

(19)



(11)

EP 2 103 717 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

23.09.2009 Patentblatt 2009/39

(51) Int Cl.:

C25D 3/60 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08003786.4**

(22) Anmeldetag: **29.02.2008**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA MK RS

• **Kohlmann, Lars**

12109 Berlin (DE)

• **Brunner, Heiko**

10247 Berlin (DE)

• **Schulz, Klaus Dieter**

13585 Berlin (DE)

(71) Anmelder: **ATOTECH Deutschland GmbH**

10553 Berlin (DE)

(74) Vertreter: **Albrecht, Thomas et al**

Kraus & Weisert

Patent- und Rechtsanwälte

Thomas-Wimmer-Ring 15

80539 München (DE)

(72) Erfinder:

• **Hartmann, Philip**

10584 Berlin (DE)

(54) **Pyrophosphat-basiertes Bad zur Abscheidung von Zinn-Legierungsschichten**

(57) Beschrieben wird ein wässriges cyanid-freies Elektrolytbad zur Abscheidung von Zinn-Legierungsschichten auf Substratoberflächen, umfassend (i) eine Zinn-Ionenquelle und eine Quelle für ein weiteres Legie-

rungelement, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie weiterhin (ii) N-Methylpyrrolidon enthält.

EP 2 103 717 A1

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein wässriges cyanid-freies Bad und ein Verfahren zur cyanid-freien Abscheidung von Zinn-Legierungen, insbesondere Zinn-Kupfer-Legierungen, das N-Methylpyrrolidon als organischen Glanzbildner enthält.

[0002] Die Erfindung ermöglicht die cyanid-freie Abscheidung von homogenen, glänzenden Zinn-Legierungsschichten, insbesondere Zinn-Kupfer-Legierungsschichten, deren Legierungsverhältnis je nach eingesetztem Metallsalzverhältnis innerhalb des Elektrolyten gezielt eingestellt werden kann.

Stand der Technik

15 **[0003]** Zinn-Legierungen und insbesondere Kupfer-Zinn-Legierungen sind als Alternative zu Nickelabscheidungen in den Fokus des Interesses gekommen. Galvanisch abgeschiedene Nickelschichten werden üblicherweise sowohl für dekorative als auch funktionale Anwendungen eingesetzt.

[0004] Trotz ihrer guten Eigenschaften sind Nickelschichten auf Grund ihrer sensibilisierenden Eigenschaften gerade bei direktem Hautkontakt gesundheitlich problematisch. Aus diesem Grund sind Alternativen von höchstem Interesse.

20 **[0005]** Neben den im Elektronik-Sektor etablierten aber ökologisch problematischen Zinn-Blei-Legierungen, sind in den letzten Jahren vor allem Kupfer-Zinn-Legierungen als Ersatz ins Auge gefasst worden. Kapitel 13 (S. 155 bis 163) der Schrift "The Electrodeposition of Tin and its Alloys" von Manfred Jordan (Eugen G. Leuze Publ., 1st Ed., 1995) gibt einen Überblick über die bekannten Bad-Typen für Kupfer-Zinn-Legierungsabscheidungen.

[0006] Industriell etabliert sind cyanid-haltige Kupfer-Zinn-Legierungsbäder. Aufgrund strenger werdender Regularien und der hohen Toxizität und problematischen und teuren Entsorgung dieser cyanid-haltigen Bäder besteht ein wachsender Bedarf an cyanid-freien Kupfer-Zinn-Elektrolyten.

25 **[0007]** Zu diesem Zweck sind vereinzelt cyanid-freie pyrophosphat-haltige Elektrolyte entwickelt worden. So beschreibt die JP 10-102278 A ein Kupfer-Zinn-Legierungsbad auf Pyrophosphat-Basis, das als Additiv ein Reaktionsprodukt eines Amins und eines Epihalodrin-Derivates (Molverhältnis 1:1), ein Aldehyd-Derivat und gegebenenfalls je nach Anwendung Tenside enthält. Die US 6416571 B1 beschreibt ebenfalls ein Pyrophosphat-basierendes Bad, welches ebenfalls als Additive ein Reaktionsprodukt eines Amins und eines Epihalohydrin-Derivates (Molverhältnis 1:1), ein kationisches Tensid, gegebenenfalls weitere oberflächenaktive Tenside und ein Antioxidationsmittel enthält.

