



(11) **EP 2 130 948 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
09.12.2009 Patentblatt 2009/50

(51) Int Cl.:
C25D 3/60 (2006.01) C25D 3/02 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08010058.9**

(22) Anmeldetag: **02.06.2008**

(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

- **Schulz, Klaus-Dieter**
13585 Berlin (DE)
- **Kohlmann, Lars**
12109 Berlin (DE)
- **Brunner, Heiko**
10247 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**
10587 Berlin (DE)

(54) **Pyrophosphathaltiges Bad zur cyanidfreien Abscheidung von Kupfer-Zinn-Legierungen**

(57) Beschrieben wird ein pyrophosphathaltiges Bad zur cyanidfreien Abscheidung von Kupferlegierungen auf Substratoberflächen, umfassend ein Umsetzungsprodukt eines sekundären Monoamins mit einem Diglycidyl-

lether. Das Elektrolytbad eignet sich zur galvanischen Abscheidung von glänzenden weißen, ebenen und einheitlichen Kupfer-Zinn-Legierungsüberzügen.

EP 2 130 948 A1

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft ein pyrophosphathaltiges Bad zur cyanidfreien Abscheidung von Kupfer-Zinn-Legierungen auf Substratoberflächen, das als Additiv ein Umsetzungsprodukt eines sekundären Monoamins mit einem Diglycidylether enthält.

[0002] Mit dem Bad können homogene, glänzende Kupfer-Zinn-Legierungsschichten, deren Legierungsverhältnis je nach eingesetztem Metallsalzverhältnis innerhalb des Elektrolyten gezielt eingestellt werden kann, cyanidfrei abgeschieden werden.

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.

[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.

45 **[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.

50 **[0011]** Das Beispiel A-11 auf Seite 26 der WO 2004/005528 beschreibt die Verwendung eines Umsetzungsprodukts des Diamins Piperazin mit Ethylenglykoldiglycidylether. Dieses Umsetzungsprodukt liefert nur matte Weißbronze-Schichten.

Zusammenfassung der Erfindung

55 **[0012]** Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein galvanisches Bad für Kupfer-Zinn-Legierungen zu entwickeln, welches die Herstellung von optisch ansprechenden Kupfer-Zinn-Legierungsschichten ermöglicht.

[0013] Dabei sollen zusätzlich eine homogenere Kupfer-Zinn-Legierungsmetallverteilung und ein optimales Kupfer/

Zinnmetallverhältnis 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.

[0014] Gegenstand der Erfindung ist ein pyrophosphathaltiges Bad zur cyanidfreien Abscheidung von Kupferlegierungen auf Substratoberflächen, umfassend ein Umsetzungsprodukt eines sekundären Monoamins mit einem Diglycidylether.

[0015] Dabei können die sekundären Monoamine und die Diglycidylether einzeln oder im Gemisch zur Herstellung des Umsetzungsprodukts eingesetzt werden.

Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung

[0016] Bevorzugte sekundäre Amine sind Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Dipentylamin, Diisopropylamin, Piperidin, Thiomorpholin, Morpholin und Gemische davon. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Morpholin. Besonders bevorzugte Diglycidylether sind Glyceroldiglycidylether, Poly(ethylenglykol)diglycidylether, Poly(propylenglykol)diglycidylether und deren Gemische.

[0017] Ein besonders bevorzugtes Umsetzungsprodukt zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Bad ist das Umsetzungsprodukt von Morpholin mit Glyceroldiglycidylether.

