

## Bronzeschichten als Edelmetallersatz

### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung ist auf die Verwendung von elektrolytischen Bronzeabscheidungen als Ersatz für galvanische Edelmetallabscheidung in Außenkontaktflächen elektronischer Bauteile, z.B. für den Einsatz in elektronischen Bezahlkarten und Identifizierungskarten gerichtet. Gegenstand der Erfindung ist auch eine neue Schichtenfolge von Bronzeschichten.

Die elektrolytische Abscheidung von Messing (Cu-Zn-Legierung) und Bronzen (Cu-Sn-Legierung) auf Gebrauchs- oder Dekorgütern ist hinlänglich bekannt (Praktische Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag KG, 7. Auflage 2013, S. 261 ff.). Sie dienen unter anderem als Ersatz für nickelhaltige Veredelungsschichten und werden zum Beispiel in galvanischen Trommel- oder Gestellbeschichtungsverfahren kostengünstig auf entsprechende Substrate aufgebracht.

Bei der Abscheidung von Messing- und Bronzeschichten sind die Lötbarkeit und gegebenenfalls ihre mechanische Haftfestigkeit entscheidende Eigenschaften, die diese erzeugenden Schichten abzubilden haben. Das Aussehen der Schichten ist im elektronischen Anwendungsbereich in der Regel weniger bedeutsam als ihre Funktionalität. Für die Erzeugung von Bronze- oder Messingschichten auf Gebrauchsgütern, z.B. elektronischen Bezahlkarten, ist dagegen auch die dekorative Wirkung neben der Oberflächenrobustheit und langen Haltbarkeit der Schicht bei möglichst unverändertem Aussehen ein wesentliche Zielparame-  
ter.

Die Abscheidung einer ternären Legierung bestehend aus Kupfer, Zinn und Zink ist dem Fachmann hinlänglich bekannt. Eine Abscheidung aus einem cyanidfreien Elektrolyten ist zum Beispiel in der EP 2116634 erläutert. Dort wird neben einer hohen Konzentration an Pyrophosphatanionen im Elektrolyten auch ein spezielles Umsetzungsprodukt aus Hexamethylentetraminen und Epichlorhydrin bei einem fast neutralen pH-Wert des Elektrolyten eingesetzt. Die US20010014407 erwähnt beiläufig die Abscheidung einer ternären Legierung aus Cu/Sn/Zn auf Kupferoberflächen als Korrosionsschutz.

Aus der US20100147696 ist bekannt, Cu-Zn-Sn-Legierung aus Phosphonsäure-haltigen Elektrolyten abzuscheiden. Die hier beschriebenen Abscheidungen ergeben weiße Überzüge, welche allerdings relative arm an Zink sind.

5 Ein cyanidfreier, pyrophosphathaltiger Elektrolyt zur Abscheidung von ternären Kupfer-Zink-Zinn-Legierungen wird in Thin Solid Films, 517 (2009) 2511-2514 beschrieben. Hier wird aus einem alkalischen Elektrolyten mit den Metallen Kupfer in der Oxidationsstufe +2, Zink in der Oxidationsstufe +2 und Zinn in der Oxidationsstufe +4 eine nicht näher definierte Schicht abgeschieden.

10 In der EP 2037006 wird die elektrolytische Abscheidung von Kupfer-Zinn-Zink-Legierungen in einem ganz bestimmten Atomverhältnis zueinander beschrieben. Die abgeschiedenen Schichten weisen eine Zusammensetzung auf, welche nahe an der Formel  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}$  liegen soll. Die so erhaltenen Schichten können als Grundlage für die Erzeugung von Kesterit (CZTS oder  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ ) dienen, welches ein aussichtsreiches Material zur Herstellung photovoltaisch aktiver Module darstellt (Solar Energy Materials  
15 & Solar Cells 2011, 95, 2136-2140; Chemical Physics Letters 2011, 501, 619-622).

Leadframe - zu Deutsch Trägerstreifen, ist ein Träger für Halbleiter in Form eines gestanzten Bandes. Er ist ein lötharer, metallischer Leitungsträger in Form eines Rahmens oder Kamms zur maschinellen Herstellung von Halbleiterchips oder anderen elektronischen Komponenten. Neben dem Chipträger sind auch die Anschlussbeinchen des späteren Bauteils auf dem Leadframe realisiert. Auf den  
20 Leadframe werden Chips durch Die-Bonden befestigt. Die Kontaktflächen der Chips werden mit Drahtbonds mit den Anschlussbeinchen verbunden. Nach dem Bonden wird der Leadframe mit einem duroplastischen Kunststoff umspritzt. Die Anschlussbeinchen ragen aus dem Kunststoffgehäuse hervor und werden anschließend in Form gebracht  
25 (<https://www.kurtzsa.de/electronics-production-equipment/loetlexikon/begriff/lead-frame.html>). Leadframes sind demnach die Metallstrukturen innerhalb eines Chip-Gehäuses, die Signale vom Chip nach außen übertragen ([https://de.vvikipedla.com/wiki/Lead\\_frame](https://de.vvikipedla.com/wiki/Lead_frame)). Daneben bezeichnet Leadframe auch die Form der mit Leadframes produzierten Mikrochips, also die Formen mit (herausragenden) Anschlüssen. Leadframes werden auf einem isolierenden Träger oder in einem Gehäuse montiert. Sind die Kontakte mechanisch fixiert, können sie voneinander getrennt werden. Leadframes werden gestanzt, können aber auch für kleinere Stückzahlen laser-  
30 geschnitten sein. Sie kommen z.B. in Smart Cards oder Chip Cards zur Anwendung.

