

(19)



(11)

**EP 2 740 820 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**11.06.2014 Patentblatt 2014/24**

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

(21) Anmeldenummer: **12195435.8**

(22) Anmeldetag: **04.12.2012**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB  
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO  
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**

(71) Anmelder: **Dr.Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG  
73312 Geislingen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Wohlfarth, Volker  
73569 Eschach (DE)**  
• **Jordan, Manfred, Dr.  
73084 Salach (DE)**

(74) Vertreter: **HOFFMANN EITLE  
Patent- und Rechtsanwälte  
Arabellastrasse 4  
81925 München (DE)**

(54) **Elektrolyt und Verfahren zur Abscheidung von lötbaren Schichten**

(57) Es wird ein wässriger Elektrolyt bereitgestellt, mit dem sich bei der Abscheidung von lötbaren Schichten auf Substraten, wie kleindimensionierte, elektronische Bauteile, insbesondere Chipbauteile, eine Verklebungsrate von nicht über 1% erreichen lässt. Weiterhin zeigt die abgeschiedene Schicht keine Neigung zur Whiskerbildung auf. Die Schicht beinhaltet weiterhin keine organischen Verbindungen, die bei einem späteren Lötvorgang durch Zersetzung flüchtige Produkte bilden, da-

durch Fehlstellen in der Lötverbindung bewirken und somit die Zuverlässigkeit der Lötstelle herabsetzen können. Der erfindungsgemäße Elektrolyt ist frei von Glanzbildnern und kationischen Tensiden und beinhaltet ein bestimmtes Verhältnis von in dem Elektrolyten gelöstes Antimon oder Bismut zu Zinn sowie mindestens ein nichtionisches Tensid und mindestens eine freie Säure ausgewählt aus Schwefelsäure, Alkylsulfonsäure und Alkylalkylsulfonsäure.

**EP 2 740 820 A1**

## Beschreibung

### Technisches Gebiet

**[0001]** Die vorliegende Erfindung richtet sich auf einen Elektrolyten und ein Verfahren zur Abscheidung von lötbaren Schichten auf Substraten, wie kleindimensionierte, elektronische Bauteile, insbesondere Chipbauteile, wobei ein Verkleben dieser Substrate während der Beschichtung minimiert wird.

### Stand der Technik

**[0002]** Passive, elektronische, oberflächenmontierbare Bauelemente, wie z.B. Chipwiderstände oder Chipkondensatoren, sind Bauteile aus einem keramischen Grundkörper mit metallischen Anschlussflächen an den Enden der Bauteile.

**[0003]** Die Bauformen können rechteckig-planar mit rechteckigem oder quadratischem Querschnitt oder zylindrisch sein. Chipwiderstände werden z.B. aus Aluminiumoxidkeramik gefertigt und haben eine rechteckige, flache Bauform.

**[0004]** Auf die Oberfläche wird die Widerstandsschicht aufgebracht. Zur späteren elektrischen Kontaktierung auf einer Leiterplatte werden die Stirnseiten des Quaders mit einer Silberpaste versehen, die auf dem Bauteil eingebrannt wird. Anschließend erfolgen auf galvanischem Weg eine Abscheidung einer Nickelschicht von 1-5 µm und darauf eine lötbare Schicht. Diese war in der Vergangenheit häufig eine Zinnbleilegierung. Wegen des Verwendungsverbotes von Blei in den meisten Anwendungsgebieten wird jetzt eine Reinzinnschicht oder eine bleifreie Zinnlegierung, wie z.B. Zinnsilber, Zinnkupfer oder Zinnbismut mit jeweils 1-5 Gew. % Silber, Kupfer oder Bismut eingesetzt. Die Nickelschicht verhindert ein Ablegieren der als Paste aufgetragenen Silberschicht beim späteren Lötvorgang. Silber hat eine hohe Lösungsgeschwindigkeit in zinnbasierten Loten und würde ohne die Nickelbarriere beim Lötvorgang vollständig ablegieren.

**[0005]** Die Abmessungen für typische Chipwiderstände sind international durch den Standard EIA RS-198 festgelegt. In der Bezeichnung geben die ersten beiden Ziffern die Länge, die nächsten beiden Ziffern die Breite des Bauteils, jeweils in Hundertstel eines Zolls an. Die Bauform 1206 hat somit eine Länge von  $12 \cdot 0,254 = 3,05$  mm und eine Breite von  $6 \cdot 0,254 = 1,52$  mm. Typische Abmessungen von Chipwiderständen finden sich in der nachfolgenden Tabelle 1.

Tabelle 1: Geometrische Abmessungen von typischen Chipwiderständen

Bauform	Länge (mm)	Breite (mm)	Höhe (mm)
<b>0402</b>	1,05	0,85	0,5
<b>0603</b>	1,6	0,85	0,5
<b>0805</b>	2,0	1,3	0,55
<b>1206</b>	3,1	1,6	0,6

**[0006]** Im Zuge der Miniaturisierung elektronischer Bauteile werden auch die Abmessungen der Chipwiderstände immer kleiner. Bei der Beschichtung solcher kleiner Bauteile, insbesondere mit planaren Oberflächen, mit Zinn oder Zinnlegierungen kommt es sehr häufig zum Verkleben der Bauteile. Es lagern sich dann jeweils zwei Bauteile mit der Unterseite zusammen und werden so durch die Beschichtung an den Stirnseiten überplattiert. Diese so miteinander verklebten Bauteile sind Ausschuss und müssen durch geeignete Maßnahmen, z.B. durch Ausgießen, abgetrennt werden. Der Ausschuss und die zusätzlichen Maßnahmen zur Abtrennung der verklebten Bauteile verursachen zusätzliche Kosten beim Herstellungsprozess der Bauteile. Es können zusätzlich technische Probleme der Art auftreten, dass Komponenten, die zu Beginn des Galvanisierungsprozesses als Zwilling vorlagen, im weiteren Verlauf der Beschichtung getrennt und dann weiter beschichtet werden.

**[0007]** Da in dem Zeitraum, in dem sie als Zwilling vorlagen, sich die zu beschichtenden Anschlussflächen gegenseitig blockierten, konnte dort keine Metallabscheidung erfolgen. Die spezifizierten Schichtdicken können dann nicht mehr erreicht werden. Solche Bauteile zeigen bei der späteren Montage auf die Leiterplatte schlechte Lötbarkeit und führen zu Mehrkosten bei der Fertigung durch hohe Nacharbeitskosten.