[0018] Die organischen Additive können leicht durch Umsetzung der entsprechenden Amin-Komponenten mit den entsprechenden Diglycidylethern in einem geeigneten Lösemittel, wie z.B. Wasser, wässrigen alkoholischen Lösungen, aprotischen Lösemitteln, wie z.B. Ethern, NMP, NEP, DMF, DMAc oder auch in Substanz bei Raumtemperatur oder in der Hitze unter Normal- oder erhöhtem Druck dargestellt werden. Bei der Herstellung in Substanz ist es zweckmäßig nach beendeter Reaktion das Reaktionsprodukt mit Wasser zu verdünnen. Die hierzu benötigten Reaktionszeiten liegen je nach eingesetztem Einsatzstoff zwischen wenigen Minuten und mehreren Stunden. Hierzu kann neben den klassischen Wärmequellen auch ein Mikrowellenofen eingesetzt werden. Im Falle der Verwendung von Wasser als Lösemittel oder der Herstellung in Substanz können die anfallenden Umsetzungsprodukte direkt eingesetzt werden, so dass ein Her-

stellung in wässrigem Milieu oder in Substanz die bevorzugte Herstellungsart darstellt. Die bevorzugten Temperaturen der Herstellung der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte sind 15 bis 100°C, besonders bevorzugt 20 bis 80°C. Die Molverhältnisse Diglycidylether/Amin sind 0,8 bis 2, besonders bevorzugt 0,9 bis 1,5. Besonders vorteilhaft bei diesen Additiven im Vergleich zum Additiv der WO 2004/005528 ist die sehr einfache Herstellung.

[0019] Die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte können alleine oder als Gemisch mehrerer unterschiedlicher Umsetzungsprodukte des oben genannten Typs in einer Konzentration von 0,0001 bis 20 g/l, bevorzugt von 0,001 bis 1 g/l und besonders bevorzugt 0,01 bis 0,6 g/l eingesetzt werden.

[0020] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Bad Orthophosphorsäure, eine organische Sulfonsäure, Borsäure, ein Antioxidationsmittel und einen von dem Umsetzungsprodukt verschiedenen organischen Glanzbildner.

[0021] Als Kupferionenquelle können die erfindungsgemäßen Elektrolytbäder Kupferpyrophosphat in einer Konzentration von 0,5 bis 50 g/l enthalten, wobei Konzentrationen von 1 bis 5 g/l besonders bevorzugt sind.

[0022] Als Zinn-Ionen-Quelle können die erfindungsgemäßen Bäder Zinnpyrophosphat in einer Konzentration von 0,5 bis 100 g/l enthalten, wobei Konzentrationen von 10 bis 40 g/l besonders bevorzugt sind.

[0023] Neben den oben erwähnten Zinn- und Kupferpyrophosphaten können auch anderweitige wasserlösliche Zinn- und Kupfersalze, wie z.B. Zinnsulfat, Zinnmethansulfonat, Kupfersulfat, Kupfermethansulfonat, eingesetzt werden, die durch Zusatz geeigneter Alkalimetallpyrophosphate innerhalb des Elektrolyten in die entsprechenden Pyrophosphate umkomplexiert werden können. Dabei sollte das Konzentrationsverhältnis Pyrophosphat zu Zinn/Kupfer bei 3 bis 80, besonders bevorzugt bei 5 bis 50 liegen.

[0024] Die in den erfindungsgemäßen Bädern gegebenenfalls enthaltenen Alkalimetallpyrophosphate sind besonders bevorzugt die Natrium-, Kalium- und Ammoniumpyrophosphate in Konzentrationen von 50 bis 500 g/l, besonders bevorzugt von 100 bis 400 g/l.

[0025] Die in den erfindungsgemäßen Bäder gegebenenfalls enthaltenen Antioxidationsmittel umfassen 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.

[0026] Als Alkylsulfonsäuren können sowohl Mono- als auch Polysulfonsäuren 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.

[0027] Die erfindungsgemäßen Bäder weisen einen pH-Wert von 3 bis 9, besonders bevorzugt 6 bis 8 auf.