Smart Cards, Chip Cards oder Integrated Circuit Cards sind typischerweise Plastikkarten, welche auf ihrer Oberfläche einen Chip besitzen. Man kennt diese Smart Cards von Ausweisen, Kreditkarte oder ähnlichem. Angesteuert wird der integrierte Chip über verschiedene Metalloberflächen, welche den Kontakt zu einem externen Schreib-/Lesegerät herstellen. Eine Einführung findet man hier: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Smart\\_card&oldid=1009449492](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Smart_card&oldid=1009449492).

Die oben angesprochenen Kontakte bzw. Metalloberflächen müssen unter ganz unterschiedlichen Umgebungsbedingungen gewährleisten, einen Kontakt zum Schreib-/Lesegerät herstellen zu können. So dürfen z.B. korrosive Flüssigkeiten die Metalloberflächen nicht in ihrer Leitfähigkeit beeinflussen. Optimaler Weise wird auch deren äußere Anmutung nicht negativ beeinflusst. Aus diesen Gründen wurden bis dato in den Metalloberflächen sehr edle Metalle, wie z.B. Gold und Palladium eingesetzt. Üblicherweise liegen die Edelmetallschichten in diesen Anwendungen auf anderen Metalloberflächen, insbesondere Kupfer und Nickel abgeschieden vor.

Der Einsatz von teuren Edelmetallen macht die Leadframes bzw. Smart Cards selbst teuer. Es wäre daher ein wichtiger und innovativer Fortschritt, wenn die edelmetallhaltigen Schichten in den Metalloberflächen auf diesen Produkten durch weniger teure aber ebenso resistente, optisch ansprechende Metalloberflächen ausgetauscht werden könnten.

Diese und weitere, sich aus dem Stand der Technik für den Fachmann ergebende Aufgaben, werden durch die Verwendung gemäß vorliegenden unabhängigen Ansprüchen 1 bzw. 4 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüche 2 und 3 bzw. 5 und 6 dargestellt.

Dadurch, dass man elektrolytisch abgeschiedene Bronzeschichten als Schichtersatz als Schichtersatz für galvanisch abgeschiedene Edelmetallschichten in Außenkontaktflächen elektronischer Bauteile wie Leadframes verwendet, wobei die Schicht folgende Zusammensetzung aufweist:

Cu 45 – 60%, Sn 30 – 50% und Zn 5 – 15% (jeweils Gewichtsbezogen auf die Bronzeschicht); und/oder  
Cu 70 – 90%, Sn 1 – 10% und Zn 5 – 30% (jeweils Gewichtsbezogen auf die Bronzeschicht), gelangt man zur Lösung der gestellten Aufgabe. Überraschender Weise sind die Gelb- oder Silberbronzeschichten farblich gesehen den zu ersetzenden Gold- oder Palladiumschichten sehr ähnlich. Auch im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit und

Beständigkeit stehen sie den Edelmetallschichten in Nichts nach. Derart angewendet können die sonst in z.B. den Leadframes oder Chip Karten vorhandenen Edelmetallschichten eingespart werden, was die entsprechenden Produkte günstiger werden lässt.

Vorteilhafte Ausführungsformen enthalten in der zinnreichen Bronze folgende Zusammensetzungen:

5

|    | Bevorzugt in Gew.-% der Bronzeschicht | Besonders bevorzugt in Gew.-% der Bronzeschicht |
|----|---------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Cu | 48 - 58                               | 50 - 55                                         |
| Sn | 35 - 45                               | 38 - 43                                         |
| Zn | 5 - 12                                | 5 - 10                                          |

Vorteilhafte Ausführungsformen enthalten in der kupferreichen Bronze folgende Zusammensetzungen:

|    | Bevorzugt in Gew.-% der Bronzeschicht | Besonders bevorzugt in Gew.-% der Bronzeschicht |
|----|---------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Cu | 75 - 85                               | 78 - 83                                         |
| Sn | 2 - 8                                 | 2 - 6                                           |
| Zn | 10 - 25                               | 12 - 18                                         |