**[0008]** Es besteht hier keine Möglichkeit mehr, die fehlerhaften Bauteile wegen zu geringer Schichtstärke auszusortieren. Wenn bei der Überprüfung der Schichtdicke festgestellt wird, dass diese statistisch unter dem spezifizierten Wert liegt, muss die gesamte Charge gesperrt werden und evtl. komplett neu beschichtet werden. Dadurch entstehen ebenfalls zusätzliche Kosten.

**[0009]** Die Verklebungen treten nur bei der Beschichtung mit Zinn auf, nicht dagegen bei der im Prozessablauf vorgelagerten Nickelabscheidung. Die Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten sind nicht bekannt. Es wird diskutiert, dass es mit der geringen Härte oder der Oberflächenmorphologie der Zinnschicht zusammen hängen könnte.

**[0010]** In der Vergangenheit wurden verschiedene Vorrichtungen und Verfahren benutzt, um eine Verklebung von miniaturisierten elektronischen Bauteilen zu vermeiden.

**[0011]** US 5487824 beschreibt eine Vorrichtung zur Beschichtung solcher Bauteile. Es handelt sich um eine spezielle Galvanisiervorrichtung mit einer horizontal angeordneten, diskusförmigen Galvanisierzelle. An der Peripherie des Behälters ist eine Kathode angebracht. Durch schnelle Rotation werden die zu beschichtenden Bauteile durch Zentrifugalkraft an den Kathodenring geschleudert und dort kurzzeitig kontaktiert, wodurch sie beschichtet werden können. Der Vorgang läuft intermittierend ab. Bei Unterbrechung der Rotation fallen die Bauteile wieder in den unteren Bereich des Behälters, in dem keine Stromkontaktierung vorliegt. Dies macht das Beschichtungsverfahren sehr aufwendig. Zudem werden bei diesem Verfahren die Beschichtungen mit Nickel und Zinn im gleichen Behälter durchgeführt. Es muss dazu jedes Mal der Elektrolyt gewechselt und der Galvanisierbehälter durch Zwischenspülen gründlich gereinigt werden, um ein Vermischen der Nickel- und Zinn elektrolyte miteinander zu vermeiden. Obwohl bei diesem Verfahren die Verklebungen der Bauteile vermindert werden können, besteht der große Nachteil darin, dass die Beschichtung technisch sehr zeitaufwändig ist und die Produktivität einer solchen Anlage im Vergleich zu einer beispielsweise traditionellen Trommelanlage sehr gering ist. Die Beschichtung der Bauteile in solchen Anlagen ist daher sehr kostspielig und nicht für alle Bauformen wirtschaftlich.

**[0012]** US 6193858 beschreibt eine Vorrichtung, bei der in einer Elektrolysezelle die zu beschichtenden Bauteile zusammen mit einem aufwärts gerichteten Elektrolytstrom umgewälzt werden und an ein konisch ausgebildetes Prallblech gelenkt werden. Über ein entsprechendes Umlenksystem fallen sie von dort zurück auf ein trichterförmig ausgebildetes Kathodenblech mit entsprechend angeordneter Gegenanode. Die Vorrichtung kann wie eine konventionelle Galvanisiertrommel in verschiedene Behandlungsbäder umgehängt werden. Allerdings ist auch in dieser Vorrichtung nur ein geringerer Durchsatz im Vergleich zur beispielsweise konventionellen Trommeltechnik möglich. Die Vorrichtung selbst und der damit durchzuführende Beschichtungsvorgang sind daher mit hohen Kosten verbunden und deswegen technisch nachteilig.

**[0013]** US 6911138 offenbart ein Verfahren zur Beschichtung von Chipwiderständen in einem zinnelektrolyten bestehend aus Zinn(II)-salzen, Komplexbildner aus der Gruppe Citronensäure, Gluconsäure, Pyrophosphorsäure, Heptansäure, Malonsäure, Äpfelsäure und einem nichtionischen Tensid mit einem HLB-Wert von >10. Die Versuche werden mit Chipkomponenten mit Abmessungen von 5,7 mm\*5,0 mm\*4,0 mm durchgeführt. Allerdings sind keine Beispiele für Bauteile mit kleineren Abmessungen gegeben, bei der die Verklebungsrate erfahrungsgemäß höher ist. Gemäß US 6911138 wird eine Verklebungsrate von nicht unter 3% erreicht. Zudem werden schwach saure Zinn elektrolyte verwendet, die bei pH 4 eine wesentlich geringere elektrische Leitfähigkeit verglichen mit stark sauren Elektrolyten aufweisen. Es werden daher nur relativ niedrige kathodische Stromdichten angewendet und somit auch nur niedrige Abscheidegeschwindigkeiten erreicht.

**[0014]** In der US 2011/0308960 wird ein Zinn elektrolyt beschrieben, der aus Zinn(II)-Ionen, Komplexbildner, nichtionischem Tensid und Oxidationsverhinderer besteht. Als nichtionisches Tensid wird ein Gemisch aus einem Alkylphenolethoxylat und einem Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymer eingesetzt. Diese müssen in engen Konzentrationsbereichen von 0,05 - 2 g/l eingesetzt werden, um eine geringe Verklebungsrate zu realisieren. Bei Unter- oder Überschreitung der Werte nimmt die Zahl der Verklebungen zu. Der analytische Nachweis von Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymeren in einem Zinn elektrolyten ist jedoch nur mit hohem technischem Aufwand durchführbar. Für den Anwender des Verfahrens ist es daher sehr schwierig, den Elektrolyten immer im Sollbereich zu betreiben, um die gewünschten Verklebungsraten zu erhalten. Die Forderung der permanenten Tensidanalyse lässt dieses Verfahren daher sehr teuer werden.