[0028] Im Gegensatz zu den aus der WO 2004/005528 bekannten Zusätzen ist es mit dem erfindungsgemäßen Additiv, d.h. dem Umsetzungsprodukt eines sekundären Monoamins mit einem Diglycidylether möglich, die Legierung auf dem

Substrat mit einer einheitlichen Schichtdicke mit hohem Glanz bei gleichmäßiger Verteilung der Legierungskomponenten im Überzug über einen weiten Stromdichtebereich abzuscheiden. Des Weiteren tritt bei Verwendung des erfindungsgemäßen Additivs keine Porenbildung auf. Schließlich kann auch bei der Gestellgalvanisierung eine Schleierbildung vermieden werden.

[0029] Die vorgenannten Effekte können durch den Zusatz von N-Methylpyrrolidon noch verstärkt werden. Vorzugsweise wird das N-Methylpyrrolidon in einer Konzentration von 0,1 bis 50 g/l, besonders bevorzugt 0,5 bis 15 g/l, eingesetzt.

[0030] 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 erreicht.

[0031] 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 20°C bis 30°C, ab. Bei diesen Temperaturen sind die erfindungsgemäßen Bäder stabil und über einen weiten, eingestellten Stromdichtebereich von 0,01 bis 2 A/dm², besonders bevorzugt 0,25 bis 0,75 A/dm², wirkungsvoll.

[0032] 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.

[0033] Tabelle 1 zeigt gemäß einer bevorzugten Ausführungsform die Abscheidungsresultate der Zinn-Kupfer-Legierungsschichten in den erfindungsgemäßen Elektrolyten im Vergleich zu Elektrolyten der Schrift WO 2004/005528.

Eintrag	Elektrolyt	Einges. Konzentration Glanzbildner [ml/l]	Erscheinungsbild der Abscheidung
1	Erfindungsgemäßer Elektrolyt mit Additiv A (Herstellungs- und Anwendungsbeispiel 1)	0,2	Sehr glänzende weiße Abscheidung
2	Elektrolyt gemäß WO 2004/005528 (Vergleichsbeispiel 11, Additiv-Konz.: 10 Gew.-%)	0,5	Graue matte Abscheidung mit geringer Haftung
3	Elektrolyt gemäß WO 2004/005528 (Vergleichsbeispiel 12, Additiv-Konz.: 1 Gew.-%)	14	Glänzende weiße Abscheidung mit vereinzelt Poren u. Schleiern

[0034] Wie aus Tabelle 1 ersichtlich werden bei Verwendung der erfindungsgemäßen Additive hinsichtlich des äußeren Erscheinungsbildes sowie der wirksamen Konzentration bessere Resultate erhalten. So sind die erfindungsgemäßen Additive um einen Faktor bis zu 1,75 aktiver als die in der Patentschrift WO 2004/005528 beschriebenen Additive.

[0035] Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Zinn-Kupfer-Bäder im Vergleich zum Elektrolyten der WO 2004/005528 ist der überraschend geringe Verbrauch der erfindungsgemäßen Additive im Vergleich zu den Umsetzungsprodukten des Piperazins mit Epichlorhydrin und Glycidylether.

[0036] Die erfindungsgemäßen wässrigen Bäder können im allgemeinen für alle Arten von Substraten verwendet werden, auf welchen Kupfer-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.

[0037] 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.

[0038] Vorzugsweise erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Abscheidung der Überzüge bei einer eingestellten Stromdichte von 0,25 bis 0,75 A/dm² sowie bei einer Temperatur von 15 bis 50°C, vorzugsweise 20 bis 30°C.

[0039] 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.

[0040] Andererseits können auch unlösliche Anoden (z.B. platinierter 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.

[0041] Als Stromquelle dienen handelsübliche Gleichstromrichter oder Pulsleichrichter.

Beispiele:

Herstellungsbeispiel 1:

[0042] In einem Rundkolben werden in 19,84 g Wasser 4 g (0,0455 mol) Morpholin und 9,29 g (0,0455 mol) Glyceroldiglycidylether gelöst und das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde auf 80°C erhitzt. Es werden 33,13 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, welche anschließend für anwendungstechnische Prüfungen eingesetzt wird.

