



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 408 141 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
14.04.2004 Patentblatt 2004/16

(51) Int Cl.7: **C25D 3/58, C25D 3/60**

(21) Anmeldenummer: **02022718.7**

(22) Anmeldetag: **11.10.2002**

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

(71) Anmelder: **ENTHONE INC.**
West Haven, Connecticut 06516 (US)

(72) Erfinder:
• **Zschintzsch, Katrin**
40789 Monheim (DE)
• **Heyer, Joachim Dr.**
53819 Neunkirchen-Seelscheid (DE)

• **Kleinfeld, Marlies Dr.**
42369 Wuppertal (DE)
• **Schäfer, Stefan**
42651 Solingen (DE)
• **Steinius, Ortrud**
42279 Wuppertal (DE)

(74) Vertreter: **Stenger, Watzke & Ring Patentanwälte**
Kaiser-Friedrich-Ring 70
40547 Düsseldorf (DE)

Bemerkungen:

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 86 (2)
EPÜ.

(54) **Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Bronzen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Bronzen, mit welchem das zu beschichtende Substrat in einem sauren Elektrolyten, der zumindest Zinn- und Kupferionen, eine Alkylsulfonsäure und ein Netzmittel aufweist, metallisiert wird. Mit Hilfe eines derartigen Verfahrens sollen wesentlich höheren Abscheidegeschwindigkeiten erreicht werden und haftfeste sowie porenfreie Bronze-

überzüge mit hohen Kupfergehalten und unterschiedlichen dekorativen und mechanischen Eigenschaften abgeschieden werden, wobei dieses erfindungsgemäss dadurch erreicht wird, dass dem Elektrolyten ein aromatisches, nichtionisches Netzmittel zugegeben wird. Weiterhin wird ein saurer Elektrolyt zur Abscheidung von Bronzen bereitgestellt.

EP 1 408 141 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Bronzen, mit welchem das zu beschichtende Substrat in einem sauren Elektrolyten, der zumindest Zinn- und Kupferionen, eine Alkylsulfonsäure und ein Netzmittel aufweist, metallisiert wird sowie die Darstellung eines derartigen Elektrolyten.

[0002] Verfahren zur Abscheidung von Zinn wie auch Zinnlegierungen sind aus dem Stand der Technik bekannt und werden in der Praxis auf Basis unterschiedlichster Elektrolyttypen bereits vielfach eingesetzt. Weit verbreitet ist der Einsatz von Verfahren zur Abscheidung von Zinn und/oder Zinnlegierungen aus cyanidischen Elektrolyten. Derartige Elektrolyte sind jedoch in nachteiliger Weise hochgiftig, was ihren Einsatz aus Umweltgesichtspunkten problematisch macht, so daß seit einigen Jahren die Entwicklung cyanidfreier Elektrolyte wie beispielsweise Elektrolyte auf der Basis von Pyrophosphat oder Oxalat, die in einem pH-Bereich von 5 bis 9 arbeiten, vorangetrieben wird. Jedoch auch derartige Verfahren weisen wirtschaftliche sowie technische Nachteile auf, von denen hier die verhältnismäßig langsamen Abscheidegeschwindigkeiten erwähnt seien.

[0003] Aus diesen Gründen geht derzeit die Entwicklung verstärkt in die Richtung, Verfahren zur Abscheidung von Zinn und/oder Zinnlegierungen aus sauren Elektrolyten bereitzustellen, da zum einen zweiwertiges Zinn in sauren Elektrolyten sehr leicht zum metallischen Zinn reduziert werden kann, was zu besseren Abscheidegeschwindigkeiten bei qualitativ gleichwertigen Überzügen führt, und zum anderen wird hierdurch der nachteilige Einfluß der alkalischen Elektrolyten auf die Substrate, wie beispielsweise keramische Bestandteile von Baugruppen, verhindert.

[0004] So sind aus der EP 1 111 097 A2 und der US 6,176,996 B1 saure Elektrolyte und Verfahren zur Abscheidung von qualitativ hochwertigem Zinn- oder Zinnlegierungen mit einer höheren Abscheidegeschwindigkeit bekannt. Es handelt sich hierbei um Elektrolyte, die zumindest zwei zweiwertige Metallsalze einer organischen Sulfonsäure aufweisen und aus denen lötfähige sowie korrosionsbeständige Überzüge abgeschieden werden, die, beispielsweise als Ersatz für bleihaltige, lötbare Überzüge, in der Elektrotechnik zur Herstellung von Leiterplatten etc. verwendet werden.

