisch aus Alkohol und Schwefelsäure oder ein Gemisch aus Alkohol und Wasser ist. 15
9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei das zweite Eluens Wasser, Methanol, ein Gemisch aus Wasser und Methanol oder Acetonitril ist. 20
10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die Zufuhr des ersten Eluens zu der Säule in der Stufe (c) in derselben Richtung erfolgt, wie die Zufuhr der Probe in der Stufe (b). 25
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Zufuhr des ersten Eluens zu der Säule in der Stufe (c) in der entgegengesetzten Richtung zur Zufuhr der Probe in der Stufe (b) erfolgt. 30
12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die Zufuhr des zweiten Eluens zu der Säule in der Stufe (d) in derselben Richtung erfolgt, wie die Zufuhr der Probe in der Stufe (b). 35
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Zufuhr des zweiten Eluens zu der Säule in der Stufe (d) in der entgegengesetzten Richtung zur Zufuhr der Probe in der Stufe (b) erfolgt. 40
14. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die Konzentrationsbestimmung in der Stufe (e) durch Photometrie, Polarographie, Refraktometrie erfolgt. 45
15. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die Folge der Stufen (a) bis (e) in regelmäßigen Zeitabständen von einer Minute bis zu 10 Stunden wiederholt wird. 50
16. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die Überwachung der Konzentration der mindestens zwei Komponenten in Kombination mit einem Dosiersystem durchgeführt wird, das je nach dem Ergebnis der Konzentrationsbestimmung eine entsprechende frische Menge der Komponente(n) zuführt.
17. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei vor der Stufe (b) eine Konditionierung der Säule mit Methanol oder einer säurehaltigen Lösung und eine anschließende Equilibrierung der Säule mit Wasser durchgeführt wird.
18. Verwendung von Poly(divenylbenzol-co-N-vinylpyrrolidon) zur Festphasenextraktion von Komponenten eines galvanischen Elektrolytbades.