30 **[0008]** Nachteilig bei den oben genannten Bädern ist, dass gerade bei Trommelgalvanisierungen keine einheitlichen Legierungsschichten erhalten werden, so dass die Produkte keine einheitliche Farbgebung und Glanz aufweisen.

35 **[0009]** Zur Lösung dieses Problems wird in der WO 2004/005528 ein pyrophosphathaltiges Kupfer-Zinn-Legierungsbad vorgeschlagen, das als Additiv ein Reaktionsprodukt eines Amin-Derivates, besonders bevorzugt Piperazin, eines Epihalohydrin-Derivates, vor allem Epichlorhydrin, und eines Glycidylethers enthält. Zur Herstellung dieses Reaktionsproduktes wird ein Gemisch bestehend aus Epichlorhydrin und dem Glycidylether langsam unter genauer Temperaturkontrolle zu einer wässrigen Lösung des Piperazin gegeben, wobei die Temperatur von 65 bis 80°C eingehalten werden muss. Nachteilig bei diesem Additiv ist die schwierig zu kontrollierende Reaktionsführung gerade bei hohen Temperaturen, da derartige Reaktionsprodukte bei zu hohen Reaktions- und/oder Lagertemperaturen zur Nachreaktion und somit Bildung hochmolekularer und somit teilweise wasserunlöslicher und unwirksamer Polymere neigen. Ein Ausweg aus diesem Dilemma kann nur durch eine Reaktionsführung in sehr hoher Verdünnung (< 1 Gew.-%) erreicht werden. Dabei kommt es bei derartig gering konzentrierten Additiv-Lösungen bei mehrmaligem Nachdosieren zu einem nachteiligen Lösungsaufbau des Elektrolyten. Dadurch kann es bei längerem Elektrolytgebrauch zu schwankenden Abscheidungen kommen.

40 **[0010]** Ferner zeigt dieser Elektrolyt Schwächen bei Anwendungen in der Gestellgalvanisierung. So ist die Qualität der abgeschiedenen Schichten, die oftmals einen Schleier zeigen, sehr stark von der Art der Warenbewegung während der Elektrolyse abhängig. Die auf diese Weise erhaltenen Kupfer-Zinn-Überzüge weisen zudem oftmals Poren auf, was gerade bei dekorativen Überzügen problematisch ist.

Zusammenfassung der Erfindung

50 **[0011]** Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein galvanisches Bad für Zinn-Legierungen zu entwickeln, welches die Herstellung von optisch ansprechenden Zinn-Legierungsschichten ermöglicht.

55 **[0012]** Dabei soll zusätzlich eine homogenere Zinn-Legierungsmetallverteilung und ein optimales Zinn-Metall-Verhältnis eingestellt werden. Außerdem sollen eine einheitliche Schichtdicke mit hohem Glanz und die Gleichmäßigkeit der Verteilung der Legierungskomponenten im Überzug über einen weiten Stromdichtebereich aufrechterhalten werden.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist ein wässriges cyanid-freies Elektrolytbad zur Abscheidung von Zinn-Legierungs-

schichten auf Substratoberflächen, umfassend

(i) eine Zinn-Ionenquelle und eine Quelle für ein weiteres Legierungselement sowie

(ii) N-Methylpyrrolidon.

Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung

[0014] Neben den vorgenannten Komponenten (i) und (ii) kann das erfindungsgemäße Elektrolytbad weiterhin eine Säure (iii) und/oder eine Pyrophosphat-Quelle (iv) umfassen.

[0015] Bei der Komponente (iii) des erfindungsgemäßen wässrigen cyanid-freien Elektrolytbads handelt es sich um eine beliebige Säure, wie sie in bekannten Elektrolytbädern eingesetzt werden kann. Vorzugsweise handelt es sich um organische Sulfonsäuren, Orthophosphorsäure, Schwefelsäure und Borsäure.

[0016] Das erfindungsgemäße wässrige cyanid-freie Elektrolytbad enthält vorzugsweise weiterhin Zusätze, die aus Antioxydationsmitteln und/oder weiteren organischen Glanzbildnern ausgewählt sind.