Herstellungsbeispiel 2:

[0043] In einem Rundkolben werden in 17,44 g Wasser 1,67 g (0,0190 mol) Morpholin und 10 g (0,0190 mol) Poly(ethylenglykol)diglycidylether (Molekulargewicht 526,6 g/mol) gelöst und das Reaktionsgemisch für eine Stunde auf 80°C erhitzt.

[0044] Es werden 29,11 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, welche anschließend für anwendungstechnische Prüfungen eingesetzt wird.

Herstellungsbeispiel 3:

[0045] In einem Rundkolben werden in 19,43 g Wasser 2,50 g (0,0287 mol) Morpholin und 2,92 g (0,0143 mol) Glyceroldiglycidylether und 7,53 g (0,0143 mol) Poly(ethylenglykol)diglycidylether gelöst und das Reaktionsgemisch für eine Stunde auf 80°C erhitzt. Es werden 32,38 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, welche anschließend für anwendungstechnische Prüfungen eingesetzt wird.

Herstellungsbeispiel 4:

[0046] In einem Rundkolben werden in 15,28 ml Wasser, 1,67 g (0,019 mol) Morpholin und 12,16 g (0,019 mol; mittleres Molekulargewicht: 640 g/mol) Poly(propylenglykol)diglycidylether gelöst und das Reaktionsgemisch für eine Stunde auf 80°C erhitzt. Es werden 21,11 g einer Flüssigkeit erhalten, welche anschließend für anwendungstechnische Prüfung eingesetzt wird.

Herstellungsbeispiel 5:

[0047] In einem Rundkolben werden in 21,92 g Wasser 4,97 g (0,0472 mol) Thiomorpholin und 9,64 g (0,0472 mol) Glyceroldiglycidylether emulgiert und das Reaktionsgemisch für zwei Stunden auf 80°C erhitzt. Nach beendeter Reaktion scheidet sich ein gelbes Öl ab. Zu dem Reaktionsgemisch werden 23,60 ml 2 molare Salzsäure gegeben und 30 Minuten gerührt. Es werden 58,15 g einer gelben farblosen Flüssigkeit erhalten, welche anschließend für anwendungstechnische Prüfungen eingesetzt wird.

Herstellungsbeispiel 6:

[0048] In einem Rundkolben werden in 15 g Wasser 4,90 ml (0,0490 mol) Piperidin und 10 g (0,0490 mol) Glyceroldiglycidylether gelöst und das Reaktionsgemisch für zwei Stunden auf 80°C erhitzt. Es werden 35,43 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, welche anschließend für anwendungstechnische Prüfungen eingesetzt wird.

Herstellungsbeispiel 7:

[0049] In einem Rundkolben werden in 15 g Wasser 6,20 ml (0,0490 mol) Dimethylamin und 10 g (0,0490 mol) Glyceroldiglycidylether gelöst und das Reaktionsgemisch für zwei Stunden auf 80°C erhitzt. Es werden 30,52 g einer

farblosen Flüssigkeit erhalten, welche anschließend für anwendungstechnische Prüfungen eingesetzt wird.

Herstellungsbeispiel 8:

5 **[0050]** In einem Rundkolben werden in 22,50 g Wasser 5 g (0,0574 mol) Morpholin und 10 g (0,0490 mol) Glyceroldiglycidylether gelöst und das Reaktionsgemisch für eine Stunde auf 80°C erhitzt. Es werden 37,50 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, welche anschließend für anwendungstechnische Prüfungen eingesetzt wird.

Herstellungsbeispiel 9:

10 **[0051]** In einem Rundkolben werden in 23,54 g Wasser 5,69 g (0,0653 mol) Morpholin und 10 g (0,0490 mol) Glyceroldiglycidylether gelöst und das Reaktionsgemisch für eine Stunde auf 80°C erhitzt. Es werden 33,13 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, welche anschließend für anwendungstechnische Prüfungen eingesetzt wird.