[0005] Derartige Verfahren haben jedoch ihre Grenzen bei der Abscheidung von Zinn-Kupferlegierungen mit hohen Kupfergehalten, wie den sogenannten "echten" Bronzen, die einen Kupfergehalt von mindestens 10% aufweisen. So können beispielsweise durch den großen Potentialunterschied zwischen Zinn und Kupfer höhere Oxidationsgeschwindigkeiten des zweiwertigen Zinns entstehen, wodurch dieses in sauren Elektrolyten sehr leicht zu vierwertigem Zinn oxidiert wird. In dieser Form ist Zinn im sauren jedoch nicht mehr elektrolytisch abscheidbar und somit dem Verfahren entzogen, was zu einer ungleichmäßigen Abscheidung beider Metalle und zur Herabsenkung der Abscheidegeschwindigkeit führt. Zusätzlich ist die Oxidation zu vierwertigem Zinn mit einer starken Schlamm- und Schmutzbildung verbunden, die eine stabile Arbeitsweise und eine lange Lebensdauer des sauren Elektrolyten verhindern kann. Zudem ist durch solche Verunreinigungen die Ausbildung eines haftfesten sowie porenfreien Überzugs nicht mehr gewährleistet.

[0006] Bedingt durch derartige verfahrenstechnische Nachteile gibt es bislang kein großes Anwendungsgebiet für elektrolytisch abgeschiedene Bronzeüberzüge. Gelegentlich werden Bronzeüberzüge in der Schmuckindustrie als Ersatz für teures Silber oder Allergien auslösendes Nickel eingesetzt. Ebenso gewinnen Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Bronzen auch in einigen technischen Bereichen, beispielsweise in der Elektrotechnik zur Beschichtung von Elektronikbauteilen oder im Bereich Maschinenbau und/oder Verfahrenstechnik zur Beschichtung von Lauf- und Reibschichten, an Bedeutung. Als Nickelerersatz werden hierbei jedoch vorwiegend Weißbronze oder sogenannte "unechte Bronzen" abgeschieden, deren Kupfergehalt verfahrensbedingt sehr niedrig gehalten werden kann.

[0007] Der Erfindung liegt daher die **Aufgabe** zugrunde, ein Verfahren zur Abscheidung von Bronzen anzugeben, welches gegenüber den im Stand der Technik bekannten Verfahren eine gleichmäßige Abscheidung von zumindest Zinn und Kupfer nebeneinander aus einem sauren Elektrolyten bei wesentlich höheren Abscheidegeschwindigkeiten ermöglicht. Zudem sollen mit Hilfe dieses Verfahrens haftfeste sowie porenfreie Bronzeüberzüge mit hohen Kupfergehalten sowie unterschiedlichen dekorativen und mechanischen Eigenschaften abgeschieden werden.

[0008] Weiterhin soll ein saurer Elektrolyt zur Abscheidung derartiger Bronzeüberzüge bereitgestellt werden, der einen hohen Gehalt an zweiwertigen Kupferionen aufweisen kann, gegenüber oxidationsbedingter Schlamm- und Schmutzbildung stabil ist, über einen verlängerten Zeitraum einsatzbereit sowie wirtschaftlich und umweltverträglich ist.

[0009] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren der eingangs genannten Art **gelöst**, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß dem Elektrolyten ein aromatisches, nichtionisches Netzmittel zugegeben wird.

[0010] Mit der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Bronzen bereitgestellt, wobei unter Einsatz eines Elektrolyten, einer Anode aus einer Kupfer-Zinn-Legierung und einer Kathode verbunden, mit dem zu beschichtenden Substrat, die Beschichtung unter Durchleiten von Gleichstrom erfolgt. Weiterhin wird mit der Erfindung ein insbesondere für dieses Verfahren einsetzbarer Elektrolyt sowie die durch dieses Verfahren erhältlichen Überzüge bereitgestellt.

[0011] Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die im Stand der Technik bekannten Nachteile mit der Bereitstellung einer neuartigen Zusammensetzung des Elektrolyten beseitigt und auf diese Weise erheblich bessere Abscheidungsergebnisse erzielt. Zudem wird die Durchführung vereinfacht und wirtschaftlicher gestaltet. Auch dies liegt vornehmlich in der vorteilhaften Zusammensetzung des Elektrolyten begründet. So wird beispielsweise das Verfahren

bei Raumtemperatur beziehungsweise zwischen 17 bis 25°C durchgeführt und das zu beschichtende Substrat im stark sauren Milieu bei einem pH-Wert von < 1 metallisiert. In diesem Temperaturbereich ist der Elektrolyt besonders stabil. Außerdem fallen keine Kosten zum Aufheizen des Elektrolyten an und ebenso wenig müssen die metallisierten Substrate zeit- und kostenintensiv abgekühlt werden. Zudem werden unter anderem bedingt durch den pH-Wert und die vorteilhafte Zugabe zumindest eines aromatischen, nichtionischen Netzmittels Abscheidegeschwindigkeiten von 0,25 µm/min bei einer Stromdichte von 1 A/dm² erreicht. Diese kann durch die Erhöhung des Metallgehalts bis 7 A/dm² in der Gestellanwendung und für Durchzugsanlagen gar bis 120 A/dm² erhöht werden. Somit werden je nach Anlagentyp anwendbare Stromdichten in einem Bereich von 0,1 bis 120 A/dm² erreicht.