[0017] Bevorzugte organische Glanzbildner sind hierbei Morpholin, 2-Morpholinethansulfonsäure, Hexamethylentetramin, 3-(4-Morpholino)-1,2-propandiol, 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan, 1-Benzyl-3-carbamoyl-pyridiniumchlorid, 1-(2'-Chloro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(2'-Fluoro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(2'-Methoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(2'-Carboxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(2'-Carbamoyl-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(3'-Chloro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(3'-Fluoro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(3'-Methoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(3'-Carboxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(3'-Carbamoyl-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(4'-Chloro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(4'-Fluoro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(4'-Methoxybenzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(4'-Carboxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(4'-Carbamoyl-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(1'-Methyl-naphthyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(1'-methyl-naphthyl)-3-carbamoyl-pyridinium-bromid, 1-(1'-Methyl-naphthyl)-3-carbamoyl-pyridinium-fluorid, 1,1'-(Xylenyl)-3,3'-bis-carbamoyl-bis-pyridinium-dibromid, 1,1',1''-(Mesitylenyl)-3,3',3''-tris-carbamoyl-tri-pyridinium-trichlorid, sowie die korrespondierenden Bromide, Fluoride, Iodide und Pseudohalogenide (z.B. Triflate, Tosylate) der oben aufgeführten Verbindungen sowie quatemisierte N,N-Bis-[dialkylaminoalkyl]-harnstoffe, wobei benzylierte Derivate besonders geeignet sind.

[0018] Die erfindungsgemäßen Additive können mit N-Methylpyrrolidon alleine oder als Gemisch mehrerer unterschiedlicher Glanzbildnersysteme der oben genannten Vertreter in einer Konzentration von 0,0001 bis 20 g/l und besonders bevorzugt von 0,001 bis 1 g/l eingesetzt werden.

[0019] Die Zinn-Ionenquelle und die Quelle für ein weiteres Legierungselement können Pyrophosphate sein. Insoweit sind die Zinn-Ionenquelle und die Quelle für ein weiteres Legierungselement auch Pyrophosphat-Quellen im Sinne der vorgenannten Komponente (iv) des erfindungsgemäßen Elektrolytbads.

[0020] In einem solchen Fall beträgt die Pyrophosphatkonzentration der Quelle für ein weiteres Legierungselement 0,5 bis 50 g/l und vorzugsweise 1 bis 5 g/l. Beispielsweise kann das erfindungsgemäße Bad Kupferpyrophosphat in einer Menge von 0,5 bis 50 g/l, vorzugsweise 1 bis 5 g/l oder Zinkpyrophosphat in diesen Mengen enthalten.

[0021] Wenn als Zinn-Ionenquelle Zinnpyrophosphat in dem erfindungsgemäßen Elektrolytbad eingesetzt wird, beträgt die Konzentration im Allgemeinen 0,5 bis 100 g/l, wobei Konzentrationen von 10 bis 40 g/l besonders bevorzugt sind.

[0022] Neben den oben erwähnten Zinn- und Metallpyrophosphaten können auch anderweitige wasserlösliche Zinn- und Metallsalze, wie z.B. Zinnsulfat, Zinnmethansulfonat, Kupfersulfat, Kupfermethansulfonat, oder die entsprechenden Zinksalze eingesetzt werden, die durch Zusatz geeigneter Alkalimetallpyrophosphate innerhalb des Elektrolyten in die entsprechenden Pyrophosphate umkomplexiert werden können. Dabei sollte das Konzentrationsverhältnis Pyrophosphat zu Zinn/Metall bei 3 bis 80, besonders bevorzugt bei 5 bis 50 liegen.

[0023] Pyrophosphat-Quellen gemäß Komponente (iv) sind besonders bevorzugt die Natrium-, Kalium- und Ammoniumpyrophosphate in Konzentrationen von 50 bis 500 g/l, besonders bevorzugt von 100 bis 400 g/l.

[0024] Die vorgenannten Antioxydationsmittel beinhalten hydroxylierte aromatische Verbindungen wie z.B. Catechol, Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, α - oder β -Naphthol, Phloroglucin und zuckerbasierte Systeme wie z.B. Ascorbinsäure, Sorbitol in Konzentrationen von 0,1 bis 1 g/l.

