



(11)

EP 2 103 717 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
21.04.2010 Patentblatt 2010/16

(51) Int Cl.:
C25D 3/60 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08003786.4**

(22) Anmeldetag: **29.02.2008**

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

Pyrophosphate-based bath for depositing tin alloy layers

Bain à base de pyrophosphate destiné à la déposition de couches d'alliage d'étain

(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**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.09.2009 Patentblatt 2009/39

(73) Patentinhaber: **ATOTECH Deutschland GmbH
10553 Berlin (DE)**

(72) Erfinder:
• **Hartmann, Philip
10587 Berlin (DE)**
• **Kohlmann, Lars
12109 Berlin (DE)**
• **Brunner, Heiko
10247 Berlin (DE)**
• **Schulz, Klaus Dieter
13585 Berlin (DE)**

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

(56) Entgegenhaltungen:
**JP-A- 10 102 278 US-A1- 2005 166 790
US-B1- 6 416 571**

- **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)**
- **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)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 103 717 B1

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. 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.

[0005] 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 **[0006]** 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.

[0007] 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 **[0008]** 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.

45 **[0009]** 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

[0010] 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 **[0011]** 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.

[0012] 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

[0013] Neben den vorgenannten Komponenten (i) und (ii) kann das erfindungsgemäße Elektrolytbad weiterhin eine Säure (iii) und/oder eine Pyrophosphat-Quelle (iv) umfassen.

[0014] 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.

[0015] Das erfindungsgemäße wässrige cyanid-freie Elektrolytbad enthält vorzugsweise weiterhin Zusätze, die aus Antioxidationsmitteln und/oder weiteren organischen Glanzbildnern ausgewählt sind.

[0016] 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.

[0017] 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.

[0018] 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.

[0019] 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.

[0020] 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.

[0021] 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.

[0022] 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.

[0023] Die vorgenannten Antioxidationsmittel 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.

[0024] 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.

[0025] Die erfindungsgemäßen Bäder weisen einen pH-Wert von 3 bis 9, besonders bevorzugt 6 bis 8 auf.

[0026] 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.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] 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.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] 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.

[0035] 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.

[0036] Als Stromquelle dienen handelsübliche Gleichstromrichter oder Pulsleichrichter.

Beispiele:

Anwendungsbeispiel 1:

[0037] 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

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 2:

5 **[0038]** 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

15 250 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 Strom-dichtebereich erhalten.

20

Anwendungsbeispiel 3:

[0039] 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

35 250 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 **[0040]** 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

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:

[0041] Es wird ein Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung verwendet:

EP 2 103 717 B1

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

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:

[0042] 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

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:

[0043] 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

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 :

[0044] 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 B1

(fortgesetzt)

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

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 :

[0045] 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

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 2, 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 2, 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 2, 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.

Claims

1. An aqueous cyanide-free electrolyte bath for plating of tin alloy layers on substrate surfaces, comprising

(i) a tin ion source and a source for another alloy element, **characterised in that** it further contains

(ii) N-methyl pyrrolidone.

2. The aqueous cyanide-free electrolyte bath according to claim 1, further comprising an acid (iii) and/or a pyrophosphate source (iv).