**[0015]** Es ist auch bekannt, dass durch den Einsatz von Glanzbildnern bei der Zinnabscheidung die Neigung zu Verklebungen deutlich reduziert werden kann. Gleichzeitig steigt dadurch die Vickershärte der Zinnschicht im Vergleich zu Mattzinnschichten von z.B. HV 10-12 kp/mm<sup>2</sup> auf HV 18-22 kp/mm<sup>2</sup> an. Die Oberfläche wird durch Einsatz von Glanzbildnern glatter. Der Einsatz von Glanzbildnern in Zinn elektrolyten führt aber dazu, dass diese zum Teil in die Zinnschicht mit eingebaut werden. Beim späteren Lötvorgang zersetzen sich diese eingebauten organischen Stoffe dann unter Ausbildung flüchtiger Stoffe. Es entstehen dadurch in den Lötverbindungen Löcher und Hohlräume, die die Zuverlässigkeit der Lötverbindungen herabsetzen, wie es beispielhaft in Abbildung 1 gezeigt ist. Der Einbau von Glanzbildnern in eine galvanisch abgeschiedene Zinnschicht kann auch die Neigung dieser Schichten zu Whiskerbildung erhöhen. Whisker sind dünne, nadelförmige Auswüchse aus der Zinnschicht, die bis zu einigen Millimetern lang werden können und durch Kurzschluss benachbarter elektrischer Anschlüsse zu Ausfällen von elektronischen Baugruppen führen können. Der Einsatz von Glanzzinnschichten ist daher bei diesen Anwendungen unerwünscht.

**[0016]** US 2011/0259754 beschreibt die Herstellung eines Zusatzes für Zinn- oder Zinnlegierungselektrolyte durch Umsetzung von Glutaraldehyd mit mehrwertigen Alkoholen, z.B. 1,2-Propylenglykol. Die mit diesem Elektrolyt abgeschiedenen Zinnschichten werden als "semiglossy" (halbgänzend) bezeichnet. Es handelt sich bei den beschriebenen Umsetzungsprodukten aus Glutaraldehyd mit mehrwertigen Alkoholen somit um Glanzbildner, die in die abgeschiedene Zinnschicht eingebaut werden. Dadurch neigt diese Zinnschicht zur Whiskerbildung, und der erhöhte Einbau von organischen Stoffen in die Zinnschicht führt bei einem späteren Lötvorgang zu Löchern und Hohlräumen in der Lötverbindung.

**[0017]** Die US 8083922 beschreibt einen komplexbildnerhaltigen Zinn elektrolyten unter Zusatz von nichtionischen und kationischen Tensiden sowie Alkylimidazolderivaten. Alkylimidazolderivate sind Glanzbildner zur Glanzzinnsabscheidung. Die Anwesenheit von kationischen Tensiden und Alkylimidazolderivaten führt zu einem erhöhten Einbau von

organischen Verbindungen in die Zinnschicht, die sich bei einem nachfolgenden Lötvorgang unter Ausbildung flüchtiger Stoffe zersetzen und dadurch Fehlstellen in der Lötverbindung ausbilden. Durch die Löcher und Hohlräume wird die Zuverlässigkeit der Lötverbindung herabgesetzt.

**[0018]** EP 2141261 offenbart ein elektrolytisches Verzinnungsverfahren mit einem Elektrolyten bestehend aus (A) Zinn(II)-Ionen, (B) Säure, (C) N,N-Dipolyoxyalkylen-N-alkylaminen, einem Aminoxid, oder eine Mischung daraus und (D) einer Verbindung zur Vermeidung der Verklebungen (anti-sticking agent). Der "anti-sticking agent" wird aus der Gruppe der aromatischen Aldehyde oder Ketone ausgewählt, wie z.B. Benzalacetone. Im Stand der Technik sind diese Verbindungen als Glanzbildner bekannt, wie z.B. in der DE 1246346 beschrieben. Obwohl sich durch den Einsatz solcher Glanzbildner sehr niedrige Verklebungsraten von deutlich unter 1% erreichen lassen, ist ihr Einsatz durch den Einbau in die abgeschiedene Zinnschicht und die sich dadurch ergebenden Probleme der Whiskerbildung der Zinnschicht und der Ausbildung von Hohlräumen in der Lötverbindung bei einem späteren Lötvorgang unerwünscht.

**[0019]** Das Vorhandensein von Fehlstellen in einer Lötverbindung kann in einer Röntgeninspektion festgestellt werden. Die Fehlstellen sind dabei durch helle Flecken in der Lötverbindung zu erkennen, wie in Abbildung 1 gezeigt wird. Um Probleme beim Lötvorgang zu vermeiden, sollte laut der 'Recommendation Version 4 vom 12. Januar 2006' der INEMI (International Electronic Manufacturing Initiative) der Einbau von organischen Verbindungen in der Zinnschicht nicht mehr als 0,05 Gew.-% gemessen als Kohlenstoff nach der Verbrennungsanalyse sein. Die Verbrennungsanalyse kann in Anlehnung an DIN 51 975 Teil 3 erfolgen, wobei die Probe in einem Verbrennungssofen bei 1200 °C im Sauerstoffstrom erhitzt wird, wobei der Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxidiert wird. Das Kohlendioxid wird in Natronlauge absorbiert, und aus der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit wird der Kohlenstoffanteil berechnet. Schichten dieser Art weisen beim Reflowlötens keine Fehlstellen auf.

**[0020]** Nach dem Stand der Technik sind also Verfahren bekannt, die zu einer geringen Verklebungsraten beim Verzinnen von Chipwiderständen oder ähnlichen kleindimensionierten, elektronischen Bauteilen führen. Die Problematik der Ausbildung von Fehlstellen in Lötverbindungen, die durch die Zersetzung von in die Zinnschicht eingebauten organischen Stoffen hervorgerufen werden, konnte jedoch nicht zufriedenstellend gelöst werden.

#### Beschreibung der Erfindung

**[0021]** Vor diesem Hintergrund liegt der Erfindung daher die Aufgabe zugrunde, einen Elektrolyten und ein Verfahren zum Beschichten von Substraten, wie kleindimensionierte, elektronische Bauteile, insbesondere Chipbauteile, zur Verfü- gung zu stellen, wobei die Verklebungsraten der Substrate bei der Beschichtung 1 % nicht überschreitet, die abge- schiedene Schicht keine Neigung zur Whiskerbildung aufweist, lötbar ist und keine Fehlstellen wie Löcher und Hohlräume, die durch Zersetzung von organischen Verbindungen aus der abgeschiedenen Schicht hervorgerufen werden, derart beinhaltet, dass bei einem späteren Lötens die Zuverlässigkeit der Lötverbindung herabgesetzt wird.