[0025] Als organische Sulfonsäuren können sowohl Mono- als auch Polyalkylsulfonsäuren wie z.B. Methansulfonsäure, Methandisulfonsäure, Ethansulfonsäure, Propansulfonsäure, 2-Propansulfonsäure, Butansulfonsäure, 2-Butansulfonsäure, Pentansulfonsäure, Hexansulfonsäure, Decansulfonsäure, Dodecansulfonsäure sowie deren Salze und deren hydroxylierte Derivate eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Methansulfonsäure in einer Konzentration von 0,01 bis 1 g/l.

[0026] Die erfindungsgemäßen Bäder weisen einen pH-Wert von 3 bis 9, besonders bevorzugt 6 bis 8 auf.

[0027] Überraschend und unerwarteter Weise konnte gefunden werden, dass durch Zusatz von N-Methylpyrrolidon eine signifikante Verbesserung der abgeschiedenen Schichten hinsichtlich Glanz und Porenfreiheit erreicht werden

kann, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,1 bis 50 g/l, besonders bevorzugt 0,1 bis 4 g/l.

[0028] Die erfindungsgemäßen Bäder können mit gebräuchlichen Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Zugabe der spezifischen Mengen der vorstehend beschriebenen Komponenten zu Wasser. Die Menge der Basen-, Säure- und Pufferkomponenten, wie z.B. Natriumpyrophosphat, Methansulfonsäure und/oder Borsäure, sollte vorzugsweise so gewählt werden, dass das Bad den pH-Bereich von mindestens 6 bis 8 zu erreicht.

[0029] Die erfindungsgemäßen Bäder scheiden eine blanke, ebene und duktile Kupfer-Zinn-Legierungsschicht bei jeder gebräuchlichen Temperatur von etwa 15 bis 50°C, vorzugsweise 20°C bis 40°C, besonders bevorzugt 25°C bis 30°C, ab. Bei diesen Temperaturen sind die erfindungsgemäßen Bäder stabil und über einen weiten Stromdichtebereich von 0,01 bis 2 A/dm², besonders bevorzugt 0,25 bis 0,75 A/dm², wirkungsvoll.

[0030] Die erfindungsgemäßen Bäder können auf eine kontinuierliche oder intermittierende Weise betrieben werden, und von Zeit zu Zeit wird man die Komponenten des Bades ergänzen müssen. Die Komponenten des Bades können einzeln oder in Kombination zugesetzt werden. Ferner können sie über einen weiten Bereich variiert werden, abhängig vom Verbrauch und vorliegenden Konzentration der Einzelkomponenten.

[0031] Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Bäder im Vergleich zum Elektrolyten der WO 2004/005528 ist die gute Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität der erfindungsgemäßen Formulierungen im Vergleich zu den Umsetzungsprodukten des Piperazin mit Epichlorhydrin und Glycidylether.

[0032] Die erfindungsgemäßen wässrigen Bäder können im allgemeinen für alle Arten von Substraten verwendet werden, auf welchen Zinn-Legierungen abgeschieden werden können. Beispiele zweckdienlicher Substrate schließen Kupfer-Zinn-Legierungen, mit chemisch Kupfer oder chemisch Nickel beschichtete ABS-Kunststoffoberflächen, Weichstahl, Edelstahl, Federstahl, Chromstahl, Chrom-Molybdänstahl, Kupfer und Zinn ein.

[0033] Ein weiterer Gegenstand ist daher ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Kupfer-Zinn-Legierungen auf üblichen Substraten, wobei das erfindungsgemäße Bad verwendet wird. Dabei wird das zu beschichtende Substrat in das Elektrolytbad eingebracht.

[0034] Vorzugsweise erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Abscheidung der Überzüge bei einer Stromdichte von 0,25 bis 0,75 A/dm² sowie bei einer Temperatur von 15 bis 50°C, vorzugsweise 25 bis 30°C.

[0035] Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei der Anwendung für Massenteile beispielsweise als Trommelgalvanisierverfahren und zur Abscheidung auf größeren Werkstücken als Gestellgalvanisierverfahren durchgeführt werden. Dabei werden Anoden verwendet, die löslich sein können, wie beispielsweise Kupferanoden, Zinnanoden oder geeignete Kupfer-Zinn-Legierungsanoden, die gleichzeitig als Kupfer und/oder Zinn-Ionen-Quelle dienen, damit das auf der Kathode abgeschiedenen Kupfer und/oder Zinn durch Auflösen von Kupfer und/oder Zinn an der Anode substituiert wird.