- 10 Außenkontaktflächen elektronischer Bauteile wie z.B. Leadframes kommen in vielen Produkten vor. Aufgrund der raschen Elektronikentwicklung in den letzten Jahrzehnten sind Halbleiter und Leadframes zu wesentlichen Bauteilen in nahezu jeder Branche geworden – insbesondere im Automobilbau. Die in Elektro- und Hybridfahrzeugen erforderliche Leistungselektronik ist nur ein Beispiel dafür, wie allgegenwärtig elektronische
- 15 Systeme in Industrieprodukten anderer Branchen sind. Der Fachmann weiß, welche weiteren Anwendungsbereiche diesbezüglich in Frage kommen. Insbesondere finden sich diese Leadframes in Smart Cards wieder. Hier werden sie – wie weiter vorne schon

ausgeführt - eingesetzt, um einen Chip mit einem Schreib-/Lesegerät über eine auf der Smart Card angebrachte Metalloberfläche verbinden zu können. Vorteilhaft ist daher die Verwendung der Bronzeschichten insbesondere für diesen Anwendungszweck. In Fig. 2 ist eine entsprechende Smart Card mit einer edelmetallhaltigen Goldoberfläche als Kontakttoberfläche dargestellt.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Bronzeschicht auf leitfähige Untergründe appliziert. Letztere werden als Kathode in einen Bronzeelektrolyten getaucht und über eine ebenfalls mit dem Elektrolyten in Kontakt stehende Anode wird ein Stromfluss zwischen Kathode und Anode etabliert. Der Fachmann weiß, wie er hier vorzugehen hat.

10 Vorzugsweise kann dergestalt die Bronzeschicht auf eine Unterschicht ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cu, Ni, Nickel-Phosphor, Pd, PdNi, Au und Platin abgeschieden werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann die Bronzeschicht auf eine Kupfer- oder Nickelunterschicht abgeschieden werden. Eine bevorzugte Schichtenfolge im Gebiet der erfindungsgemäßen Verwendung besteht aus einer Metall-, vorzugsweise Kupferunterschicht gefolgt von einer Nickelschicht und der oder den Bronze-

15 schicht(en). In Fig. 1 ist ein ganz besonders bevorzugter Ablaufplan für die Anwendung von einer oder 2 Bronzeschichten genannt.

In einem ersten Schritt kann die Unterschicht gereinigt und angeätzt werden. Der Fachmann weiß, wie er hier vorzugehen hat (Praktische Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag KG, 7. Auflage von 2013, Seite 167 ff.). Anschließend wird vorzugsweise eine Nickelschicht auf die Unterschicht aufgebracht. Diese sorgt dafür, dass die Korrosionsbeständigkeit des Gesamtsystems verbessert wird. Auch hier orientiert sich der Fachmann an hinlänglich bekannten Vorgehensweisen ([https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Galvanisch\\_Nickel&oldid=206755991](https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Galvanisch_Nickel&oldid=206755991)). Auf die Nickelschicht wird nach einer erneuten Reinigungsstufe die erste Bronzeschicht aufgebracht. Sofern man eine weiß anmutende Oberschicht wünscht, wählt man einen Bronzeelektrolyten der die Abscheidung einer wie oben genannten zinnreichen Bronze erlaubt. Diese Oberschicht sieht einer Palladiumschicht sehr ähnlich. Soll die Oberfläche allerdings eher wie Gold aussehen, so wird eine kupferreiche Bronzelegierung aus einem entsprechenden Elektrolyten abgeschieden. Einen vorzugsweise für diese Zwecke einsetzbaren Elektrolyten kann man den folgenden offengelegten Patentanmeldungen entnehmen (EP1961840A1, EP2116634A1, EP2310558A1, EP2606164A1, DE102011121799A1, DE102011121798A1). Entsprechende Elektrolyte sind auch kommerziell erhältlich, z.B.

20

25

30

bei der Umicore Galvanotechnik GmbH unter der Bezeichnung Miralloy® 2841 HS als Palladiumersatz und Miralloy® 2847 1N HS als Goldersatz.

Für die verwendeten Bronzeelektrolyten können die Farben der jeweiligen Oberflächen durch die Wahl der Abscheidungsparameter entscheidend beeinflusst werden. Für einen  
5 Bronzeelektrolyten, der zu einer weißen Abscheidung führt, wird ein zinnreicher Bronzeelektrolyt, wie z.B. Miralloy® 2841 HS bevorzugt eingesetzt. Eine hohe Temperatur bei der Abscheidung, zu hohe Zinngehalte oder ein zu hoher Cyanidgehalt im Elektrolyten führt zu einer eher gräulichen Abscheidung. Hohe Stromdichten oder Kupfergehalte im Elektrolyten sowie ein zu hoher pH-Wert ergibt gelblichere Abscheidungen. Hier gilt es  
10 für den Fachmann, die geeigneten Parameter so zu wählen, dass eine für ihn akzeptable Abscheidung entsteht. Für einen Bronzeelektrolyten, der zu einer goldgelben Abscheidung führt, wird ein kupferreicherer Bronzeelektrolyt, wie z.B. Miralloy® 2847 1N HS bevorzugt eingesetzt. Eine hohe Temperatur bei der Abscheidung, zu hohe Zinngehalte oder ein zu hoher Cyanidgehalt im Elektrolyten führt zu einer eher weißlich, gräulichen  
15 Abscheidung. Hohe Stromdichten oder Kupfergehalte im Elektrolyten sowie ein zu hoher pH-Wert ergibt rötliche Abscheidungen. Hier gilt es für den Fachmann, die geeigneten Parameter so zu wählen, dass eine für ihn akzeptable Abscheidung entsteht.