3. The aqueous cyanide-free electrolyte bath according to claim 2, wherein the acid is orthophosphoric acid, sulfuric acid or methanesulfonic acid.
- 5 4. The aqueous cyanide-free electrolyte bath according to claim 1, wherein the tin ion source is tin pyrophosphate.
5. The aqueous cyanide-free electrolyte bath according to claim 4, containing tin pyrophosphate in an amount of 0.5 to 100 g/l.
- 10 6. The aqueous cyanide-free electrolyte bath according to claim 1, wherein the source for another alloy element is copper pyrophosphate.
7. The aqueous cyanide-free electrolyte bath according to claim 5 or 6, containing tin pyrophosphate in an amount of 10 to 40 g/l and copper pyrophosphate in an amount of 1 to 5 g/l.
- 15 8. The aqueous cyanide-free electrolyte bath according to claim 2, wherein the pyrophosphate source is selected from the group consisting of sodium, potassium and ammonium pyrophosphates.
9. Aqueous cyanide-free electrolyte bath according to claim 8, containing the pyrophosphates in a concentration of 50 to 500 g/l.
- 20 10. The aqueous cyanide-free electrolyte bath according to claim 2, wherein the concentration ratio of pyrophosphate to tin/alloy element is 3 to 80.
- 25 11. The aqueous cyanide-free electrolyte bath according to claim 1, containing N-methyl pyrrolidone in a concentration of 0.1 to 50 g/l.
12. The aqueous cyanide-free electrolyte bath according to claim 11, containing N-methyl pyrrolidone in a concentration of 0:1 to 4 g/l.
- 30 13. The aqueous cyanide-free electrolyte bath according to claim 1 having a pH value of 3 to 9.
14. The aqueous cyanide-free electrolyte bath according to claim 1, further comprising an antioxidant and/or a further organic gloss agent.
- 35 15. The aqueous cyanide-free electrolyte bath according to claim 14, wherein the further organic gloss agent is selected from the group consisting of morpholine, 2-morpholine ethanesulfonic acid, hexamethylenetetramine, 3-(4-morpholino)-1,2-propanediol, 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octane, 1-benzyl-3-carbamoyl-pyridinium chloride, 1-(2'-chloro-benzyl)-3-carbamoylpyridinium chloride, 1-(2'-fluoro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, 1-(2'-methoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, 1-(2'-carboxybenzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, 1-(2'-carbamoyl-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, 1-(3'-chloro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, 1-(3'-fluoro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, 1-(3'-methoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, 1-(3'-carboxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, 1-(3'-carbamoyl-benzyl)-3-carbamoylpyridinium chloride, 1-(4'-chloro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, 1-(4'-fluoro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, 1-(4'-methoxybenzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, 1-(4'-carbamoyl-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, (1'-methyl-naphthyl)-3-carbamoylpyridinium chloride, 1-(1'methyl-naphthyl)-3-carbamoyl-pyridinium bromide, 1,1'-(xylene)-3,3'-bis-carbamoyl-bis-pyridinium dibromide, 1,1',1''-(mesitylenyl)-3,3',3''-tris-carbamoyl-tri-pyridinium trichloride as well as the corresponding bromides, fluorides, iodides and pseudo halogenides of the aforementioned compounds and quaternised N,N-bis-[dialkylamino-alkyl] ureas.
- 40 16. A process for electroplating of glossy and even tin alloy coatings, comprising introducing a substrate to be coated into an aqueous cyanide-free electrolyte bath according to claims 1 to 15 and plating the tin alloy coating on the substrate.
- 45 17. The process according to claim 16, wherein the bath is operated at a current density of 0.01 to 2 A/dm².
- 50 18. The process according to claim 17, wherein the bath is operated at a current density of 0.25 to 0.75 A/dm².
- 55 19. The process according to claim 16, wherein the bath is operated at a temperature of 15 to 50°C.

20. The process according to claim 19, wherein the bath is operated at a temperature of 25 to 30°C.
21. The process according to claim 16 to 20, wherein the coatings on a conductive substrate are plated using a frame electroplating method.
22. The process according to claims 16 to 21, wherein membrane anodes are used as the anodes.