[0036] Andererseits können auch unlösliche Anoden (z.B. platiniierte Titanmischoxid-Anoden) eingesetzt werden, wobei die dem Elektrolyten entzogenen Kupfer- und Zinn-Ionen auf andere Weise wieder zugesetzt werden müssen, z.B. durch Zusatz der entsprechenden löslichen Metallsalze. Wie bei der galvanischen Abscheidung möglich, kann auch das erfindungsgemäße Verfahren unter Stickstoff- oder Argoneinblasung, mit Warenbewegung oder ohne Bewegung, betrieben werden, ohne dass sich hierfür irgendwelche Nachteile für die erhaltenen Überzüge ergeben. Zur Vermeidung bzw. Reduzierung von Oxidationen der zugesetzten Additive bzw. der Zinn(II)-Ionen kann mit der Trennung der Elektrodenräume oder mit der Verwendung von Membrananoden gearbeitet werden, wodurch eine erhebliche Stabilisierung des Elektrolyten erreicht werden kann.

[0037] Als Stromquelle dienen handelsübliche Gleichstromrichter oder Pulsleichrichter.

Beispiele:

Anwendungsbeispiel 1:

[0038] Es wird ein Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung verwendet:

300 g/l	Tetrakaliumpyrophosphat
10 g/l	Kupferpyrophosphat
30 g/l	Zinnpyrophosphat
50 g/l	Borsäure
32,4 ml/l	Phosphorsäure 85%-ig
40 ml/l	N-Methylpyrrolidon
0,1 g/l	1-(Pentafluorbenzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

[0039] 250 ml des Elektrolyten mit einem pH-Wert von 7 werden in eine Hullzelle gefüllt. Als Anode dient eine Titan-Mischoxid-Elektrode. Das Kathodenblech wird 10 min bei 1A beschichtet. Nach beendeter Beschichtung wird das Blech

EP 2 103 717 A1

abgespült und unter Pressluft getrocknet. Es wurde eine hoch glänzende Abscheidung erhalten.

Anwendungsbeispiel 2:

5 **[0040]** Es wird ein Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung verwendet:

	300 g/l	Tetrakaliumpyrophosphat
	10 g/l	Kupferpyrophosphat
10	30 g/l	Zinnpyrophosphat
	50 g/l	Borsäure
	32,4 ml/l	Phosphorsäure 85%-ig
	20 ml/l	N-Methylpyrrolidon
	0,06 g/l	1-Benzyl-3-acetyl-pyridinium-chlorid

15 **[0041]** 250 ml des Elektrolyten mit einem pH-Wert von 7 werden in eine Hullzelle gefüllt. Als Anode dient eine Titan-Mischoxid-Elektrode. Das Kathodenblech wird 10 min bei 1A beschichtet. Nach beendeter Beschichtung wird das Blech abgespült und unter Pressluft getrocknet. Es wurde eine hoch glänzende Abscheidung mit leichtem Schleier im niedrigen Stromdichtebereich erhalten.

20

Anwendungsbeispiel 3:

[0042] Es wird ein Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung verwendet:

25	300 g/l	Tetrakaliumpyrophosphat
	10 g/l	Kupferpyrophosphat
	30 g/l	Zinnpyrophosphat
	50 g/l	Borsäure
30	32,4 ml/l	Phosphorsäure 85%-ig
	40 ml/l	N-Methylpyrrolidon
	0,03 g/l	1-(4-Methoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

35 **[0043]** 250 ml des Elektrolyten mit einem pH-Wert von 7 werden in eine Hullzelle gefüllt. Als Anode dient eine Titan-Mischoxid-Elektrode. Das Kathodenblech wird 10 min bei 1A beschichtet. Nach beendeter Beschichtung wird das Blech abgespült und unter Pressluft getrocknet. Es wurde eine glänzende Abscheidung erhalten.