15 Herstellungsbeispiel 10:

[0052] In einem Rundkolben werden in 19,84 g Wasser 4 g (0,0455 mol) Morpholin und 9,29 g (0,0455 mol) Glyceroldiglycidylether gelöst und das Reaktionsgemisch für eine Stunde auf 60°C erhitzt. Es werden 33,13 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten, welche anschließend für anwendungstechnische Prüfungen eingesetzt wird.

20

Vergleichendes Herstellungsbeispiel 11 gemäß WO 2004/005528

[0053] In einem Rundkolben werden 131,65 ml (0,250 mol) Poly(ethylenglykol)diglycidylether vorgelegt und unter Rühren innerhalb von 15 Minuten 19,75 ml (0,250 mol) Epichlorhydrin zugetropft und weitere 15 Minuten gerührt. Diese Lösung wird innerhalb einer Stunde ohne Kühlung langsam zu einer Lösung aus 21,535 g Piperazin in 75 ml Wasser unter kräftigem Rühren zugetropft. Durch die Zugabe wird eine Temperatur von 80°C erhalten, die nicht überschritten werden soll. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei 80°C gerührt, wobei eine sehr viskose Lösung entstand. Der Reaktionsansatz wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 229,81 g Wasser verdünnt. Es entstanden 500 g Lösung (40 Gew.-%), die sich nach einer viertel Stunde verfestigte. Die feste Masse wurde mittels Ultra-Turrax-Rührer zerkleinert und durch weitere Wasserzugabe auf eine 10-gew.-%-ige Polymer-Emulsion eingestellt. Das Additiv wurde analog dem allgemeinen Anwendungsbeispiel getestet.

25

30

Vergleichendes Herstellungsbeispiel 12 gemäß WO 2004/005528

[0054] In einem Rundkolben werden 3,3 ml (0,00625 mol) Poly(ethylenglykol)diglycidylether vorgelegt und unter Rühren innerhalb von 15 Minuten 0,5 ml (0,00625 mol) Epichlorhydrin zugetropft und weitere 15 Minuten gerührt. Diese Lösung wird innerhalb einer Stunde ohne Kühlung langsam zu einer Lösung aus Piperazin (0,55 g (0,00625 mol)) in 75 ml Wasser unter kräftigem Rühren bei 80°C zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei 80°C gerührt, wobei eine sehr viskose Lösung entstand. Der Reaktionsansatz wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 420 g Wasser verdünnt. Es entstanden 500 g Lösung (< 1 Gew.-%). Das Additiv wurde analog dem allgemeinen Anwendungsbeispiel getestet.

40

Allgemeines Anwendungsbeispiel :

45 **[0055]** Es wird ein Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung verwendet:

300 g/l	Tetrakaliumpyrophosphat
3 g/l	Kupferpyrophosphat Monohydrat
30 g/l	Zinnpyrophosphat
40 ml/l	Methansulfonsäure 70%-ig
12,5 ml/l	Phosphorsäure 85%-ig
4 ml/l	N-Methylpyrrolidon
0,2 ml/l	einer 40%-igen Lösung eines der erfindungsgemäßen Zusätze gemäß eines Zusatzes der Herstellungsbeispiele 1 bis 10.

55

[0056] 250 ml des Elektrolyten mit einem pH-Wert von 7 werden in eine Hullzelle gefüllt. Als Anode dient eine Titan-

EP 2 130 948 A1

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 glänzende Abscheidung erhalten.