Revendications

1. Bain d'électrolyte aqueux sans cyanure destiné à la déposition de couches d'alliage d'étain sur des surfaces de substrat comprenant
 - (i) une source d'ions d'étain et une source pour un autre élément d'alliage, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre
 - (ii) la N-méthylpyrrolidone.
2. Bain d'électrolyte aqueux sans cyanure selon la revendication 1 comprenant en outre un acide (iii) et/ou une source de pyrophosphate (iv).
3. Bain d'électrolyte aqueux sans cyanure selon la revendication 2, dans lequel l'acide est l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique ou l'acide méthanesulfonique.
4. Bain d'électrolyte aqueux sans cyanure selon la revendication 1, dans lequel la source d'ions d'étain est le pyrophosphate d'étain.
5. Bain d'électrolyte aqueux sans cyanure selon la revendication 4, dans lequel le pyrophosphate d'étain est présent en une quantité de 0,5 à 100 g/l.
6. Bain d'électrolyte aqueux sans cyanure selon la revendication 1, dans lequel la source pour un autre élément d'alliage est le pyrophosphate de cuivre.
7. Bain d'électrolyte aqueux sans cyanure selon la revendication 5 ou 6 contenant le pyrophosphate d'étain dans une quantité de 10 à 40 g/l et le pyrophosphate de cuivre dans une quantité de 1 à 5 g/l.
8. Bain d'électrolyte aqueux sans cyanure selon la revendication 2, dans lequel la source de pyrophosphate est choisie parmi le groupe consistant en le pyrophosphate de sodium, le pyrophosphate de potassium et le pyrophosphate d'ammonium.
9. Bain d'électrolyte aqueux sans cyanure selon la revendication 8 contenant les pyrophosphates dans une concentration de 50 à 500 g/l.
10. Bain d'électrolyte aqueux sans cyanure selon la revendication 2, dans lequel le rapport de concentration entre le pyrophosphate et l'étain/l'élément d'alliage est de 3 à 80.
11. Bain d'électrolyte aqueux sans cyanure selon la revendication 1 contenant la N-méthylpyrrolidone dans une concentration de 0,1 à 50 g/l.
12. Bain d'électrolyte aqueux sans cyanure selon la revendication 11 contenant la N-méthylpyrrolidone dans une concentration de 0,1 à 4 g/l.
13. Bain d'électrolyte aqueux sans cyanure selon la revendication 1 ayant un pH de 3 à 9.
14. Bain d'électrolyte aqueux sans cyanure selon la revendication 1 comprenant en outre un antioxydant et/ou un brillanteur organique additionnel.
15. Bain d'électrolyte aqueux sans cyanure selon la revendication 14, dans lequel le brillanteur organique additionnel est choisi parmi le groupe, consistant en la morpholine, l'acide morpholine-2-éthansulfonique, l'hexaméthylène-

tramine, le 3-(4-morpholino)-1,2-propandiole, le 1,4-diazabicyclo-[2.2.2.]-octane, le 1-benzyl-3-carbamoyl-pyridinium chloride, le 1-(2'-chloro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, le 1-(2'-fluoro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, le 1-(2'-méthoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, le 1-(2'-carboxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, le 1-(2'-carbamoyl-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, le 1-(3'-chloro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, le 1-(3'-fluoro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, le 1-(3'-méthoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, le 1-(3'-carboxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, le 1-(3'-carbamoyl-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, le 1-(4'-chloro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, le 1-(4'-fluoro-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, le 1-(4'-méthoxy-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, le 1-(4'-carbamoyl-benzyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, le (1'-méthyl-naphthyl)-3-carbamoyl-pyridinium chloride, le 1-(1'-méthyl-naphthyl)-3-carbamoyl-pyridinium bromide, le 1,1'-(xylényl)-3,3'-bis-carbamoyl-bis-pyridinium chloride, le 1,1',1''-(mésitylényl)-3,3',3''-tris-carbamoyl-tri-pyridinium trichloride, les bromures correspondants, les fluorures correspondants, les iodures correspondants et les pseudohalogenures correspondants desdits composés et les N,N-bis-[dialkylamino-alkyle] urées quaternisées.

16. Procédé d'électrodéposition de couches d'alliages d'étain brillantes et planes comprenant introduire un substrat à revêtir dans un bain d'électrolyte aqueux sans cyanure selon les revendications 1 à 15 et déposer la couche d'alliage d'étain sur les substrats.

17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel le bain est exploité avec une densité de courant de 0,01 à 2 A/dm².

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le bain est exploité avec une densité de courant de 0,25 à 0,75 A/dm².

19. Procédé selon la revendication 16, dans lequel le bain est exploité à une température de 15 à 50°C.

20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel le bain est exploité à une température de 25 à 30°C.

21. Procédé selon les revendications 16 à 20, dans lequel les revêtements sont déposés sur un substrat conducteur en utilisant un procédé de galvanisation au panier.

22. Procédé selon les revendications 16 à 21, dans lequel des anodes à membrane sont utilisées comme anodes.

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 [0006]
- US 6416571 B1 [0006]
- WO 2004005528 A [0008] [0030]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **Manfred Jordan.** The Electrodeposition of Tin and its Alloys. Eugen G. Leuze Publ, 1995, 155-163 [0004]