Anwendungsbeispiel 4:

40 **[0044]** Es wird ein Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung verwendet:

	300 g/l	Tetrakaliumpyrophosphat
	10 g/l	Kupferpyrophosphat
45	30 g/l	Zinnpyrophosphat
	50 g/l	Borsäure
	32,4 ml/l	Phosphorsäure 85%-ig
	40 ml/l	N-Methylpyrrolidon
	0,03 g/l	1,1'-(Xylenyl)-3',3-bis-carbamoyl-bis-pyridinium-dichlorid

50

[0045] 250 ml des Elektrolyten mit einem pH-Wert von 7 werden in eine Hullzelle gefüllt. Als Anode dient eine Titan-Mischoxid-Elektrode. Das Kathodenblech wird 10 min bei 1 A beschichtet. Nach beendeter Beschichtung wird das Blech abgespült und unter Pressluft getrocknet. Es wurde eine hoch glänzende Abscheidung erhalten.

55

Anwendungsbeispiel 5:

[0046] Es wird ein Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung verwendet:

EP 2 103 717 A1

300 g/l	Tetrakaliumpyrophosphat
10 g/l	Kupferpyrophosphat
30 g/l	Zinnpyrophosphat
50 g/l	Borsäure
32,4 ml/l	Phosphorsäure 85%-ig
40 ml/l	N-Methylpyrrolidon
0,12 g/l	1-(4'-Carboxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid

[0047] 250 ml des Elektrolyten mit einem pH-Wert von 7 werden in eine Hullzelle gefüllt. Als Anode dient eine Titan-Mischoxid-Elektrode. Das Kathodenblech wird 10 min bei 1A beschichtet. Nach beendeter Beschichtung wird das Blech abgespült und unter Pressluft getrocknet. Es wurde eine hoch glänzende Abscheidung erhalten.

Anwendungsbeispiel 6:

[0048] Es wird ein Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung verwendet:

300 g/l	Tetrakaliumpyrophosphat
10 g/l	Kupferpyrophosphat
30 g/l	Zinnpyrophosphat
50 g/l	Borsäure
32,4 ml/l	Phosphorsäure 85%-ig
40 ml/l	N-Methylpyrrolidon
3 ml/l	1-(Benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid 35%-ige Lösung

[0049] 250 ml des Elektrolyten mit einem pH-Wert von 7 werden in eine Hullzelle gefüllt. Als Anode dient eine Titan-Mischoxid-Elektrode. Das Kathodenblech wird 10 min bei 1A beschichtet. Nach beendeter Beschichtung wird das Blech abgespült und unter Pressluft getrocknet. Es wurde eine hoch glänzende Abscheidung erhalten.

Anwendungsbeispiel 7:

[0050] Es wird ein Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung verwendet:

300 g/l	Tetrakaliumpyrophosphat
10 g/l	Kupferpyrophosphat
30 g/l	Zinnpyrophosphat
50 g/l	Borsäure
32,4 ml/l	Phosphorsäure 85%-ig
40 ml/l	N-Methylpyrrolidon
3 g/l	Morpholin

[0051] 250 ml des Elektrolyten mit einem pH-Wert von 7 werden in eine Hullzelle gefüllt. Als Anode dient eine Titan-Mischoxid-Elektrode. Das Kathodenblech wird 10 min bei 1A beschichtet. Nach beendeter Beschichtung wird das Blech abgespült und unter Pressluft getrocknet. Es wurde eine hoch glänzende Abscheidung erhalten.

Anwendungsbeispiel 8 :

[0052] Es wird ein Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung verwendet:

300 g/l	Tetrakaliumpyrophosphat
10 g/l	Kupferpyrophosphat
30 g/l	Zinnpyrophosphat
50 g/l	Borsäure
32,4 ml/l	Phosphorsäure 85%-ig

EP 2 103 717 A1

(fortgesetzt)

40 ml/l	N-Methylpyrrolidon
5 g/l	2-Morpholino-ethansulfonsäure

[0053] 250 ml des Elektrolyten mit einem pH-Wert von 7 werden in eine Hullzelle gefüllt. Als Anode dient eine Titan-Mischoxid-Elektrode. Das Kathodenblech wird 10 min bei 1A beschichtet. Nach beendeter Beschichtung wird das Blech abgespült und unter Pressluft getrocknet. Es wurde eine hoch glänzende Abscheidung erhalten.