**[0022]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen wässrigen Elektrolyten gelöst, der frei von Glanzbildnern und kationischen Tensiden ist und umfasst:

- (a) 5 g bis 30 g Zinn pro Liter Elektrolyt, bereitgestellt als in dem Elektrolyten lösliche Zinn(II)-Verbindung,
- (b) mindestens 90 mg Antimon pro 10 g Zinn oder mindestens 40 mg Bismut pro 10 g Zinn, wobei Antimon oder Bismut als in dem Elektrolyten lösliche Verbindung bereitgestellt wird,
- (c) mindestens ein nichtionisches Tensid,
- (d) mindestens eine freie Säure ausgewählt aus Schwefelsäure, Alkylsulfonsäure und Alkanolsulfonsäure mit einer Gesamtkonzentration von 35 g bis 210 g Säure(n) pro Liter Elektrolyt.

**[0023]** Das Ergebnis war für den Fachmann überraschend, weil die Zugabe von in dem Elektrolyten löslichen Antimon- oder Bismutverbindungen keine Veränderung der Oberflächenstruktur und der Härte der abgeschiedenen Schicht bewirkt und somit auch keine glanzbildende Wirkung, wie sie durch Glanzbildner verursacht wird, zeigt. Eine Erhöhung der Härte der Schicht und/oder die Abscheidung einer glatten, glänzenden Schicht wurden bisher nach dem Stand der Technik als Voraussetzung für die Vermeidung von Verklebungen diskutiert.

**[0024]** Zur Bereitstellung von zweiwertigem Zinn, im Folgenden auch Zinn(II) genannt, kann jede in dem Elektrolyten lösliche Zinn(II)-Verbindung verwendet werden.

**[0025]** Bevorzugt werden die Zinnsalze der entsprechenden freien Säure eingesetzt, die bereits im Elektrolyten ent- halten ist, beispielsweise Zinn(II)-methansulfonat.

**[0026]** Typischerweise kann Zinn(II) auch direkt im Elektrolyten durch Auflösen von Zinn(II)-oxid in der entsprechenden Säure des Elektrolyten hergestellt werden.

**[0027]** Für kurze Beschichtungszeiten und geringe Verklebungsraten werden in dem erfindungsgemäßen Elektrolyten lösliche Zinn(II)-Verbindungen so eingesetzt, dass eine Konzentration von 5 g bis 30 g Zinn pro Liter Elektrolyt, bevorzugt 10 g bis 20 g Zinn pro Liter Elektrolyt, besonders bevorzugt 10 g Zinn pro Liter Elektrolyt, vorliegt.

**[0028]** Werden in dem Elektrolyten lösliche Zinn(II)-Verbindungen so eingesetzt, dass eine Konzentration unterhalb

von 5 g Zinn pro Liter Elektrolyt vorliegt, ist die anwendbare kathodische Stromdichte gering, woraus lange Beschichtungszeiten resultieren. Werden in dem Elektrolyten lösliche Zinn(II)-Verbindungen so eingesetzt, dass eine Konzentration oberhalb von 30 g Zinn pro Liter Elektrolyt vorliegt, nimmt die Zahl der Verklebungen deutlich zu.

**[0029]** Die in dem Elektrolyten enthaltenen Mengen an Antimon oder Bismut werden in Form ihrer in dem Elektrolyten löslichen Verbindungen bereitgestellt, bevorzugt in Form ihrer löslichen Salze. Typische Salzverbindungen sind Kaliumantimonyltartrat oder Bismutmethansulfonat.

**[0030]** Auch ist der Einsatz entsprechender Antimon- und Bismutnitratre zur Verringerung der Verklebungsrate bei der Beschichtung möglich, jedoch kann es durch eine mögliche kathodische Reduktion des Nitrations zu einer Verringerung der kathodischen Stromausbeute bei der Metallabscheidung kommen, weil ein Teil des Stromes zur Reduktion des Nitrations verwendet werden könnte. Als Folge könnte dadurch die Metallabscheidung bei niedrigen Stromdichten inhibiert werden.

**[0031]** Die Konzentration von in dem Elektrolyten gelöstem Antimon pro 10 g Zinn beträgt mindestens 90 mg Antimon, bevorzugt mindestens 100 mg Antimon, weiterhin bevorzugt mindestens 200 mg Antimon. Eine bevorzugte Obergrenze liegt bei <500 mg Antimon pro 10 g Zinn. Ein bevorzugter Bereich von Antimon liegt bei 100 mg bis 150 mg Antimon pro 10 g Zinn.

**[0032]** Die Konzentration von in dem Elektrolyten gelöstem Bismut pro 10 g Zinn beträgt mindestens 40 mg Bismut, und eine bevorzugte Obergrenze liegt bei <500 mg Bismut pro 10 g Zinn. Ein bevorzugter Bereich ist mit 50 mg bis <500 mg Bismut pro 10 g Zinn gegeben.

**[0033]** Typischerweise werden die Mengen von Antimon oder Bismut in dem Elektrolyten so eingestellt, dass Zinnlegierungen mit 0,5 bis 3 Gew.-% Antimon oder Bismut auf den Substraten abgeschieden werden, wodurch die Substrate bei der Beschichtung nicht verkleben und eine Verklebungsrate von  $\leq 1$  % erreicht wird.

**[0034]** Liegen in dem Elektrolyten gelöstes Antimon oder Bismut jeweils in einer Konzentration unterhalb der beschriebenen Mindestkonzentration vor, lässt sich die Verklebung der Substrate bei der zinnbasierten Beschichtung nicht mehr effektiv verhindern und überschreitet 1 %.

**[0035]** Liegt in dem Elektrolyten gelöstes Bismut in einer Konzentration von  $\geq 500$  mg Bismut pro 10 g Zinn vor, wird eine Zinnlegierung mit einem hohen Anteil Bismut, typischerweise mit mehr als 5 Gew.-% Bismut, auf den Substraten abgeschieden. Eine solche Beschichtung ist mit bleihaltigen Lotlegierungen, die noch in einigen Anwendungsbereichen verwendet werden, nicht mehr kompatibel, da sich ternäre Bismut/Blei/Zinnlegierungen mit niedrigem Schmelzpunkt ausbilden können. Der niedrige Schmelzpunkt kann die Festigkeit der Lötverbindung reduzieren.