[0012] Insbesondere durch die Zugabe zumindest eines aromatischen, nichtionischen Netzmittels zum Elektrolyten, wird überraschenderweise die Benetzung der zu metallisierenden Oberflächen vor allem von komplexeren Substraten erheblich verbessert. Das hat vorteilhafterweise zur Folge, daß durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht nur wesentlich höhere Abscheidegeschwindigkeiten erreicht werden, sondern daß zudem die durch das Verfahren erzielten Überzüge gleichmäßig und qualitativ hochwertig sind, eine sehr gute Haftfestigkeit aufweisen sowie durchgehend porenfrei sind.

[0013] Ein weiterer Vorteil des eingesetzten aromatischen, nichtionischen Netzmittels ist, daß durch die vorteilhaften Benetzungseigenschaften während des Verfahrens der Elektrolyt und/oder das Substrat im Elektrolyten nur wenig bis gar nicht bewegt werden muß, um die gewünschten Abscheidungsergebnisse zu erzielen, so daß auf den Einsatz von zusätzlichen Vorrichtungen zum Bewegen des Elektrolyten verzichtet werden kann. Außerdem laufen bedingt durch den vorteilhaften Einsatz des aromatischen, nichtionischen Netzmittels beim Herausnehmen der metallisierten Substrate aus dem Elektrolyten die Elektrolytrückstände besser von den Substraten ab, was zu verringerten Verschleppungsverlusten und somit zu geringeren Verfahrenskosten führt.

[0014] Besonders vorteilhaft ist die Zugabe von 2 bis 40 g/l eines oder mehrerer aromatischer, nichtionischer Netzmittel, wobei besonders bevorzugt β-Naphtholethoxylat und/oder Nonylphenolethoxylat eingesetzt werden.

[0015] Das vorgeschlagene Verfahren ist mithin in vorteilhafterweise wirtschaftlich und gegenüber den cyanidischen Prozessen umweltfreundlich.

[0016] Optional ist auch der zusätzliche Einsatz eines oder mehrerer im Stand der Technik bekannten anionischer und/oder aliphatischer, nichtionischer Netzmittel möglich, sofern diese die vorteilhafte Wirkungsweise des aromatischen, nichtionischen Netzmittels unterstützen oder sogar verstärken. Vorzugsweise werden diesbezüglich Polyethylenglykole und/oder anionische Tenside als anionische und/oder aliphatische, nichtionische Netzmittel dem Elektrolyten zugegeben.

[0017] Wie bereits voranstehend dargestellt, wird das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere durch die besondere Zusammensetzung des Elektrolyten gekennzeichnet. Dieser enthält im wesentlichen Zinn- und Kupferionen, eine Alkylsulfonsäure und ein aromatisches, nichtionisches Netzmittel. Optional können zusätzlich Stabilisatoren und/oder Komplexbildner, anionische und/oder nichtionische, aliphatische Netzmittel, Antioxidationsmittel, Glanzmittel sowie weitere Metallsalze im Elektrolyten enthalten sein.

[0018] Die hauptsächlich zur erfindungsgemäßen Abscheidung von Bronze in den Elektrolyten eingebrachten Metalle - Zinn und Kupfer - können vornehmlich als Salze von Alkylsulfonsäuren, vorzugsweise als Methansulfonate oder als Salze von Mineralsäuren, vorzugsweise als Sulfate vorliegen. Als Zinnsalz wird besonders bevorzugt das Zinnmethansulfonat im Elektrolyten verwendet, welches vorteilhafterweise in einer Menge von 5 bis 195 g/l Elektrolyt, vorzugsweise 11 bis 175 g/l Elektrolyt dem Elektrolyten zugegeben wird. Dies entspricht einem Einsatz von 2 bis 75 g/l, vorzugsweise 4 bis 67 g/l an zweiwertigen Zinnionen. Als Kupfersalz wird besonders bevorzugt das Kupfermethansulfonat im Elektrolyten verwendet, welches vorteilhafterweise in einer Menge von 8 bis 280 g/l Elektrolyt, vorzugsweise 16 bis 260 g/l Elektrolyt dem Elektrolyten zugegeben wird. Dies entspricht einem Einsatz von 2 bis 70 g/l, vorzugsweise 4 bis 65 g/l an zweiwertigen Kupferionen.