Tabelle 2:

Eintrag	Herstellungsbeispiel	Molares Verhältnis			Erscheinung
		Amin	Diglycidylether 1	Diglycidylether 2	
1	1	1	1		Sehr glänzende weiße Abscheidung
2	2	1		1 ¹	Glänzend weiße Abscheidung
3	3	1	0,5	0,5	Glänzend weiße Abscheidung
4	4	1		1 ²	Glänzend weiße Abscheidung
5	5	1 ³	1		Glänzend weiße Abscheidung
6	6	1 ⁴	1		Glänzend weiße Abscheidung
7	7	1 ⁵	1		Glänzend weiße Abscheidung
8	8	1,17	1		Sehr glänzende weiße Abscheidung
9	9	1,33	1		Sehr glänzende weiße Abscheidung
10	10 ⁶	1	1		Sehr glänzende weiße Abscheidung
11	Vgl.-bsp. 11	1 ⁷	1 ⁸		Graue matte Abscheidung mit geringer Haftung
12	Vgl.-bsp. 12	1 ⁷	1 ⁸		Glänzende weiße Abscheidung mit vereinzelt Poren und Schleiern

1: Poly(ethylenglykol)diglycidylether; 2: Poly(propylenglykol)diglycidylether; 3: Thiomorpholin; 4: Piperidin; 5: Dimethylamin; 6: Herstellung bei 60°C; 7: Piperazin; 8: Poly(ethylenglykol)diglycidylether-Epichlorhydrin-Addukt

Patentansprüche

- Pyrophosphathaltiges Bad zur cyanidfreien Abscheidung von Kupfer-Zinn-Legierungen auf Substratoberflächen, umfassend ein Umsetzungsprodukt eines sekundären Monoamins mit einem Diglycidylether.
- Pyrophosphathaltiges Bad nach Anspruch 1, worin das sekundäre Monoamin aus der Gruppe, bestehend aus Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Dipentylamin, Diisopropylamin, Piperidin, Thiomorpholin, Morpholin und Gemischen davon ausgewählt ist.
- Pyrophosphathaltiges Bad nach Anspruch 1 oder 2, worin der Diglycidylether aus der Gruppe, bestehend aus Glyceroldiglycidylether, Poly(propylenglykol)diglycidylether, Poly(ethylenglykol)diglycidylether und Gemischen davon ausgewählt ist.
- Pyrophosphathaltiges Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das sekundäre Monoamin Morpholin und der Diglycidylether Glyceroldiglycidylether ist.
- Pyrophosphathaltiges Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das Umsetzungsprodukt durch Umsetzung des sekundären Monoamins mit dem Diglycidylether in Wasser, in aprotischen Lösungsmitteln oder in Substanz bei einer Temperatur von 15 bis 100°C unter Normaldruck hergestellt worden ist.
- Pyrophosphathaltiges Bad nach Anspruch 5, worin das Umsetzungsprodukt bei einer Temperatur von 20 bis 80°C hergestellt worden ist.