**[0036]** Außerdem haben die Metalle Antimon und Bismut ein elektropositiveres Potential als Zinn, und die in dem Elektrolyten gelösten Antimon- oder Bismutionen gehen daher teilweise durch Abscheidung im Ladungsaustausch auf der Zinnanode verloren. Diese Reaktion und der damit verbundene Verlust von Antimon- oder Bismutionen aus dem Elektrolyten sind bei der Abscheidung umso größer, je höher die Konzentration an gelöstem Antimon oder Bismut im Elektrolyten ist. Eine bevorzugte Obergrenze von in dem Elektrolyten gelöstem Antimon oder Bismut liegt daher bei <500 mg pro 10 g Zinn.

**[0037]** Der erfindungsgemäße Elektrolyt umfasst mindestens eine freie Säure ausgewählt aus Schwefelsäure, Alkylsulfonsäure und Alkanolsulfonsäure. Die Säure(n) liegt (liegen) in einer Gesamtkonzentration von 35 g bis 210 g pro Liter Elektrolyt vor.

**[0038]** Die eingesetzten Alkylsulfonsäuren weisen insbesondere 1 bis 10 Kohlenstoffe, bevorzugt 1 bis 5 Kohlenstoffatome auf.

**[0039]** Als Alkylsulfonsäuren werden beispielsweise Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, n-Propansulfonsäure, iso-Propansulfonsäure, Methandisulfonsäure, Ethandisulfonsäure, 2,3-Propandisulfonsäure oder 1,3-Propandisulfonsäure, insbesondere Methansulfonsäure, eingesetzt.

**[0040]** Die eingesetzten Alkanolsulfonsäuren weisen insbesondere 1 bis 10 Kohlenstoffe, bevorzugt 1 bis 5 Kohlenstoffatome auf.

**[0041]** Als Alkanolsulfonsäuren werden beispielsweise 2-Hydroxyethansulfonsäure, 2-Hydroxypropansulfonsäure und 3-Hydroxypropansulfonsäure verwendet.

**[0042]** Die Konzentration der freien Säure(n) ist für die Leitfähigkeit des Elektrolyten verantwortlich. Bei Konzentrationen unter 35 g pro Liter Elektrolyt nimmt die Leitfähigkeit des Elektrolyten stark ab. Das führt zu einem Anstieg der Badspannung, was längere Beschichtungszeiten und einen höheren Energieverbrauch verursacht.

**[0043]** Höhere Säurekonzentrationen als 210 g/l ergeben keine technischen Vorteile mehr und sind aus wirtschaftlichen Gründen zu vermeiden.

**[0044]** Schwefelsäurekonzentrationen über 210 g/l können zudem eine Passivierung der Zinnanode bewirken.

**[0045]** Der pH Wert des erfindungsgemäßen Elektrolyten beträgt bevorzugt 0 bis < 1. Bei pH Werten in diesem Bereich lassen sich hohe kathodische Stromdichten und eine geeignet hohe Abscheidegeschwindigkeit erhalten.

**[0046]** Der erfindungsgemäße Elektrolyt umfasst mindestens ein nichtionisches Tensid.

**[0047]** Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise Tenside der allgemeinen Formel  $\text{RO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$  oder  $\text{RO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-\text{H}$  verwendet. R stellt darin eine Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Aralkylgruppe mit

1-20, bevorzugt 1-15 Kohlenstoffatomen dar. Die Kettenlängen m und n liegen bevorzugt im Bereich von 1-20. Bei gemischten Ethylenoxid-/Propylenoxidpolymeren kann es sich um Blockpolymere oder um Polymere mit statistischer Verteilung der Ethylenoxid-/Propylenoxidgruppen handeln.

**[0048]** Typischerweise werden nichtionische Tenside in einem Konzentrationsbereich von 1 g bis 5 g pro Liter Elektrolyt eingesetzt. Beispielsweise werden 4 g pro Liter Elektrolyt eines ethoxilierten 4,4'-Isopropylidendiphenol mit je 5 EO-Gruppen pro phenolischer OH-Gruppe eingesetzt.

**[0049]** Nichtionische Tenside werden als Benetzungsmittel eingesetzt und werden praktisch nicht in die Zinnschicht eingebaut. Der dadurch bedingte Kohlenstoffgehalt der Schicht liegt üblicherweise bei <0,005 Gew.-%.

**[0050]** Der erfindungsgemäße Elektrolyt kann optional weitere Zusätze enthalten, die üblicherweise in sauren Elektrolyten zur Abscheidung von Schichten auf Zinnbasis eingesetzt werden, insoweit sie zu keinem erhöhten Kohlenstoffeintrag (>0,05 Gew.-%) in die abgeschiedene Schicht führen.

**[0051]** Der erfindungsgemäße Elektrolyt ist frei von Glanzbildnern und kationischen Tensiden, da diese bei der Beschichtung der Substrate in die abgeschiedene Zinnlegierungsschicht eingebaut werden könnten und zu einem Kohlenstoffgehalt der Schicht von >0,05 Gew.-% führen können.

**[0052]** Dadurch wird bei einem späteren Lötvorgang die Ausbildung von Fehlstellen so weit reduziert, dass die Zuverlässigkeit der Lötverbindung nicht durch Fehlstellen beeinträchtigt wird. Weiterhin neigt die abgeschiedene Zinnlegierungsschicht auch nicht zur Whiskerbildung.

**[0053]** Substrate wie Chipwiderstände, die in dem erfindungsgemäßen Elektrolyten mit einer Zinnlegierung beschichtet wurden, weisen nach einem Reflowlöten keine oder nur so wenig Fehlstellen auf, dass die Lötbarkeit der Lötstelle nicht beeinträchtigt wird, wie es in Abbildung 2 beispielhaft gezeigt ist.

**[0054]** In dem erfindungsgemäßen Elektrolyt ist der Einsatz eines Oxidationsverhinderers bevorzugt. Dadurch kann die Oxidation von zweiwertigem Zinn(II) z.B. zu vierwertigem Zinn(IV) verhindert werden.