[0019] Da die Abscheidegeschwindigkeit im sauren Milieu deutlich höher ist, wird dem Elektrolyten eine Säure, bevorzugt eine Mineral- und/oder eine Alkylsulfonsäure in Mengen von 140 bis 382 g/l Elektrolyt, vorzugsweise 175 bis 245 g/l Elektrolyt, zugegeben. Als besonders vorteilhaft stellte sich der Einsatz von Methansulfonsäure heraus, da diese zum einen eine vorteilhafte Löslichkeit der Metallsalze bedingt und zum anderen aufgrund ihrer Säurestärke die Einstellung des für das Verfahren benötigten pH-Wertes vorgibt beziehungsweise erleichtert. Zudem hat die Methansulfonsäure die vorteilhafte Eigenschaft, wesentlich zur Stabilität des Bades beizutragen.

[0020] Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung wird dem Elektrolyten zumindest ein zusätzliches Metall und/oder Chlorid zugegeben. Vorteilhafterweise liegen die Metalle in Form ihrer löslichen Salze vor. Insbesondere die Zugabe von Zink und/oder Wismut beeinflusst die Eigenschaften der abgeschiedenen Überzüge im besonderem Maße. Die in den Elektrolyten eingebrachten Zink und/oder Wismut Metalle können vornehmlich als Salze von Alkylsulfonsäuren, vorzugsweise als Methansulfonate oder als Salze von Mineralsäuren, vorzugsweise als Sulfate vorliegen. Als Zinksalz wird besonders bevorzugt das Zinksulfat im Elektrolyten verwendet, welches vorteilhafterweise in einer Menge von 0 bis 25 g/l Elektrolyt, vorzugsweise 15 bis 20 g/l Elektrolyt dem Elektrolyten zugegeben wird. Als Wismutsalz wird besonders bevorzugt das Wismutmethansulfonat im Elektrolyten verwendet, welches vorteilhafterweise in einer Menge

von 0 bis 5 g/l Elektrolyt, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 g/l Elektrolyt dem Elektrolyten zugegeben wird.

[0021] Weiterhin können dem Elektrolyten verschiedene Zusätze, wie beispielsweise Stabilisatoren und/oder Komplexbildner, Antioxidationsmittel sowie Glanzmittel, welche üblicherweise in sauren Elektrolyten zur Abscheidung von Zinnlegierungen verwendet werden, zugegeben werden.

[0022] Insbesondere der Einsatz geeigneter Verbindungen zur Stabilisierung des Elektrolyten ist eine wichtige Voraussetzung für eine schnelle sowie qualitativ hochwertige Abscheidung von Bronzen. Vorteilhafterweise werden dem Elektrolyten als Stabilisatoren und/oder Komplexbildner Gluconate zugegeben. Hierbei hat sich im erfindungsgemäßen Verfahren der bevorzugte Einsatz von Natriumgluconat als besonders vorteilhaft herausgestellt. Die Konzentration der Stabilisatoren und/oder Komplexbildner beträgt 0 bis 50 g/l Elektrolyt, vorzugsweise 20 bis 30 g/l Elektrolyt. Als Antioxidationsmittel werden bevorzugt Verbindungen aus der Klasse der Dihydroxybenzole beispielsweise Mono- oder Polyhydroxyphenylverbindungen wie Brenzcatechin oder Phenolsulfonsäure verwendet. Die Konzentration der Antioxidationsmittel beträgt 0 bis 5 g/l Elektrolyt. Vorteilhafterweise enthält der Elektrolyt Hydrochinon als Antioxidationsmittel.

[0023] Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglicht die Abscheidung von Bronzen auf unterschiedlichen Substraten. So können beispielsweise alle üblichen Materialien zur Herstellung elektronischer Bauteile verwendet werden. Ebenso werden durch das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere harte und verschleißfeste Bronzeüberzüge auf Materialien wie Gleitlager etc. abgeschieden. Auch in den Bereichen der dekorativen Beschichtung zum Beispiel von Armaturen und Schmuck etc. wird das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft eingesetzt, wobei sich in diesen Bereichen besonders vorteilhaft die Abscheidung von Vielstofflegierungen, welche Zinn, Kupfer, Zink und Wismut enthalten, auswirkt.

[0024] Ein ganz besonderer Vorteil ist, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sogenannte "echte" Bronzen abgeschieden werden können, die einen Kupfergehalt > 60% aufweisen, wobei der Kupferanteil je nach gewünschter Eigenschaft bis zu 95 Gew.-% betragen kann. Zusätzlich hat das Verhältnis des Kupferanteils zum Zinnanteil im Elektrolyten einen maßgeblichen Einfluß auf die Eigenschaften wie Härte und Farbgebung der Bronzeüberzüge. So werden bei einem Verhältnis Zinn/Kupfer von 40/60 silberfarbene Überzüge, sogenannte Weißbronzen abgeschieden, die verhältnismäßig weich sind. Bei einem Verhältnis Zinn/Kupfer von 20/80 entstehen gelbgoldfarbene Überzüge, sogenannte Gelbbronzen, und bei einem Verhältnis Zinn/Kupfer von 10/90 entstehen rotgoldfarbene Überzüge, sogenannte Rotbronzen.