Im Hinblick auf die Farbe der die Palladium- (weiß) bzw. Goldschicht (gelb) ersetzenden Bronzeschichten sei angemerkt, dass diese im CieLab-System sich wie folgt charakterisieren lassen. Die abgeschiedene weiße (zinnreiche) Bronzemetallschicht weist vorteilhaft einen L\*-Wert von über +84 auf. Der a\*-Wert liegt vorzugsweise bei -0,2 bis 0,25 und der b\*-Wert zwischen +2 und +4 gemäß Cielab-Farbsystem (EN ISO 11664-4 - neueste Fassung am Anmeldetag). Die Werte wurden ermittelt mit einem Konica-Minolta CM-700d. Die abgeschiedene gelbe (kupferreiche) Bronzeschicht weist vorteilhaft einen  
20 L\*-Wert von über +97 auf. Der a\*-Wert liegt vorzugsweise bei -0,2 bis 0,2 und der b\*-Wert zwischen +2 und +4 gemäß Cielab-Farbsystem (EN ISO 11664-4 - neueste Fassung am Anmeldetag). Die Werte wurden ermittelt mit einem Konica-Minolta CM-700d.

Die oben angesprochene Unterschicht aus Nickel kann vom Fachmann hergestellt werden (z.B. DE102018133244A1 sowie dort zitierte Literatur). Vorzugsweise entstammt  
30 eine solche Nickelschicht einem Nickelsulfamatelektrolyten. Ein lange bekanntes und auch heute noch in vielfältig abgewandelter Form gebräuchliches Bad zur Abscheidung von Nickel ist das Nickel-Sulfamat-Bad mit seinen Grundbestandteile aus 300-450 g/l Nickelsulfamat, 0-30 g/L Nickelchlorid und 30-45 g/L Borsäure (Praktische

- Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag KG, 7. Auflage 2013, S. 272 ff.). Weitere sind u.a. kommerziell erhältlich, z.B. bei der Umicore Galvanotechnik GmbH unter der Bezeichnung NIPHOS® 964 oder NIPHOS® 964 HS, sowie z.B. hier ([https://www.microchemicals.com/de/produkte/galvanik/nickel\\_elektrolyt\\_nb\\_semiplate\\_ni\\_100.html](https://www.microchemicals.com/de/produkte/galvanik/nickel_elektrolyt_nb_semiplate_ni_100.html)). Die
- 5 Dicke der Nickelschicht ist vom Fachmann zu bestimmen und sollte für diesen Anwendungszweck zwischen 2 – 4, bevorzugt zwischen 2,5 – 3,5 und ganz bevorzugt zwischen 2,75 – 3,25 µm liegen.

- Auch die Dicke der Bronzeschichten können vom Fachmann nach seinen Vorstellungen eingestellt werden. Die weiß anmutende Bronzeschicht, die als Palladiumersatz gilt, hat
- 10 vorzugsweise eine Dicke von 0,1 – 2 µm, bevorzugt 0,2 – 1 µm und ganz bevorzugt 0,3 – 0,7 µm. Die gelb anmutende Bronzeschicht, die als Goldersatz gilt, hat vorzugsweise eine Dicke von 0,1 – 2 µm, bevorzugt 0,2 – 1 µm und ganz bevorzugt 0,3 – 0,7 µm.

- Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine vorteilhafte Schichtenfolge aus mindestens einer elektrisch leitfähigen Unterschicht, einer ersten Bronzeschicht und
- 15 einer zweiten, sich von der ersten zumindest in der Zusammensetzung unterscheidenden zweiten Bronzeschicht. Demgemäß ist von der Erfindung eine Schichtenfolge aufweisend eine metallische Unterschicht und zwei darauf aufeinander folgende, elektrolytisch abgeschiedene Bronzeschichten umfasst, wobei die eine dieser zwei Schichten folgende Zusammensetzung aufweist:

- 20 Cu 45 – 60%, Sn 30 – 50% und Zn 5 – 15% (jeweils bezogen auf die Bronzeschicht); und die andere dieser zwei Schichten folgende Zusammensetzung aufweist:  
Cu 70 – 90%, Sn 1 – 10% und Zn 5 – 30% (jeweils bezogen auf die Bronzeschicht). Die weiter vorne genannten bevorzugten Ausführungsformen hinsichtlich der Zusammensetzung gelten hier mutatis mutandis auch für die Schichtenfolge.