EP 2 130 948 A1

7. Pyrophosphathaltiges Bad nach Anspruch 1, worin das Molverhältnis von Diglycidylether zu sekundärem Monoamin 0,8 bis 2 beträgt.
8. Pyrophosphathaltiges Bad nach Anspruch 7, worin das Molverhältnis 0,9 bis 1,5 beträgt.
9. Pyrophosphathaltiges Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin das Umsetzungsprodukt in einer Konzentration von 0,0001 bis 20 g/l enthalten ist.
10. Pyrophosphathaltiges Bad nach Anspruch 9, worin das Umsetzungsprodukt in einer Konzentration von 0,001 bis 1 g/l enthalten ist.
11. Pyrophosphathaltiges Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 10, weiterhin umfassend einen Zusatz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Orthophosphorsäure, einer organischen Sulfonsäure, Borsäure, einem Antioxidationsmittel und einem organischen Glanzbildner.
12. Pyrophosphathaltiges Bad nach den Ansprüchen 1 bis 11, weiterhin umfassend N-Methylpyrrolidon.
13. Pyrophosphathaltiges Bad nach Anspruch 12, worin N-Methylpyrrolidon in einer Konzentration von 0,1 bis 50 g/l enthalten ist.
14. Pyrophosphathaltiges Bad nach Anspruch 13, worin N-Methylpyrrolidon in einer Konzentration von 0,5 bis 15 g/l enthalten ist.
15. Pyrophosphathaltiges Bad nach den Ansprüchen 1 bis 14 mit einem pH-Wert von 3 bis 9.
16. Pyrophosphathaltiges Bad nach Anspruch 15 mit einem pH-Wert von 6 bis 8.
17. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von glänzenden und ebenen Kupfer-Zinn-Legierungsüberzügen, umfassend das Einbringen eines zu beschichtenden Substrats in ein wässriges cyanidfreies Elektrolytbad nach den Ansprüchen 1 bis 16 und Abscheiden des Kupfer-Zinn-Legierungsüberzugs auf dem Substrat.
18. Verfahren nach Anspruch 17, worin das Bad bei einer eingestellten Stromdichte von 0,01 bis 2 A/dm² betrieben wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, worin das Bad bei einer eingestellten Stromdichte von 0,25 bis 0,75 A/dm² betrieben wird.
20. Verfahren nach Anspruch 17, worin das Bad bei einer Temperatur von 15 bis 50°C betrieben wird.
21. Verfahren nach Anspruch 17, worin das Bad bei einer Temperatur von 20 bis 30°C betrieben wird.
22. Verfahren nach den Ansprüchen 17 bis 21, worin die Überzüge auf einem leitenden Substrat unter Anwendung eines Gestellgalvanisierungsverfahren abgeschieden werden.
23. Verfahren nach den Ansprüchen 17 bis 22, worin als Anoden Membrananoden verwendet werden.
24. Umsetzungsprodukt wie in den Ansprüchen 1 bis 8 definiert.
25. Verwendung des Umsetzungsprodukts nach Anspruch 24 als Glanzbildner.

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2) EPÜ.

1. Pyrophosphathaltiges Bad zur cyanidfreien Abscheidung von Kupfer-Zinn-Legierungen auf Substratoberflächen, umfassend ein Umsetzungsprodukt eines sekundären Monoamins mit einem Diglycidylether, worin das sekundäre Monoamin Morpholin ist und der Diglycidylether aus der Gruppe, bestehend aus Glyceroldiglycidylether, Poly(propylenglykol)diglycidylether, Poly(ethylenglykol)diglycidylether und Gemischen davon ausgewählt ist.
2. Pyrophosphathaltiges Bad nach Anspruch 1, worin der Diglycidylether Glyceroldiglycidylether ist.

3. Pyrophosphathaltiges Bad nach Anspruch 1, worin das Molverhältnis von Diglycidylether zu sekundärem Monoamin 0,8 bis 2 beträgt.

4. Pyrophosphathaltiges Bad nach Anspruch 3, worin das Molverhältnis 0,9 bis 1,5 beträgt.

5. Pyrophosphathaltiges Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das Umsetzungsprodukt in einer Konzentration von 0,0001 bis 20 g/l enthalten ist.

6. Pyrophosphathaltiges Bad nach Anspruch 5, worin das Umsetzungsprodukt in einer Konzentration von 0,001 bis 1 g/l enthalten ist.

7. Pyrophosphathaltiges Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 6, weiterhin umfassend einen Zusatz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Orthophosphorsäure, einer organischen Sulfonsäure, Borsäure, einem Antioxidationsmittel und einem organischen Glanzbildner.

8. Pyrophosphathaltiges Bad nach den Ansprüchen 1 bis 7, weiterhin umfassend N-Methylpyrrolidon.

9. Pyrophosphathaltiges Bad nach Anspruch 8, worin N-Methylpyrrolidon in einer Konzentration von 0,1 bis 50 g/l enthalten ist.