**[0055]** Der Oxidationsverhinderer wird typischerweise mit einer Konzentration von 0,1 bis 5 g pro Liter Elektrolyt, insbesondere mit 1 g pro Liter Elektrolyt eingesetzt. Beispielsweise wird Catechol in einer Konzentration von 1 g pro Liter Elektrolyt verwendet.

**[0056]** Weitere Beispiele für Oxidationsverhinderer sind aus der Literatur bekannt (z.B. Manfred Jordan: Die galvanische Abscheidung von Zinn und Zinnlegierungen, Eugen G. Leuze-Verlag, 1993, Seite 83).

**[0057]** Vorzugsweise ist der erfindungsgemäße Elektrolyt frei von Komplexbildnern. Durch die Abwesenheit von Komplexbildnern wird die Abwasserbehandlung wesentlich vereinfacht, da die Metalle bei der Abwasserbehandlung durch einfache Neutralisation als Metallhydroxide ausgefällt werden können.

**[0058]** Der erfindungsgemäße Elektrolyt wird üblicherweise in einem Verfahren zum Beschichten von Substraten eingesetzt, bei dem die Anode aus metallischem Zinn und die Kathode aus dem zu beschichtenden Substrat bestehen, und die Abscheidung der Zinnlegierungsschicht auf das Substrat unter Gleichstrom erfolgt.

**[0059]** Die Stromdichte beträgt üblicherweise 0,1 A/dm<sup>2</sup> bis 5 A/dm<sup>2</sup>.

**[0060]** Die Temperatur des Elektrolyten liegt typischerweise in einem Bereich von 10 bis 50 °C, bevorzugt ist ein Bereich von 20°C bis 30°C.

**[0061]** Bevorzugt erfolgt die zinnbasierte Beschichtung der Substrate durch eine Trommelabscheidung. Die Trommelabscheidung ermöglicht einen hohen Durchsatz an zu beschichtenden Substraten, wodurch das Verfahren wirtschaftlicher wird. Zudem kommt es bei der Trommelabscheidung durch Abrollen der Teile zu einer gewissen Glättung der Oberfläche, wodurch der Einsatz zusätzlicher Kornverfeinerer bei der Beschichtung entfallen kann.

**[0062]** Bei der Trommelabscheidung wird der Strom entweder durch ein Kabel mit dem Klöppelkontakt oder durch Knopfkontakte in die Trommel übertragen. Damit eine gleichmäßige Kontaktierung aller Bauteile gewährleistet ist, werden diese mit einem geeigneten, elektrisch leitenden Füllmaterial gemischt. Die Art des Füllmaterials hängt dabei von dem zu beschichteten Material ab. Es können grundsätzlich Stahlkugeln oder einfache Drahtabschnitte eingesetzt werden. Für kleindimensionierte, elektronische Bauteile, wie Chipwiderstände, eignen sich besonders Stahlkugeln, deren Durchmesser an die Abmessungen der Bauteile angepasst wird.

**[0063]** Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders für kleindimensionierte, elektronische Bauteile, insbesondere Chipbauteile aus Aluminiumoxidkeramik, die eine hohe Neigung zur Verklebung aufweisen. Diese Bauteile können besonders effektiv, da bei sehr niedrigen pH Werten und daher kurzen Beschichtungszeiten, beschichtet werden und weisen Verklebungsraten von nicht über 1% auf.

**[0064]** Im Folgenden werden nicht-beschränkende Beispiele aufgeführt, die der Verdeutlichung der Erfindung dienen.

#### Kurze Beschreibung der Abbildungen

**[0065]** Abbildung 1: Röntgeninspektion einer Lötverbindung bei der Montage von Chipwiderständen, die in einem glanzbildnerhaltigen Zinnelektrolyten beschichtet wurden.

**[0066]** Abbildung 2: Röntgeninspektion einer Lötverbindung bei der Montage von Chipwiderständen, die in einem erfindungsgemäßen Elektrolyten beschichtet wurden.

## Beispiele

### Nickelbeschichtung:

5 **[0067]** Für die Beschichtung der Bauteile wurde das Kleinstgalvanisiergerät Galvamin 7-01.1 der Fa. Tscherwitschke mit einem 70 mm langen Warenkorb und einer Polypropylengitterbespannung mit einer Maschenweite 0,5 mm eingesetzt. Die Trommel wurde mit 5 g Chipwiderständen der Bauformen 0402, 0805 oder 1206 (nach EIA RS 198) und 200 g Stahlkugeln, Durchmesser 1,1 mm, als Kontaktmaterial befüllt. Bei allen Versuchen wurde zunächst eine galvanische Nickelabscheidung aus einem Nickelsulfamatbad folgender Zusammensetzung durchgeführt (die Werte beziehen sich  
10 jeweils auf 1 Liter Nickelsulfamatelektrolyt):

660	ml/l	60%-wäßrige Nickelsulfamatlösung
5	g/l	Nickelchlorid - Hexahydrat
35	g/l	Borsäure

15

Abscheidebedingungen:

### [0068]

20

pH-Wert:	4
Temperatur:	60°C
Abscheidedauer:	45 Minuten
Gesamtstrom:	4 A pro Trommel
Trommeldrehzahl:	12 Umdrehungen/Minute

25

**[0069]** Die Messung der Schichtdicke der Nickelschicht erfolgte durch metallographischen Querschliff (DIN EN ISO 1463) und/oder Röntgenfluoreszenzverfahren (DIN EN ISO 3497).

30

**[0070]** Unter den obigen Bedingungen wurde eine Schichtdicke von 4 - 5 µm erreicht.

**[0071]** Nach der Vernickelung wurde die Trommel in entionisiertem Wasser gespült und in das Zinnbad zur Verzinnung umgehängt.

### Zinnbasierte Beschichtung:

35

#### 1. Versuchsreihe:

**[0072]** Nach der Vernickelung wurden auf die Bauteile Schichten auf Zinnbasis abgeschieden. Dazu wurde ein Zinn-elektrolyt der ersten Versuchsreihe wie folgt angesetzt (die Werte beziehen sich jeweils auf 1 Liter Zinnelektrolyt):

40

175 g/l Methansulfonsäure  
10 g/l Zinn (als Zinn(II)-methansulfonat)  
1 g/l Catechol  
4 g/l ethoxiliertes 4,4'-Isopropylidendiphenol (mit je 5 EO-Gruppen pro phenolischer OH-Gruppe).