- 25 Je nachdem, welche Oberflächenfarbe gewünscht ist, kann die zinnreiche oder die kupferreiche Bronzeschicht die finale Oberflächenschicht bilden. Vorzugsweise ist die Oberflächenschicht die mit der kupferreicheren also gelblichen Legierung. Für die Abscheidungen der Schichten bzw. Unterschichten gilt das weiter oben zur Verwendung gesagte hier entsprechend. Auch die Unterschichten können gemäß dem weiter oben gesagten
- 30 durch den Fachmann ausgewählt und etabliert werden. Für die Dicken der Bronzeschichten sei ebenfalls auf die oben gemachten Ausführungen verwiesen. Die Bronzeschichten bilden gemeinhin die obersten Schichten des Kontaktwerkstoffes. Sie werden abschließend vorteilhafter Weise lediglich noch mit einem transparenten organischen

Schutzfilm, dem Fachmann bekannt als Anlaufschutz, Topcoat und/oder eine Passivierung, versehen. Der Fachmann weiß wie diese Arbeitsschritte durchzuführen sind (Praktische Galvanotechnik, Leuze Verlag, 7. Auflage von 2013, Seite 167 ff.). Die Anbringung eines Anlaufschutzes ist ein Schutzverfahren für z.B. dekorative Edelmetalle. Diese ab-

5 absolut transparente Schicht im Nanometerbereich schützt das Basismaterial vor Oxidation, Verfärbungen und mechanischer Belastung. Die Farbe und der Glanz werden hiervon nicht beeinflusst. Die Beschichtung ist chemisch beständig, Schmutz und Wasser abweisend und besitzt eine hohe Lebensdauer.

Die hier dargestellten Bronzeschichten können entsprechend teurere Edelmetalloberflächenschichten zumindest für den angegebenen Verwendungszweck problemlos ersetzen. Dies führt zu einer drastischen Herabsetzung der Einsatzkosten, da Edelmetalle entsprechend teuer sind. Insbesondere Gold- und Palladiumoberflächen können so vorteilhaft ersetzt werden. In Tests hat sich die vorliegende Erfindung als überraschend vorteilhaft erwiesen. In der folgenden Tabelle 1 sind entsprechende Tests und die Re-

10 sultate einer wie eben angesprochenen erfindungsgemäßen Schichtfolge im Vergleich zu standardmäßigen Gold- oder Palladiumoberflächen aufgeführt. Die Bronzeabscheidungen bestechen im Vergleich zu Gold oder Palladium mit einer geringeren Kratzunempfindlichkeit, vergleichbarer Beständigkeit in den geforderten Korrosionstest und einer nahezu identischen Optik.

15

Tabelle 1: Vergleich der Oberflächen für SmartCard-Anwendungen

| Tests                           | Spezifikation                      | Test Details          | Bronze  | Au      | Pd     |
|---------------------------------|------------------------------------|-----------------------|---------|---------|--------|
| Salzwassertest                  | ISO 10373-1                        | 24h                   | (.+++.) | (.++.)  | (.+.)  |
| Lötbarkeit                      | IPC J-STD-003B                     | >96% surface wetting  | ok      | ok      | ok     |
| Kratztest                       | ISO 7816-1 and simple pen cap test | metal pin/ pen cap    | (.+++.) | (.+.)   | (.++.) |
| Widerstand                      | ISO 7816-1                         | <0.5 Ohm before/after | ok      | ok      | ok     |
| 4K Schadgastest                 | EN 60068-2-60                      | 96h                   | (.++.)  | (.+++.) | (.+.)  |
| Pressure Cooker Storage Test    | IPC-TM-650 Method 3.4.8.3          |                       | ok      | ok      | ok     |
| SO2 Feucht-test                 | ISO 6988                           | 24h                   | ok      | ok      | ok     |
| Chemische Widerstandsfähigkeit: | ISO 10373-1                        |                       | ok      | ok      | ok     |
| NaCl 5%                         | short term                         | 1min                  | ok      | ok      | ok     |
| AcOH 5%                         | short term                         | 1min                  | ok      | ok      | ok     |
| Na2CO3 5%                       | short term                         | 1min                  | ok      | ok      | ok     |
| EtOH 60%                        | short term                         | 1min                  | ok      | ok      | ok     |
| Sugar 10%                       | short term                         | 1min                  | ok      | ok      | ok     |
| Kraftstoff B                    | short term                         | 1min                  | ok      | ok      | ok     |
| Glykol 50%                      | short term                         | 1min                  | ok      | ok      | ok     |
| Schweiß (basisch)               | long term                          | 24h                   | ok      | ok      | ok     |
| Schweiß (sauer)                 | long term                          | 24h                   | ok      | ok      | ok     |

- Um die Korrosionsanfälligkeit einer Schicht bzw. des gesamten Schichtaufbaus aufzu-  
 5 decken, wurde der 4-Komponenten Schadgastest zur Prüfung herangezogen worden.