10. Pyrophosphathaltiges Bad nach Anspruch 9, worin N-Methylpyrrolidon in einer Konzentration von 0,5 bis 15 g/l enthalten ist.

11. Pyrophosphathaltiges Bad nach den Ansprüchen 1 bis 10 mit einem pH-Wert von 3 bis 9.

12. Pyrophosphathaltiges Bad nach Anspruch 11 mit einem pH-Wert von 6 bis 8.

13. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von glänzenden und ebenen Kupfer-Zinn-Legierungsüberzügen, umfassend das Einbringen eines zu beschichtenden Substrats in ein wässriges cyanidfreies Elektrolytbad nach den Ansprüchen 1 bis 12 und Abscheiden des Kupfer-Zinn-Legierungsüberzugs auf dem Substrat.

14. Verfahren nach Anspruch 13, worin das Bad bei einer eingestellten Stromdichte von 0,01 bis 2 A/dm² betrieben wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, worin das Bad bei einer eingestellten Stromdichte von 0,25 bis 0,75 A/dm² betrieben wird.

16. Verfahren nach Anspruch 13, worin das Bad bei einer Temperatur von 15 bis 50°C betrieben wird.

17. Verfahren nach Anspruch 13, worin das Bad bei einer Temperatur von 20 bis 30°C betrieben wird.

18. Verfahren nach den Ansprüchen 13 bis 17, worin die Überzüge auf einem leitenden Substrat unter Anwendung eines Gestellgalvanisierungsverfahren abgeschieden werden.

19. Verfahren nach den Ansprüchen 13 bis 18, worin als Anoden Membrananoden verwendet werden.

20. Umsetzungsprodukt eines sekundären Monoamins mit einem Diglycidylether, worin das sekundäre Monoamin Morpholin ist und der Diglycidylether aus der Gruppe, bestehend aus Glyceroldiglycidylether, Poly(propylenglykol) diglycidylether, Poly(ethylenglykol)diglycidylether und Gemischen davon ausgewählt ist.

21. Umsetzungsprodukt nach Anspruch 20, worin der Diglycidylether Glyceroldiglycidylether ist.

22. Umsetzungsprodukt nach Anspruch 20, worin das Molverhältnis von Diglycidylether zu sekundärem Monoamin 0,8 bis 2 beträgt.

23. Umsetzungsprodukt nach Anspruch 20, worin das Molverhältnis 0,9 bis 1,5 beträgt.

24. Verwendung des Umsetzungsprodukts nach einem der Ansprüche 20 bis 23 als Glanzbildner.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 08 01 0058

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2005/166790 A1 (URATA KAZUYA [JP] ET AL) 4. August 2005 (2005-08-04)	1-3, 5-11, 15-25	INV. C25D3/60 C25D3/02
A	* Absätze [0008], [0024] - [0027], [0035] - [0038], [0067] - [0069], [0077] - [0099]; Tabellen 1-3 *	4,12-14	
X	US 2003/106802 A1 (HAGIWARA HIDEKI [JP] ET AL) 12. Juni 2003 (2003-06-12)	1-3, 9-11, 15-18, 20-25	
A	* Absätze [0057], [0060], [0061], [0071] - [0074], [0077], [0208] *	4,12-14, 19	
A	US 2007/084732 A1 (WANG DEYAN [US] ET AL) 19. April 2007 (2007-04-19) * Absatz [0064] * * Beispiele 21-26 *	1,17,24, 25	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 31. Oktober 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	

7
EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

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

EP 08 01 0058

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.

31-10-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
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

US 2003106802 A1	12-06-2003	CN 1507505 A	23-06-2004
		WO 02090623 A1	14-11-2002
		TW 228156 B	21-02-2005

US 2007084732 A1	19-04-2007	KEINE	

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- JP 10102278 A [0007]
- US 6416571 B1 [0007]
- WO 2004005528 A [0009] [0011] [0018] [0028]
[0033] [0034] [0035]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

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