45

**[0073]** Der Zinnelektrolyt enthielt die in der Tabelle 2 angegebene Menge an Bismut oder Antimon. Für jeden Versuch, d.h. für jede Bauform wurde jeweils ein neuer Elektrolyt angesetzt.

**[0074]** Folgende Abscheidebedingungen wurden verwendet:

50

Versuchsteile:	Chipwiderstände mit der Bauform, wie sie in Tabelle 2 angegeben ist
Strom:	3,2 A/Trommel
Expositionszeit:	40 Minuten
Elektrolyttemperatur:	20°C
Trommeldrehzahl:	12 Umdrehungen/Minute

55

**[0075]** Die Anzahl der Verklebungen erfolgt manuell über Aussortieren und Auszählen der verklebten Bauteile. Die Verklebungsrate gibt an, welcher Anteil in Prozent der Chipwiderstände zu Versuchsende als Zwillinge vorlagen, also

verklebt waren.

Tabelle 2

	Bauform des Chipwiderstands	Bismut* [mg/L]	Antimon** [mg/L]	Verklebungsrate [%]
5	Vergleichsbeispiel 1	1206	-	75
	Beispiel 1	1206	100	0
	Beispiel 2	0805	100	0
	Beispiel 3	0402	100	0
10	Vergleichsbeispiel 2	1206	70	1,7
	Beispiel 4	1206	145	0

\*Bismut wurde als Bismut(III)methansulfonat zugegeben, bezogen auf 1 L Elektrolyt

\*\*Antimon wurde als Antimon(III) als Kaliumantimonyltartrat zugegeben, bezogen auf 1 L Elektrolyt

(-) bedeutet nicht vorhanden

## 2. Versuchsreihe:

**[0076]** Ein Zinnelektrolyt der ersten Versuchsreihe wurde angesetzt, zu dem 40 mg Bismut (als Bismut (III)-methansulfonat) pro Liter Elektrolyt zugegeben wurden und worin die Chipwiderstände der Bauform 1206 nach den Abscheidebedingungen der ersten Versuchsreihe beschichtet wurden.

**[0077]** Ohne weitere Dosierung von Bismutmethansulfonat werden nachfolgend insgesamt 4 weitere Chargen der gleichen Chipbauform nach den Abscheidebedingungen der ersten Versuchsreihe beschichtet. Die Bismutkonzentration wurde jeweils bei Versuchsbeginn und bei Versuchsende per ICP (Inductively Coupled Plasma Emission Analysis) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

	Bismut im Elektrolyten bei Versuchsbeginn [mg/L]	Bismut im Elektrolyten bei Versuchsende [mg/L]	Verklebungsrate [%]	
30	Beispiel 5	41	35	1
	Vergleichsbeispiel 3	35	30	3
	Vergleichsbeispiel 4	30	28	5
	Vergleichsbeispiel 5	28	25	7
35	Vergleichsbeispiel 6	25	22	15

\*Bismut wurde als Bismut(III)methansulfonat zugegeben, bezogen auf 1 L Elektrolyt

**[0078]** Aus Tabelle 3 geht hervor, dass mit abnehmender Bismutkonzentration im Zinnelektrolyten die Anzahl der verklebten Bauteile ansteigt. Als Mindestkonzentration für eine tolerierbare Verklebungsrate von  $\leq 1\%$  ergibt sich aus diesen Beispielen eine Mindestkonzentration von 40 mg Bismut pro 10 g Zinn.

## 3. Versuchsreihe

### Vergleichsbeispiel 7

**[0079]** Ein Zinnelektrolyt, der die Zusammensetzung des Elektrolyten aus dem Beispiel 1-5 der US 6 911 138 aufweist, wurde zur Beschichtung von Chipwiderständen der Bauform 1206 verwendet.

**[0080]** Der Zinnelektrolyt wurde dem Beispiel 1-5 aus Tabelle 1 der US 6 911 138 entsprechend wie folgt angesetzt:

0.15 mol/L	Zinn(II)sulfamat
1.0 mol/L	Gluconsäure
0.50 mol/L	Sulfaminsäure
1 g/L	Polyoxyethylennonylphenylether
0.5 g/L	Hydrochinon

**[0081]** Die Abscheidebedingungen wurden entsprechend der Angaben in den US 6 911 138 übernommen, so dass



folgende Abscheidebedingungen verwendet wurden:

Versuchsteile:	Chipwiderstände mit der Bauform 1206
Strom:	0.4 A/dm <sup>2</sup>
Expositionszeit:	120 Minuten
Elektrolyttemperatur:	25°C
Trommeldrehzahl:	12 Umdrehungen/Minute

**[0082]** Es ergaben sich Verklebungsraten der Chipwiderstände von 16 %.

## Patentansprüche

1. Wässriger Elektrolyt, der frei von Glanzbildnern und kationischen Tensiden ist, umfassend:

- (a) 5 g bis 30 g Zinn pro Liter Elektrolyt, bereitgestellt als in dem Elektrolyten lösliche Zinn(II)-Verbindung,
- (b) mindestens 90 mg Antimon pro 10 g Zinn oder mindestens 40 mg Bismut pro 10 g Zinn, wobei Antimon oder Bismut als in dem Elektrolyten lösliche Verbindung bereitgestellt wird,
- (c) mindestens ein nichtionisches Tensid,
- (d) mindestens eine freie Säure ausgewählt aus Schwefelsäure, Alkylsulfonsäure und Alkanolsulfonsäure mit einer Gesamtkonzentration von 35 g bis 210 g Säure(n) pro Liter Elektrolyt.

2. Wässriger Elektrolyt gemäß Anspruch 1, wobei der Elektrolyt einen pH Wert von 0 bis <1 aufweist.

3. Wässriger Elektrolyt gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Elektrolyt mindestens einen Oxidationsverhinderer umfasst.

4. Wässriger Elektrolyt gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, der frei von Komplexbildnern ist.

5. Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Substraten, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anode aus metallischem Zinn und die Kathode aus dem zu beschichtenden Substrat bestehen, und die Schichten unter Einsatz des Elektrolyten wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert unter Gleichstrom abgeschieden werden.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, worin die Abscheidung durch eine Trommelabscheidung erfolgt.