Der 4-Komponenten Schadgastest (EN 60068-2-60) bestehend aus SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, der auch in einer speziellen Schadgas Klimaanlage durchgeführt wird.

- Der Pressure Cooker Storage Test ([https://storage.googleapis.com/verasol-assets/Global-LEAP-EPC-Test-Method\\_v1.pdf](https://storage.googleapis.com/verasol-assets/Global-LEAP-EPC-Test-Method_v1.pdf)) ist ein Delaminierungstest, der in der Regel bei Lei-  
 10 terplattenprodukten unter hohem Druck und Temperatur durchgeführt wird. Auch Ausgasungen aus den abgeschiedenen Schichten, die zu Delaminierung der abgeschiedenen Schichten führen können, werden mit diesem Test aufgedeckt.

Aus der Aufstellung in Tabelle 1 geht hervor, dass die kostengünstigeren Bronzeschichten die Edelmetallschichten durchaus ersetzen können, ohne dass dies für die Benutzung in dem hier betrachteten Anwendungsgebiet zu Beeinträchtigungen führt. Dies war am Prioritätstag mitnichten zu erwarten gewesen.

- 5 Folgende Verfahrensweisen haben sich im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung als besonders erfolgreich herausgestellt:

Verfahrensschritt 1:

- 1a) Basismaterial (z.B. eine kupferkaschierte L/F Smart Card Folie) + Kupferaktivierung (Mikrokupferätzte zur Entfernung der Kupferoxide) + 1-2µm Nickel + 0.5 - 1µm Weißbronze + Anlaufschutz / Topcoat / Passivierung (ein transparenter organischer Schutzfilm).

1b) Basismaterial (z.B. eine kupferkaschierte L/F Smart Card Folie) + Kupferaktivierung + 1-2µm Nickel + 0.5 - 1µm Weißbronze

- 1c) Basismaterial (z.B. eine kupferkaschierte L/F Smart Card Folie) + Kupferaktivierung + 0.2 - 1µm Weißbronze + Anlaufschutz / Topcoat / Passivierung.

1d) Basismaterial (z.B. eine kupferkaschierte L/F Smart Card Folie) + Kupferaktivierung + 0.2 - 1µm Weißbronze

Verfahrensschritt 2:

- 2a) Basismaterial (z.B. eine kupferkaschierte L/F Smart Card Folie) + Kupferaktivierung + 1-2µm Nickel + 0.2µm - 1µm Gelbbronze + Anlaufschutz / Topcoat / Passivierung.

2b) Basismaterial (z.B. eine kupferkaschierte L/F Smart Card Folie) + Kupferaktivierung + 1-2µm Nickel + 0.2µm - 1µm Gelbbronze.

- 2c) Basismaterial (z.B. eine kupferkaschierte L/F Smart Card Folie) + Kupferaktivierung + 0.2µm - 1µm Gelbbronze + Anlaufschutz / Topcoat / Passivierung.

2d) Basismaterial (z.B. eine kupferkaschierte L/F Smart Card Folie) + Kupferaktivierung + 0.2µm - 1µm Gelbbronze.

- 2e) Basismaterial (z.B. eine kupferkaschierte L/F Smart Card Folie) + Kupferaktivierung + 1-2µm Nickel + 0.5 - 1µm Weißbronze + 0.2µm - 1µm Gelbbronze + Anlaufschutz / Topcoat / Passivierung.
- 2f) Basismaterial (z.B. eine kupferkaschierte L/F Smart Card Folie) + Kupferaktivierung  
5 + 1-2µm Nickel + 0.5 - 1µm Weißbronze + 0.2µm - 1µm Gelbbronze.
- 2g) Basismaterial (z.B. eine kupferkaschierte L/F Smart Card Folie) + Kupferaktivierung + 0.5 - 1µm Weißbronze + 0.2µm - 1µm Gelbbronze + Anlaufschutz / Topcoat / Passivierung.
- 2h) Basismaterial (z.B. eine kupferkaschierte L/F Smart Card Folie) + Kupferaktivierung  
10 + 0.5 - 1µm Weißbronze + 0.2µm - 1µm Gelbbronze.

Beispiele:

Auf eine Polyimidfolie laminierte vorstrukturierte Kupferfolie wurden folgende Schichten elektrolytisch aufgebracht:

- 5       • eine Schicht aus Nickel mit einer Dicke zwischen 1 – 2µm;
- eine Schicht aus Weiß-Bronze z.B. Umicore Miralloy 2841 HS mit einer Dicke zwischen 0,1 – 2 µm;
- oder eine Schicht aus Gelb-Bronze z.B. Umicore Miralloy 2847 1N HS mit einer Dicke zwischen 0,1 – 2 µm;
- 10       • oder die Kombination aus beiden dieser Weiß- und Gelb-Bronze Prozesse mit einer Dicke zwischen jeweils 0,1 – 2 µm.