Anwendungsbeispiel 9 :

[0054] Es wird ein Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung verwendet:

300 g/l	Tetrakaliumpyrophosphat
10 g/l	Kupferpyrophosphat
30 g/l	Zinnpyrophosphat
50 g/l	Borsäure
32,4 ml/l	Phosphorsäure 85%-ig
40 ml/l	N-Methylpyrrolidon
3 g/l	3-(4-Morpholino)-1,2-propandiol

[0055] 250 ml des Elektrolyten mit einem pH-Wert von 7 werden in eine Hullzelle gefüllt. Als Anode dient eine Titan-Mischoxid-Elektrode. Das Kathodenblech wird 10 min bei 1A beschichtet. Nach beendeter Beschichtung wird das Blech abgespült und unter Pressluft getrocknet. Es wurde eine hoch glänzende Abscheidung erhalten.

Patentansprüche

1. Wässriges cyanid-freies Elektrolytbad zur Abscheidung von Zinn-Legierungsschichten auf Substratoberflächen, umfassend
 - (i) eine Zinn-Ionenquelle und eine Quelle für ein weiteres Legierungselement, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie weiterhin
 - (ii) N-Methylpyrrolidon enthält.
2. Wässriges cyanid-freies Elektrolytbad nach Anspruch 1, weiterhin umfassend eine Säure (iii) und/oder eine Pyrophosphat-Quelle (iv).
3. Wässriges cyanid-freies Elektrolytbad nach Anspruch 1, worin die Säure Orthophosphorsäure, Schwefelsäure oder Methansulfonsäure ist.
4. Wässriges cyanid-freies Elektrolytbad nach Anspruch 1, worin die Zinn-Ionenquelle Zinnpyrophosphat ist.
5. Wässriges cyanid-freies Elektrolytbad nach Anspruch 4, enthaltend Zinnpyrophosphat in einer Menge von 0,5 bis 100 g/l.
6. Wässriges cyanid-freies Elektrolytbad nach Anspruch 1, worin die Quelle für ein weiteres Legierungselement Kupferpyrophosphat ist.
7. Wässriges cyanid-freies Elektrolytbad nach Anspruch 5 oder 6, enthaltend Zinnpyrophosphat in einer Menge von 10 bis 40 g/l und Kupferpyrophosphat in einer Menge von 1 bis 5 g/l.
8. Wässriges cyanid-freies Elektrolytbad nach Anspruch 1, worin die Pyrophosphatquelle aus der Gruppe, bestehend aus Natrium-, Kalium- und Ammoniumpyrophosphaten, ausgewählt ist.
9. Wässriges cyanid-freies Elektrolytbad nach Anspruch 8, enthaltend die Pyrophosphate in einer Konzentration von

50 bis 500 g/l.

10. Wässriges cyanid-freies Elektrolytbad nach Anspruch 1, worin das Konzentrationsverhältnis von Pyrophosphat zu Zinn/Legierungselement 3 bis 80 beträgt.

11. Wässriges cyanid-freies Elektrolytbad nach Anspruch 1, enthaltend N-Methylpyrrolidon in einer Konzentration von 0,1 bis 50 g/l.

12. Wässriges cyanid-freies Elektrolytbad nach Anspruch 11, enthaltend N-Methylpyrrolidon in einer Konzentration von 0,1 bis 4 g/l.

13. Wässriges cyanid-freies Elektrolytbad nach Anspruch 1 mit einem pH-Wert von 3 bis 9.

14. Wässriges cyanid-freies Elektrolytbad nach Anspruch 1, weiterhin umfassend ein Antioxidationsmittel und/oder einen weiteren organischen Glanzbildner.

15. Wässriges cyanid-freies Elektrolytbad nach Anspruch 14, worin der weitere organische Glanzbildner aus der Gruppe, bestehend aus Morpholin, 2-Morpholinethansulfonsäure, Hexamethylenetetramin, 3-(4-Morpholino)-1,2-propandiol, 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan, 1-Benzyl-3-carbamoyl-pyridiniumchlorid, 1-(2'-Chloro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(2'-Fluoro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(2'-Methoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(2'-Carboxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(2'-Carbamoyl-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(3'-Chloro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(3'-Fluoro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(3'-Methoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(3'-Carboxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(3'-Carbamoyl-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(4'-Chloro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(4'-Fluoro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(4'-Methoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(4'-Carbamoyl-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, (1'-Methyl-naphthyl)-3-carbamoyl-pyridinium-chlorid, 1-(1'-methyl-naphthyl)-3-carbamoyl-pyridinium-bromid, 1,1'-(Xylenyl)-3,3'-bis-carbamoyl-bis-pyridinium-dibromid, 1,1', 1''-(Mesitylenyl)-3,3',3''-tris-carbamoyl-tri-pyridinium-trichlorid, den korrespondierenden Bromiden, Fluoriden, Iodiden und Pseudohalogeniden der vorgenannten Verbindungen und quaternisierten N,N-Bis-[dialkylamino-alkyl]-harnstoffen ausgewählt ist.

16. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von glänzenden und ebenen Zinn-Legierungsüberzügen, umfassend das Einbringen eines zu beschichtenden Substrats in ein wässriges cyanid-freies Elektrolytbad nach den Ansprüchen 1 bis 15 und Abscheiden des Zinnlegierungsüberzugs auf dem Substrat.

17. Verfahren nach Anspruch 16, worin das Bad bei einer Stromdichte von 0,01 bis 2 A/dm² betrieben wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, worin das Bad bei einer Stromdichte von 0,25 bis 0,75 A/dm² betrieben wird.

19. Verfahren nach Anspruch 16, worin das Bad bei einer Temperatur von 15 bis 50°C betrieben wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, worin das Bad bei einer Temperatur von 25 bis 30°C betrieben wird.

21. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 20, worin die Überzüge auf einem leitenden Substrat unter Anwendung eines Gestellgalvanisierungsverfahren abgeschieden werden.

22. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 21, worin als Anoden Membrananoden verwendet werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 08 00 3786

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
D,A	JP 10 102278 A (NIPPON NEW CHROME KK) 21. April 1998 (1998-04-21) * Zusammenfassung *	1-22	INV. C25D3/60
D,A	US 6 416 571 B1 (KANEKO MITSURU [JP] ET AL) 9. Juli 2002 (2002-07-09) * Spalte 1, Zeile 54 - Spalte 2, Zeile 6 * * Anspruch 1 *	1-22	
A	US 2005/166790 A1 (URATA KAZUYA [JP] ET AL) 4. August 2005 (2005-08-04) * Absatz [0008] * * Anspruch 1 *	1-22	
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1989-128377 XP002485326 BARCHAN G P; SMIRNOV V A; SUKHOLENTS E A: "Electrolyte for nickel based coatings - contains nickel sulphate, boric acid and derivs. of pyrrolidone and improves coating properties" & SU 1 432 093 A ((UYRO) UNIV ROST) 23. Oktober 1988 (1988-10-23) * Zusammenfassung *	1-22	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1982-74146E XP002485327 SMIRNOV V A; SUKHOLENTS E A; SUKHOLENTS T V: "Chromium plating electrolyte compsn. - contg. chromium sulphate, sodium sulphate, methyl pyrrolidone and di:alkyl-methyl benzyl ammonium chloride" & SU 876 797 A ((ROMA-R) ROST MACH CONS TECH) 30. Oktober 1981 (1981-10-30) * Zusammenfassung *	1-22	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 25. Juni 2008	Prüfer Le Hervet, Morgan
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 Patentedokument, 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 08 00 3786

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.

25-06-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 10102278 A	21-04-1998	JP 3674887 B2	27-07-2005
US 6416571 B1	09-07-2002	EP 1146148 A2	17-10-2001
		JP 3455712 B2	14-10-2003
		JP 2001295092 A	26-10-2001
US 2005166790 A1	04-08-2005	AU 2003237637 A1	23-01-2004
		BR PI0312416 A	19-06-2007
		CN 1665965 A	07-09-2005
		EP 1540043 A2	15-06-2005
		WO 2004005528 A2	15-01-2004
		JP 2004035980 A	05-02-2004
SU 1432093 A	23-10-1988	KEINE	
SU 876797 A	30-10-1981	KEINE	

EPO FORM P0451

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 Patentdokumente

- JP 10102278 A [0007]
- US 6416571 B1 [0007]
- WO 2004005528 A [0009] [0031]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **von Manfred Jordan.** The Electrodeposition of Tin and its Alloys. Eugen G. Leuze Publ, 1995, 155-163 [0005]