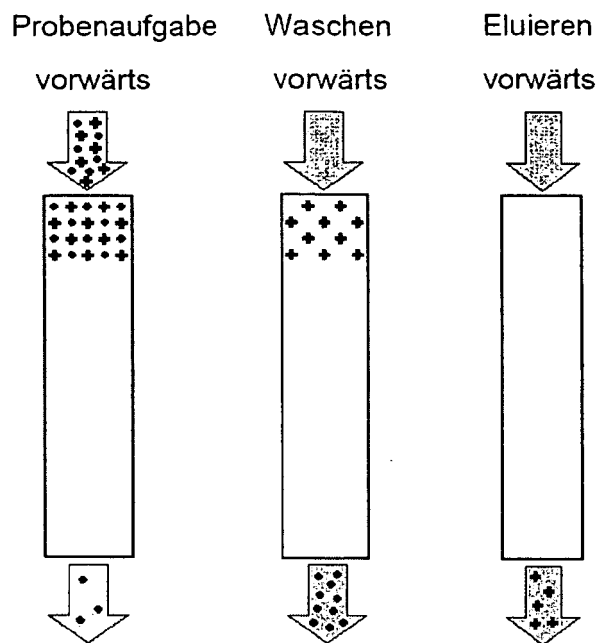


Fig. 1

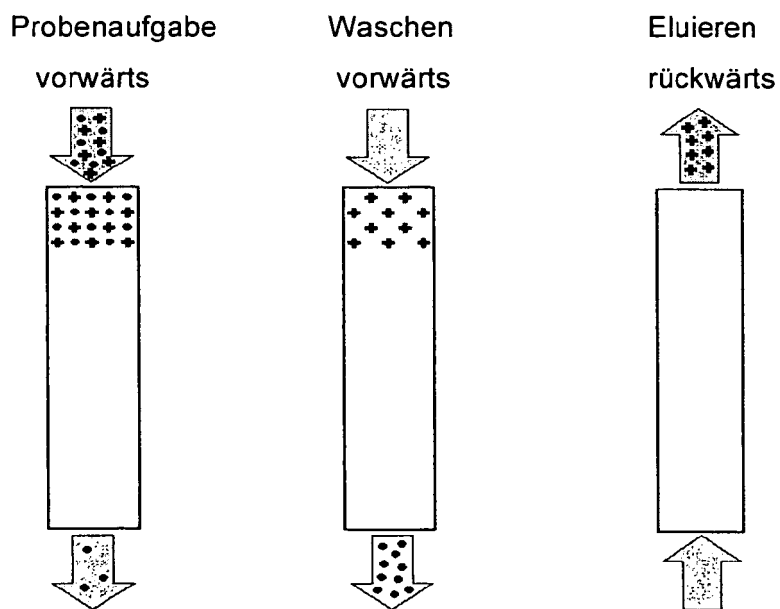


Fig. 2

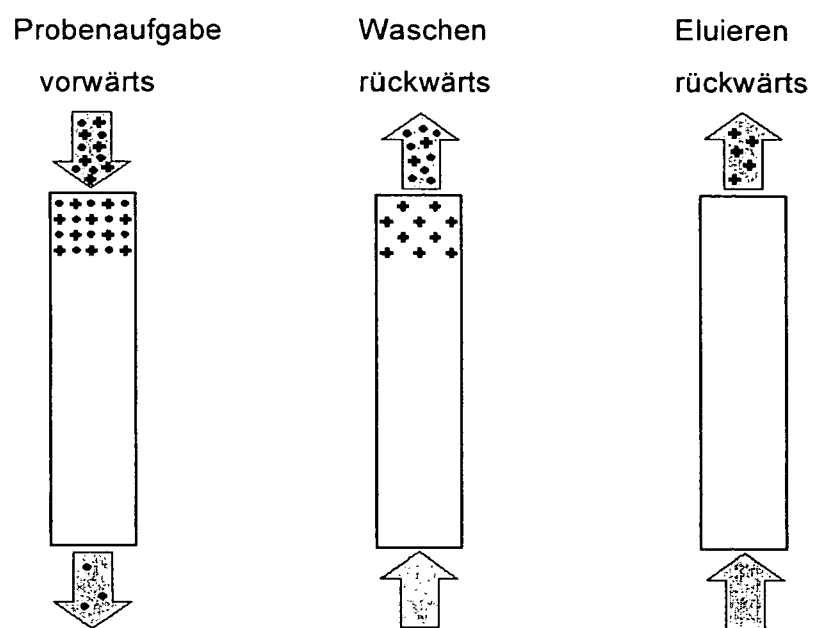


Fig. 3

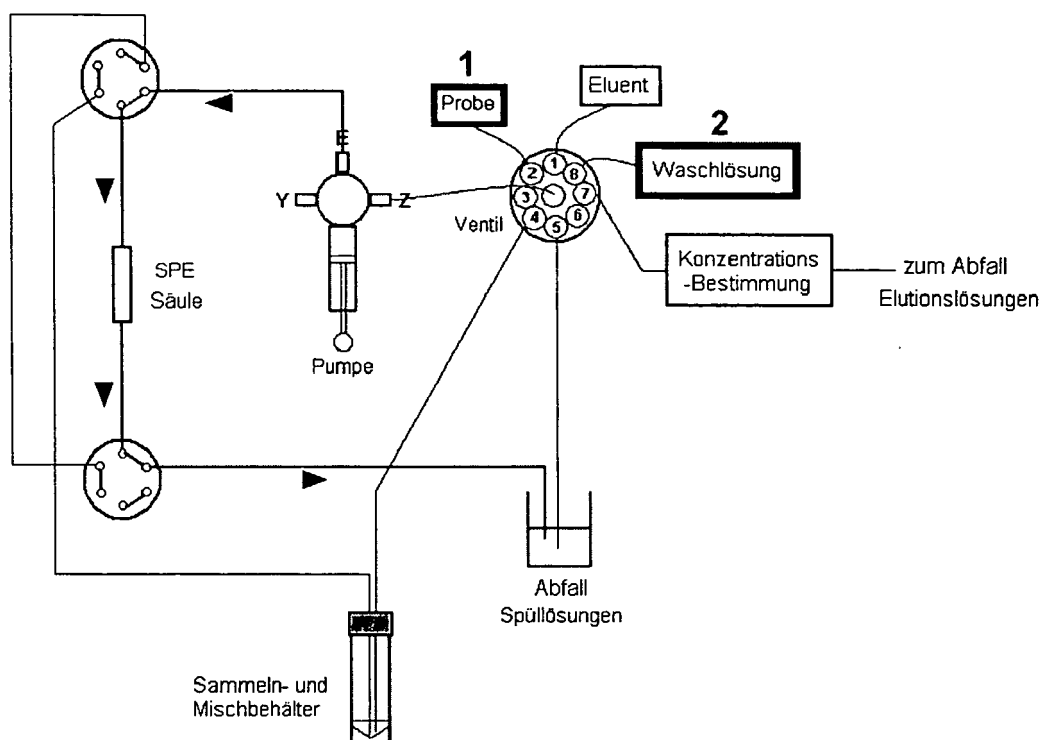


Fig. 4

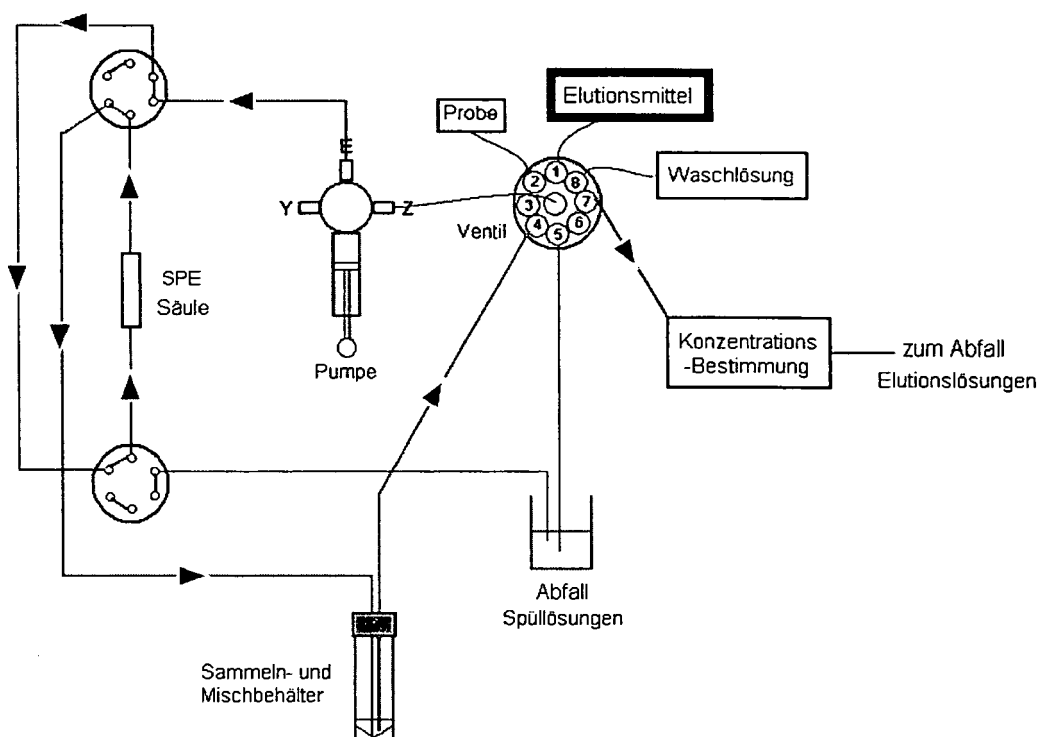


Fig. 5



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 02 5569

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	US 2001/035372 A1 (BOUVIER EDOUARD S P [US] ET AL) 1. November 2001 (2001-11-01) * Ansprüche 1,8 * * Seite 1, Absatz 2 * -----	1-18	INV. C25D21/12
Y	EP 0 246 494 A1 (SIEMENS AG [DE]) 25. November 1987 (1987-11-25) * Anspruch 1 * * Seite 1, Zeilen 23-25,43-54 * * Seite 2, Zeilen 32-53; Abbildung 2 * * Seite 5, Zeilen 5-10 * -----	1-18	
Y	EP 1 369 680 A (AVENTIS PHARMA SA [FR]) 10. Dezember 2003 (2003-12-10) * Seite 1, Absätze 1,6; Anspruch 1 * -----	1-18	
Y	US 2005/032231 A1 (SMARAGDIS PARIS [US]) 10. Februar 2005 (2005-02-10) * Ansprüche 1,2,5 * -----	1-18	
D,A	DATABASE INSPEC [Online] THE INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; April 2005 (2005-04), D'URZO L ET AL: "SPE-HPLC detection of organic additives in acidic copper plating baths" XP002433872 Database accession no. 8460274 * Zusammenfassung * & Journal of the Electrochemical Society Electrochem. Soc USA, Bd. 152, Nr. 4, 2005, Seiten C243-C247, ISSN: 0013-4651 * Seite C244 * -----	1-18	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D G01N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 21. Mai 2007	Prüfer Gault, Nathalie
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

3
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 06 02 5569

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-05-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2001035372	A1	01-11-2001	KEINE		
EP 0246494	A1	25-11-1987	JP	62285057 A	10-12-1987
EP 1369680	A	10-12-2003	FR	2840406 A1	05-12-2003
			US	2006180757 A1	17-08-2006
			US	2004003654 A1	08-01-2004
US 2005032231	A1	10-02-2005	KEINE		

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **D'URZO et al.** *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, vol. 152, S. C243, S. C697 [0008]
- **JOHNSON et al.** *Metal Finishing*, Oktober 1985, 49 [0009]