7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, worin als Substrat kleindimensionierte, elektronische Bauteile, insbesondere Chipbauteile aus Aluminiumoxidkeramik, verwendet werden.

Abbildung 1:

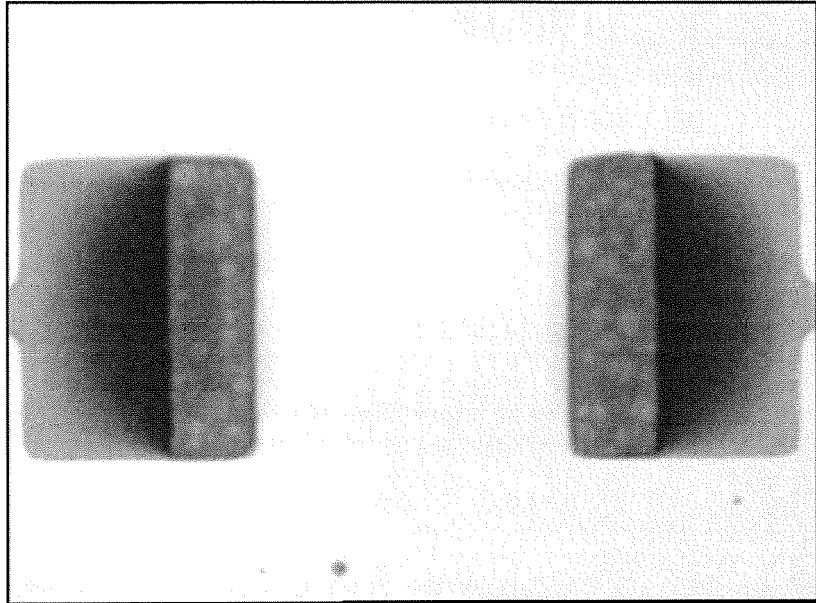
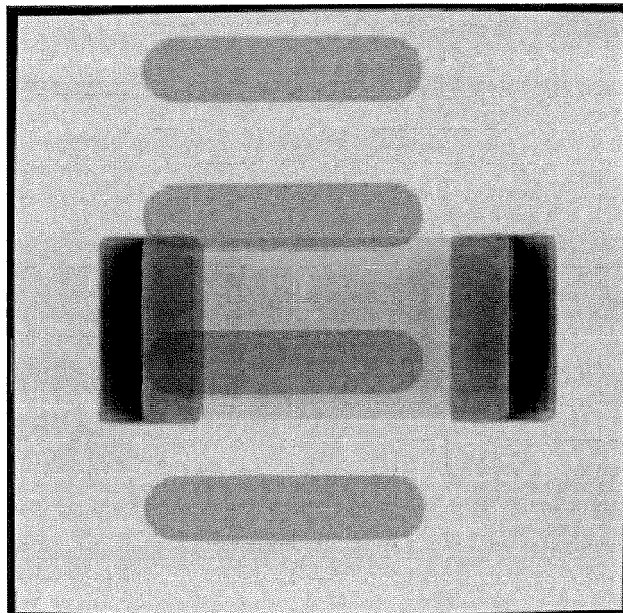


Abbildung 2:





## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung  
EP 12 19 5435

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 5 282 953 A (GERNON MICHAEL D [US] ET AL) 1. Februar 1994 (1994-02-01) * Spalte 1, Zeilen 9-14 * * Spalte 4, Zeilen 27-33,51-55, * * Spalte 4, Zeile 63 - Spalte 5, Zeile 6; Ansprüche 1,15,17,21; Beispiele 8,9 * -----	1-5	INV. C25D3/60
X	US 5 759 381 A (SAKURAI HITOSHI [JP] ET AL) 2. Juni 1998 (1998-06-02) * Spalte 1, Zeilen 6-38 * * Spalte 2, Zeilen 1-14,46-59 * * Spalte 3, Zeilen 18-31,46-52 * * Spalte 4, Zeilen 14-19 * * Spalte 5, Zeilen 26-40; Beispiel 1; Tabellen 1, No. 2, 7 * * Beispiel Comp. Ex.; Tabellen 4, No. c * -----	1,2,4-7	
X	JP 2001 011687 A (NE CHEMCAT CORP) 16. Januar 2001 (2001-01-16) * das ganze Dokument * * Zusammenfassung * -----	1-6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
X	US 2006/113006 A1 (MASUDA AKIHIRO [JP] ET AL) 1. Juni 2006 (2006-06-01) * Absätze [0069] - [0072]; Beispiel 12 * -----	1-5	C25D
X	JP 2002 339095 A (SCHLOETTER FA DR ING MAX) 27. November 2002 (2002-11-27) * das ganze Dokument * * Zusammenfassung * -----	1-5	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>Den Haag</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>28. März 2013</b>	Prüfer <b>Suárez Ramón, C</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

 1  
EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

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

EP 12 19 5435

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.

28-03-2013

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5282953 A	01-02-1994	KEINE	
-----			
US 5759381 A	02-06-1998	DE 69613075 D1	05-07-2001
		DE 69613075 T2	20-09-2001
		EP 0770711 A1	02-05-1997
		JP 3481020 B2	22-12-2003
		JP H0978285 A	25-03-1997
		US 5759381 A	02-06-1998
-----			
JP 2001011687 A	16-01-2001	JP 4077119 B2	16-04-2008
		JP 2001011687 A	16-01-2001
-----			
US 2006113006 A1	01-06-2006	EP 1591563 A1	02-11-2005
		JP 4441726 B2	31-03-2010
		JP 2004244719 A	02-09-2004
		KR 20050092132 A	20-09-2005
		TW 1363814 B	11-05-2012
		US 2006113006 A1	01-06-2006
		WO 2004065663 A1	05-08-2004
-----			
JP 2002339095 A	27-11-2002	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**

- US 5487824 A [0011]
- US 6193858 B [0012]
- US 6911138 B [0013] [0079] [0080] [0081]
- US 20110308960 A [0014]
- US 20110259754 A [0016]
- US 8083922 B [0017]
- EP 2141261 A [0018]
- DE 1246346 [0018]