[0025] Darüber hinaus ist auch die Abscheidung von zinnreichen Weißbronzen mit einem Kupfergehalt $\geq 10\%$ möglich.

[0026] Je nach dem gewünschten Aussehen der Bronzeüberzüge werden dem Elektrolyten neben einem unterschiedlichen Kupfergehalt, zusätzlich Additive wie beispielsweise Glanzbildner zugegeben. Vorteilhafterweise enthält der Elektrolyt Glanzbildner aus der Klasse der aromatischen Carbonylverbindungen und/oder α , β -ungesättigten Carbonylverbindungen. Die Konzentration der Glanzmittel beträgt 0 bis 5 g/l Elektrolyt.

[0027] Zur näheren Erläuterung der Erfindung werden im Folgenden einige bevorzugte Ausführungsformen dargestellt, auf die sich die Erfindung jedoch nicht beschränken läßt.

Elektrolytzusammensetzung:

[0028] Der Grundelektrolyt des erfindungsgemäßen stark sauren Elektrolyten umfasst im wesentlichen (pro l des Elektrolyten)

| | |
|-------------|--|
| 2 - 75 g | zweiwertiges Zinn, |
| 2 - 70 g | zweiwertiges Kupfer, |
| 2 - 40 g | eines aromatischen, nichtionischen Netzmittels und |
| 140 - 382 g | einer Mineral- und/oder Alkylsulfonsäure |

[0029] Optional können dem Elektrolyten weitere Bestandteile (pro l des Elektrolyten) zugegeben werden:

| | |
|----------|---|
| 0 - 10 g | eines anionischen und/oder aliphatischen, nichtionischen Netzmittels, |
| 0 - 50 g | eines Stabilisators und/oder Komplexbildners, |
| 0 - 5 g | eines Antioxidationsmittels, |
| 0 - 5 g | eines Glanzmittels |
| 0 - 5 g | dreiwertiges Wismut |
| 0 - 25 g | zweiwertiges Zink |

EP 1 408 141 A1

[0030] Um eine bestimmte Farbgebung der abgeschiedenen Bronzeüberzüge zu erreichen, wird der Elektrolyt durch Variation der einzelnen Bestandteile wie im folgenden beispielhaft aufgeführt hergestellt. Zusätzliche Angaben zu den entsprechenden Verfahrensbedingungen sowie weitere Eigenschaften der einzelnen Überzüge sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

| Beispiel 1 (Rotbronze) | |
|------------------------|--|
| 4 g/l | Sn ²⁺ |
| 18 g/l | Cu ²⁺ |
| 286 g/l | Methansulfonsäure |
| 3 g/l | aromatisches, nichtionisches Netzmittel |
| 0,4 g/l | aliphatisches, nichtionisches Netzmittel |
| 2 g/l | Antioxidationsmittel |
| 20 mg/l | Komplexbildner |

| Beispiel 2a (Gelbbronze) | |
|--------------------------|---|
| 4 g/l | Sn ²⁺ |
| 18 g/l | Cu ²⁺ |
| 240 g/l | Methansulfonsäure |
| 32,2 g/l | aromatisches, nichtionisches Netzmittel |
| 2 g/l | Antioxidationsmittel |
| 25 g/l | Stabilisator / Komplexbildner |

| Beispiel 2b (Gelbbronze) | |
|--------------------------|---|
| 4 g/l | Sn ²⁺ |
| 18 g/l | Cu ²⁺ |
| 286 g/l | Methansulfonsäure |
| 32,2 g/l | aromatisches, nichtionisches Netzmittel |
| 6 mg/l | Glanzmittel |
| 2 g/l | Antioxidationsmittel |
| 50 g/l | Stabilisator / Komplexbildner |

| Beispiel 3 (Weißbronze) | |
|-------------------------|---|
| 5 g/l | Sn ²⁺ |
| 10 g/l | Cu ²⁺ |
| 240 g/l | Methansulfonsäure |
| 32,2 g/l | aromatisches, nichtionisches Netzmittel |
| 6 mg/l | Glanzmittel |
| 2 g/l | Antioxidationsmittel |
| 25 g/l | Stabilisator / Komplexbildner |

| Beispiel 4 (Matt-Weißbronze) | |
|------------------------------|---|
| 18 g/l | Sn ²⁺ |
| 2 g/l | Cu ²⁺ |
| 258 g/l | Methansulfonsäure |
| 9 g/l | aromatisches, nichtionisches Netzmittel |

[0031] Zur Verbesserung der Härte und/oder Duktilität der abgeschiedenen Bronzeüberzüge werden dem Elektrolyt