Der Fachmann geht bei der obigen Ausführung wie in Fig. 1 gezeigt, bevorzugt jedoch wie folgt vor:

1. Vorbereiten, Reinigen und Aktivieren des Substrates
- 15   2. Abscheiden einer haftvermittelnden Schicht aus Nickel
3. Vorbereiten für den nächsten Schritt
4. Elektrolytisches Abscheiden einer Weiß-Bronze-Legierungsschicht
5. oder Elektrolytisches Abscheiden einer Gelb-Bronze-Legierungsschicht
6. oder Elektrolytisches Abscheiden einer Weiß + Gelb-Bronze-Legierungsschicht
- 20   7. Vorbereiten für den nächsten Schritt
8. Abscheiden einer Passivierung/Anlaufschutz/TopCoats
9. Nachbereiten, Trocknen.

- Es ist von Vorteil, dass bei dem Abscheiden der erfindungsgemäßen Schichtenfolge Schritte zum elektrolytischen Reinigen, Entfetten, Spülen und Aktivieren der jeweiligen Grundlage für die Abscheidung eingebaut werden. So können die Vorbereitungsschritte im eben genannten Verfahrensgang diese Aktivitäten umfassen. Bevorzugt geht man
- 5 bei der Vorbereitung für den jeweils nächsten elektrolytischen Schritt wie folgt vor:

- Spülen in einer Sparspüle
- mehrmaliges Spülen in Wasser bevorzugt in Kaskadenspültechnik
- Abschließend erfolgt ein Trocknen der erhaltenen mit Bronzelegierung beschichteten Artikel.

- 10 Unter dem Begriff elektrolytisch wird erfindungsgemäß verstanden, dass unter Verwendung von externen Stromquellen (z.B. elektrolytisch) vorstattengehen.

Weitere Ausführungsinformationen:

1. Schritt:

- Zur Vorreinigung; Saurer Reiniger, z.B. Umicore Reiniger 865 , Fa. Umicore Galvanotechnik (<https://ep.unicore.com/storage/ep/umicoregt-list-of-products-april-2021.pdf>)
- 15

Komponenten:

Umicore Reiniger 865 Konzentrat: 30 ml/l g/l (20 - 40 ml/l)

Arbeitsbedingungen:

pH-Wert 1-2;

- 20 Temperatur 35 °C (25 - 40 °C)

Zur Kupferaktivierung: Kupfer Microätze;

z.B. Umicore Micro-Etch 910, Fa. Umicore Galvanotechnik (<https://ep.unicore.com/storage/ep/umicoregt-list-of-products-april-2021.pdf>)

Komponenten:

- 25 Umicore Micro-Etch 910 Salzgemisch 50 g/l (40 – 60 g/l).

Weitere Komponenten nach Herstellerangabe laut Arbeitsanleitung.

Arbeitsbedingungen:

pH ca. 1-2;

Temperatur 25 °C (25 -35°C)

5

2. Schritt:

Zur Erzeugung der haftvermittelnden Nickelschicht:

z.B. Umicore NIRUNA 808 (<https://ep.umicore.com/storage/ep/umicoregt-list-of-products-april-2021.pdf>)

10 Komponenten:

NIRUNA 808 Ansatzkonzentrat: Nickel 80 g/l (75 - 85 g/l)

Nickelchlorid 8 g/l (6 - 10 g/l)

Borsäure 45 g/l (42 – 48 g/l). Weitere Komponenten nach Herstellerangabe laut Arbeitsanleitung.

15 Arbeitsbedingungen:

pH-Wert 3,8 (3,5 – 4,1)

Temperatur 57 °C (55 - 59 °C)

Stromdichte 5 A/dm<sup>2</sup> (2 - 8 A/dm<sup>2</sup>)

20 3. Schritt:

Zur alkalischen Reinigung, z.B. Umicore Entfettung 6032, Fa. Umicore Galvanotechnik (<https://ep.umicore.com/storage/ep/umicoregt-list-of-products-april-2021.pdf>)

Komponenten:

Ansatzsalz 60 g/l (50 - 100 g/l)

Weitere Komponenten nach Herstellerangabe laut Arbeitsanleitung.

Arbeitsbedingungen:

5    pH-Wert 11,5 (10 - 13)

Temperatur 55 °C (40 - 60 °C)

Stromdichte 12 A/dm<sup>2</sup> (5 - 15 A/dm<sup>2</sup>)

4. – 6. Schritt:

10    Verfahren zur Aufbringung einer Bronzeschicht als Gold oder Palladiumersatz

Folgende Verfahren:

Zur Erzeugung einer goldgelb ähnlichen Bronzeschicht, z.B. MIRALLOY® 2847 1N HS, Fa. Umicore Galvanotechnik (<https://ep.umicore.com/storage/ep/umicoregt-list-of-products-april-2021.pdf>)

15    Komponenten:

MIRALLOY Zinksalz 1 6,25 g/l

MIRALLOY Kupfersalz 1 25,4 g/l

MIRALLOY Zinnsalz 2 67 g/l

Weitere Komponenten nach Herstellerangabe laut Arbeitsanleitung.

20    Arbeitsbedingungen:

pH-Wert alkalisch

Temperatur 60 °C (58 - 62 °C)

Stromdichte 9 A/dm<sup>2</sup> (7 - 10 A/dm<sup>2</sup>)

Zur Erzeugung einer Palladium ähnlichen Bronzeschicht, z.B. MIRALLOY® 2841 HS, Fa. Umicore Galvanotechnik (<https://ep.umicore.com/storage/ep/umicoregt-list-of-products-april-2021.pdf>)

5    Komponenten:

MIRALLOY Zinnsalz 2 69 g/l

MIRALLOY Zinksalz 1 3,375 g/l

MIRALLOY Kupfersalz 1 14,8 g/l

Weitere Komponenten nach Herstellerangabe laut Arbeitsanleitung.

10    Arbeitsbedingungen:

pH-Wert alkalisch

Temperatur 60 °C (58 - 62 °C)

Stromdichte 4 A/dm<sup>2</sup> (3 - 4 A/dm<sup>2</sup>)

15    7. Schritt :

Zur alkalischen Reinigung, z.B. Umicore Entfettung 6032, Fa. Umicore Galvanotechnik (<https://ep.umicore.com/storage/ep/umicoregt-list-of-products-april-2021.pdf>)

Komponenten:

Ansatzsalz 60 g/l (50 - 100 g/l)

Weitere Komponenten nach Herstellerangabe laut Arbeitsanleitung.

Arbeitsbedingungen:

5    pH-Wert 11,5 (10 - 13)

Temperatur 55 °C (40 - 60 °C)

Stromdichte 12 A/dm<sup>2</sup> (5 - 15 A/dm<sup>2</sup>)

8. Schritt:

10    Verfahren zum Aufbringen einer Passivierung, Anlaufschutz oder TopCoat, z.B. Umicore Sealing 692 EL (<https://ep.umicore.com/storage/ep/umicoregt-list-of-products-april-2021.pdf>)

Komponenten:

Umicore Sealing 692 Konzentrat 10 ml/l (2 -50 ml/l)

15    Weitere Komponenten nach Herstellerangabe laut Arbeitsanleitung.

Arbeitsbedingungen:

pH-Wert 9,5 (9 -10)

Temperatur 55 °C (53 – 57 °C)

Spannung 3V (2,0 – 4,0 V)

20    Die Verfahrensschritte zwischen den einzelnen Prozessschritten sind in der Regel Spülprozesse mit Wasser entsprechender Qualität.

**Patentansprüche**

1. Verwendung elektrolytisch abgeschiedener Bronzeschichten als Schichtersatz für galvanisch abgeschiedene Edelmetallschichten in Außenkontaktflächen elektronischer Bauteile,  
5 dadurch gekennzeichnet, dass  
die Schicht folgende Zusammensetzung aufweist:  
Cu 45 – 60%, Sn 30 – 50% und Zn 5 – 15% (jeweils bezogen auf die Bronzeschicht); und/oder  
Cu 70 – 90%, Sn 1 – 10% und Zn 5 – 30% (jeweils bezogen auf die Bronzeschicht).  
10
2. Verwendung nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die Bronzeschicht auf eine Unterschicht ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cu, Ni, Nickel-Phosphor, Pd, PdNi, Au und Platin abgeschieden wird.
- 15 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
eine abgeschiedene Bronzeschicht eine Dicke von 0,1 – 2 µm aufweist.
4. Schichtenfolge aufweisend eine metallische Unterschicht und zwei darauf aufeinander folgende, elektrolytisch abgeschiedene Bronzeschichten, wobei die eine  
20 dieser zwei Schichten folgende Zusammensetzung aufweist:  
Cu 45 – 60%, Sn 30 – 50% und Zn 5 – 15% (jeweils bezogen auf die Bronzeschicht);  
und die andere dieser zwei Schichten folgende Zusammensetzung aufweist:  
Cu 70 – 90%, Sn 1 – 10% und Zn 5 – 30% (jeweils bezogen auf die Bronzeschicht).  
25
5. Schichtenfolge nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
als Unterschicht eine solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cu, Ni, Nickel-Phosphor, Pd, PdNi, Au und Platin vorhanden sind.
- 30 6. Schichtenfolge nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, dass

die abgeschiedenen Bronzeschichten jeweils eine Dicke von 0,1 – 2 µm aufweisen.