EP 1 408 141 A1

wie im folgenden beispielhaft aufgeführt unterschiedliche Gehalte an Zink und/oder Wismut zugegeben. Zusätzliche Angaben zu den entsprechenden Verfahrensbedingungen sowie weitere Eigenschaften der einzelnen Überzüge sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

| Beispiel 5 (hohe Duktilität) | |
|------------------------------|---|
| 4 g/l | Sn ²⁺ |
| 18 g/l | Cu ²⁺ |
| 238 g/l | Methansulfonsäure |
| 32,2 g/l | aromatisches, nichtionisches Netzmittel |
| 3 mg/l | Glanzmittel |
| 2 g/l | Antioxidationsmittel |
| 25 g/l | Stabilisator / Komplexbildner |
| 20 g/l | ZnSO ₄ |

| Beispiel 6 (Härte) | |
|--------------------|---|
| 4 g/l | Sn ²⁺ |
| 18 g/l | Cu ²⁺ |
| 238 g/l | Methansulfonsäure |
| 32,2 g/l | aromatisches, nichtionisches Netzmittel |
| 2 g/l | Antioxidationsmittel |
| 25 g/l | Stabilisator / Komplexbildner |
| 0,1 g/l | Bi ³⁺ |

| Beispiel 7 (Gelbbronze) | |
|-------------------------|---|
| 14,5 g/l | Sn ²⁺ |
| 65,5 g/l | Cu ²⁺ |
| 382 g/l | Methansulfonsäure |
| 32,2 g/l | aromatisches, nichtionisches Netzmittel |
| 4 g/l | Antioxidationsmittel |
| 25 g/l | Stabilisator / Komplexbildner |
| 20 g/l | ZnSO ₄ |

[0032] Mit den vorstehenden beispielhaften Elektrolytzusammensetzungen wurden Überzüge mit bestimmten Eigenschaften unter den in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Verfahrensbedingungen abgeschieden.

Tabelle 1

| Beispiel Nr. | Überzug / Anteile in Gew.-% | | | | Eigenschaften des Überzugs | | | |
|--------------|--------------------------------|----|-----|-----|----------------------------|------------|-------|-------|
| | Sn | Cu | Zn | Bi | Härte | Duktilität | Glanz | Farbe |
| 1 | 10 | 90 | - | - | 180 HV ₅₀ | ++ | ja | rot |
| 2a | 20 | 80 | - | - | 283 HV ₅₀ | ± | ja | gelb |
| 2b | 20 | 80 | - | - | 317 HV ₅₀ | ± | ja | gelb |
| 3 | 40 | 60 | - | - | 360 HV ₅₀ | ± | ja | weiß |
| 4 | 90 | 10 | - | - | - | - | nein | weiß |
| 5 | 20 | 80 | < 1 | - | - | +++ | ja | gelb |
| 6 | 20 | 80 | - | < 1 | 345 HV ₅₀ | - | ja | gelb |
| 7 | 20 | 80 | < 1 | - | - | ++ | ja | gelb |

Patentansprüche

1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Bronzen, mit welchem das zu beschichtende Substrat in einem sauren Elektrolyten, der zumindest Zinn- und Kupferionen, eine Alkylsulfonsäure und ein Netzmittel aufweist, metallisiert wird,
5 **dadurch gekennzeichnet,**
daß dem Elektrolyten ein aromatisches nichtionisches Netzmittel zugegeben wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, daß** dem Elektrolyten 2 bis 40 g/l des aromatischen, nichtionischen Netzmittels zugegeben werden.
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem Elektrolyten β -Naphthoethoxylat und/oder Nonylphenoethoxylat als aromatisches, nichtionisches Netzmittel zugegeben werden.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem Elektrolyten Zinn- und Kupferionen in Form eines löslichen Salzes, vorzugsweise als Salz einer Alkylsulfonsäure, besonders bevorzugt als Methansulfonat, zugegeben werden.
- 20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem Elektrolyten 2 bis 75 g/l Zinnionen zugegeben werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem Elektrolyten 5 bis 195 g/l Zinnmethansulfonat zugegeben werden.
- 25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem Elektrolyten 2 bis 70 g/l an Kupferionen zugegeben werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem Elektrolyten 8 bis 280 g/l Kupfermethansulfonat zugegeben werden.
30
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Abscheidung bei einer Temperatur von 17 bis 25°C erfolgt.
- 35 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Abscheidung in einem Stromdichtebereich von 0,1 bis 120 A/dm² erfolgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Abscheidung im stark sauren Medium erfolgt.
- 40 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Abscheidung in einem pH-Bereich von < 1 erfolgt.
13. Elektrolyt für die galvanische Abscheidung von Bronzen, enthaltend zumindest Zinn- und Kupferionen, eine Alkylsulfonsäure und ein Netzmittel,
45 **dadurch gekennzeichnet,**
daß der Elektrolyt ein aromatisches, nichtionisches Netzmittel aufweist.
14. Elektrolyt nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** dieser 2 bis 40 g/l des aromatischen, nichtionischen Netzmittels enthält.
50
15. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** als aromatisches, nichtionisches Netzmittel β -Naphthoethoxylat und/oder Nonylphenoethoxylat verwendet werden.
- 55 16. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** dieser Zinn- und Kupferionen in Form eines löslichen Salzes, vorzugsweise als Salz einer Alkylsulfonsäure, besonders bevorzugt als Methansulfonat, enthält.
17. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 und 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** dieser 2 bis 75 g/l an Zinnionen

aufweist.

18. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 und 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** dieser 5 bis 195 g/l Zinnmethansulfonat enthält.

19. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 und 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** dieser 2 bis 70g/l an Kupferionen aufweist.

20. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 und 19, **dadurch gekennzeichnet, daß** dieser 8 bis 280 g/l Kupfermethansulfonat enthält.

21. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** dieser Polyethylenglykol und/oder anionische Tenside als Netzmittel enthält.

22. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** dieser Wismut und/oder Zink enthält.

23. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, daß** dieser Chlorid enthält.

24. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, daß** dieser als Komplexbildner Gluconat enthält.

25. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 24, **dadurch gekennzeichnet, daß** dieser ein Antioxidationsmittel aus der Klasse der Dihydroxybenzole enthält.

26. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 25, **dadurch gekennzeichnet, daß** dieser Glanzbildner aus der Klasse der aromatischen Carbonylverbindungen und/oder α , β -ungesättigten Carbonylverbindungen enthält.

27. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 26, **dadurch gekennzeichnet, daß** dieser einen pH-Wert von < 1 aufweist.

28. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 13 bis 27, beinhaltend

| | |
|------------|--|
| 2 - 75 g/l | zweiwertiges Zinn, |
| 2 - 70 g/l | zweiwertiges Kupfer, |
| 2 - 40 g/l | eines aromatischen, nichtionischen Netzmittels, |
| 0 - 50 g/l | eines Stabilisators und/oder Komplexbildners |
| 0 - 10 g/l | eines anionischen und/oder nichtionischen, aliphatischen Netzmittel |
| 0 - 5 g/l | eines Antioxidationsmittels |
| 0 - 5 g/l | eines Glanzmittels |
| 0 - 5 g/l | dreiwertiges Wismut, |
| 0 - 25 g/l | zweiwertiges Zink, zweiwertiges Zink, wenigstens 140 g/l einer Alkylsulfonsäure. |

29. Bronzeüberzug hergestellt nach einem Verfahren zur galvanischen Abscheidung, insbesondere nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** dieser einen Kupfergehalt $> 10\%$ aufweist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 2718

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|--|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| X | EP 1 091 023 A (SHIPLEY COMPANY LLC) 11. April 2001 (2001-04-11) * Absätze '0020!', '0023!', '0027!', '0032!', '0044!', '0055! * * Anspruch 13 * --- | 1-20, 23, 24, 27-29 | C25D3/58 C25D3/60 |
| X | DE 100 46 600 A (SCHLOETTER FA DR ING MAX) 25. April 2002 (2002-04-25) * Beispiel 1 * * Absätze '0024!', '0032!', '0034! * --- | 1-20, 27, 28 | |
| X | US 5 443 714 A (SCHMIDT KARL-JUERGEN ET AL) 22. August 1995 (1995-08-22) * Beispiel 2 * * Ansprüche 1-3, 14-17 * --- | 1-8, 10-20, 23, 27, 28 | |
| E | US 2002/187364 A1 (EGLI ANDRE ET AL) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) * Beispiel 2 * --- | 1-8, 10, 13-20, 25, 28 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) |
| X | EP 1 001 054 A (UYEMURA C & CO LTD) 17. Mai 2000 (2000-05-17) * Beispiele 6, 7, 36 * * Absätze '0035!', '0037!; Anspruch 8 * --- | 1-6, 9-18, 21, 24, 26, 27 | C25D |
| A | * Absätze '0034!', '0035!', '0040!', '0041!', '0037! * --- -/-- | 21, 23, 25, 29 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 11. März 2003 | Prüfer Zech, N |
| 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 : nichtschriftliche 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 | |

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 2718

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|---|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| X,D A | EP 1 111 097 A (NIPPON MACDERMID CO LTD) 27. Juni 2001 (2001-06-27) * Beispiele; Tabelle * * Absätze '0011!', '0013!', '0016!' * * Ansprüche * --- | 1-6,9, 10, 13-19, 25,26 7,8,11, 12,19, 20,27-29 | |
| E | US 6 508 927 B2 (OKA TERUYA ET AL) 21. Januar 2003 (2003-01-21) * Beispiel 6 * | 1-6, 9-18,27 | |
| E | EP 1 260 614 A (SHIPLEY CO L L C) 27. November 2002 (2002-11-27) * Absätze '0028!', '0046!', '0048!' * * Beispiel 1 * * Seite 8, Zeile 26,27 * --- | 1-6, 11-18,27 | |
| X A | US 6 458 264 B1 (TOKIO KANAE ET AL) 1. Oktober 2002 (2002-10-01) * Beispiele 1,6 * * Ansprüche 2,3,11 * * Spalte 4, Absatz 2 * * Beispiel 3 * * Spalte 7, Zeile 35 * --- | 1-5,10, 11, 13-17,22 7,9,19, 24,28,29 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 12, 29. Oktober 1999 (1999-10-29) & JP 11 181589 A (JAPAN ENERGY CORP), 6. Juli 1999 (1999-07-06) * Zusammenfassung * --- | 1,3,4, 13,15,16 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Forschernort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 11. März 2003 | Prüfer Zech, N |
| 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 : nichtschriftliche 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 | |

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 2718

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|---|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 05, 31. Mai 1996 (1996-05-31) & JP 08 013185 A (EBARA YUJIRAITO KK), 16. Januar 1996 (1996-01-16) * Zusammenfassung * | 1,3,4, 13,15,16 | |
| X | US 4 565 608 A (HOFFACKER GERD ET AL) 21. Januar 1986 (1986-01-21) | 29 | |
| A | * Beispiele 1-5 * | 1,13 | |
| A,D | US 6 176 996 B1 (MOON SUNGSOO) 23. Januar 2001 (2001-01-23) * Beispiele * | 1-7,10, 13-19, 22,24, 28,29 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 11. März 2003 | Prüfer Zech, N |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>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</p> <p>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</p> | | | |

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

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

EP 02 02 2718

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.

11-03-2003

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 1091023 A | 11-04-2001 | EP 1091023 A2 | 11-04-2001 |
| | | JP 2001158990 A | 12-06-2001 |
| | | SG 83221 A1 | 18-09-2001 |
| | | US 2002166774 A1 | 14-11-2002 |
| DE 10046600 A | 25-04-2002 | DE 10046600 A1 | 25-04-2002 |
| | | WO 0224979 A1 | 28-03-2002 |
| US 5443714 A | 22-08-1995 | DE 3934866 A1 | 25-04-1991 |
| | | AT 162856 T | 15-02-1998 |
| | | DE 59010802 D1 | 05-03-1998 |
| | | WO 9105890 A1 | 02-05-1991 |
| | | EP 0607119 A1 | 27-07-1994 |
| | | ES 2113350 T3 | 01-05-1998 |
| | | JP 5502475 T | 28-04-1993 |
| | | KR 185204 B1 | 01-05-1999 |
| US 2002187364 A1 | 12-12-2002 | KEINE | |
| EP 1001054 A | 17-05-2000 | EP 1001054 A2 | 17-05-2000 |
| | | JP 2001026898 A | 30-01-2001 |
| | | KR 2000035248 A | 26-06-2000 |
| | | US 2002104763 A1 | 08-08-2002 |
| EP 1111097 A | 27-06-2001 | JP 2001181889 A | 03-07-2001 |
| | | CN 1302921 A | 11-07-2001 |
| | | EP 1111097 A2 | 27-06-2001 |
| | | US 6372117 B1 | 16-04-2002 |
| US 6508927 B2 | 08-08-2002 | EP 1001054 A2 | 17-05-2000 |
| | | JP 2001026898 A | 30-01-2001 |
| | | KR 2000035248 A | 26-06-2000 |
| | | US 2002104763 A1 | 08-08-2002 |
| EP 1260614 A | 27-11-2002 | CN 1390985 A | 15-01-2003 |
| | | EP 1260614 A1 | 27-11-2002 |
| | | US 2002187355 A1 | 12-12-2002 |
| US 6458264 B1 | 01-10-2002 | JP 2001107287 A | 17-04-2001 |
| | | CN 1300881 A | 27-06-2001 |
| JP 11181589 A | 06-07-1999 | JP 3366851 B2 | 14-01-2003 |
| JP 08013185 A | 16-01-1996 | JP 3274766 B2 | 15-04-2002 |
| US 4565608 A | 21-01-1986 | DE 3339541 A1 | 15-05-1985 |

EPO FORM P0461

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

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

EP 02 02 2718

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

11-03-2003

| Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 4565608 A | | BR 8405398 A | 03-09-1985 |
| | | DE 3465114 D1 | 03-09-1987 |
| | | EP 0143919 A1 | 12-06-1985 |
| | | HK 57089 A | 21-07-1989 |
| | | JP 1980447 C | 17-10-1995 |
| | | JP 6104914 B | 21-12-1994 |
| | | JP 60114589 A | 21-06-1985 |
| | | US 4605474 A | 12-08-1986 |
| ----- | | | |
| US 6176996 B1 23-01-2001 | | JP 3103065 B2 | 23-10-2000 |
| | | JP 11200088 A | 27-07-1999 |
| | | SG 68083 A1 | 19-10-1999 |
| | | TW 460613 B | 21-10-2001 |
| ----- | | | |

EPO FORM P0461

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