



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 036 940  
A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81101169.1

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 23 C 3/02

(22) Anmeldetag: 19.02.81

(30) Priorität: 28.03.80 DE 3012006

(71) Anmelder: Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.10.81 Patentblatt 81/40

Frankfurter Strasse 250  
D-6100 Darmstadt(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT

(72) Erfinder: Schmitt, Dieter, Dr.  
Grundstrasse 13  
D-6100 Darmstadt-Kranichstein(DE)

(54) Verfahren zur stromlosen Metallabscheidung.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur stromlosen Metallabscheidung in sehr gleichmäßiger Schichtdicke durch Versprühen eines wässrigen Metallabscheidungsbads oderer mehrerer entsprechender Teilbäder auf ein Substrat, wobei das bzw. die Bäder im Augenblick des ersten Auftreffens auf das Substrat mit Wasser im Verhältnis von etwa 1 : 1 bis 1 : 20 verdünnt werden. Sobald aus dem so verdünnten Bad ein erster dünner Metallfilm abgeschieden ist, wird die Bad- bzw. Teilbäderkonzentration stufenweise oder in einem Schritt auf die übliche Konzentration erhöht.

EP 0 036 940 A1

- | -

### Verfahren zur stromlosen Metallabscheidung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur stromlosen Metallabscheidung.

Es ist bekannt, durch Aufsprühen von wässrigen Lösungen von Metallsalzen und geeigneten Reduktionsmitteln auf Substratoberflächen auf diesen Metallschichten abzuscheiden. Auf diese Weise werden heute beispielsweise Überzüge von Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Kobalt, Chrom, Platin und Palladium auf den verschiedensten Substratmaterialien erzeugt. Gegenüber der ebenfalls häufigen galvanischen Metallabscheidung haben die stromlosen Verfahren den Vorteil, daß die zu beschichtende Substratoberfläche nicht elektrisch leitfähig sein oder gemacht werden muß. Außerdem ist die Verteilung des abgeschiedenen Metalls auf der gesamten zu beschichtenden Substratoberfläche gewöhnlich gleichmäßiger, weil sie nicht von der Stromdichte abhängig ist, die insbesondere bei nicht völlig ebenen Oberflächen auch an räumlich benachbarten Flächenelementen sehr unterschiedlich sein kann.

Indessen ist auch bei der stromlosen Metallabscheidung, die im technischen Maßstab überwiegend durch Aufsprühen der Metallabscheidungsbäder auf die Substratoberfläche erfolgt, die Schichtdicke nicht immer an allen 5 Stellen so gleichmäßig, wie es zur wirtschaftlichen Ausnutzung der in den Bädern enthaltenen Metallsalze erwünscht ist.

Bei den gebräuchlichen Metallabscheidungsbädern werden zwei oder mehrere Teilbäder - eines mit dem Metallsalz, 10 ein zweites mit dem notwendigen Reduktionsmittel, gegebenenfalls weitere mit Zusatzstoffen wie Komplexbildnern, Stabilisatoren und/oder Glanzbildnern - gleichzeitig, aber getrennt versprüht, um eine Metallabscheidung vor dem Auftreffen auf die zu beschichtende Substratoberfläche zu vermeiden. Soweit für dieses 15 Versprühen Luft-Zerstäubungsdüsen eingesetzt werden, wird zwar eine sehr feine Vernebelung der Teilbäder und damit eine gute Durchmischung auf der zu beschichtenden Oberfläche erreicht; gleichzeitig werden aber 20 von den bei dieser Arbeitsweise notwendigen Absaugvorrichtungen für die Abluft auch beträchtliche Anteile der feinen Nebeltröpfchen mit abgesaugt, die eine Metallabscheidung in den Absaugkanälen bewirken, wo sie 25 unerwünscht ist und unter oft hohem Kostenaufwand entfernt werden muß. Bei dem aus diesem Grund häufiger angewendeten Versprühen aus Naßzerstäuberdüsen (Airless-Verfahren) werden wesentlich größere Sprühtröpfchen erhalten. Die Metallabscheidung auf der Substrat-oberfläche beginnt nun überall an den Stellen, wo 30 Sprühtröpfchen des Metallsalz-Teilbades mit solchen des Reduktionsmittel-Teilbades zusammentreffen. Dabei

sind die Mischungsverhältnisse an manchen Stellen richtig für eine sofort beginnende festhaftende Metallabscheidung, an anderen Stellen dazwischen aber werden die für die Abscheidung notwendigen Konzentrationen der Reaktionspartner erst etwas später erreicht. Die dabei nur Sekundenbruchteile voneinander verschiedenen Anfangszeiten der Metallabscheidung bewirken so eine zunächst punktförmige Abscheidung, wobei sich diese Punkte dann solange verstärken und soweit ausdehnen, bis sie zu einer flächenhaften Beschichtung zusammenwachsen. Auf diese Weise entsteht ein zwar makroskopisch gleichmäßiger Metallbelag, der jedoch im Mikrobereich eine körnige Struktur aufweist, in der die Schichtdicken in benachbarten Mikrobereichen sich um ein Mehrfaches voneinander unterscheiden können. Die Qualität jeder Metallbeschichtung ist in der Regel durch die Stellen mit der geringsten Schichtdicke bestimmt; zur Erzielung einer insgesamt befriedigenden Beschichtungsqualität wird daher wesentlich mehr Metallbeschichtungsbad verbraucht, als der notwendigen Mindestschichtdicke entspricht. Besonders bei Edelmetallbeschichtungen, zum Beispiel bei der Herstellung von Spiegeln durch Versilberung von Glas, bedeutet die Menge des Metalls, das an den Stellen mit hoher Schichtdicke überflüssig abgeschieden ist, einen beachtlichen Verlust.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines Verfahrens zur stromlosen Metallabscheidung durch Versprühen eines Metallabscheidungsbades, bei dem das Metall in möglichst gleichmäßiger Schichtdicke abgeschieden wird.

Es wurde nun gefunden, daß eine sehr gleichmäßige Metallschicht durch Aufsprühen eines wässerigen Metallabscheidungsbades auf eine Substratoberfläche hergestellt werden kann, wenn das Metallabscheidungsbade im Augenblick des Auftreffens auf die Substratoberfläche mit Wasser verdünnt wird. Die Abscheidungsgeschwindigkeit wird wesentlich von den Konzentrationen der Reaktionspartner in den sich vereinigenden aufgesprühten Tröpfchen bestimmt. Wenn die Konzentration durch das Zuminischen von Wasser im Augenblick des Auftreffens verringert wird, ist die Zeit bis zum Beginn der Metallabscheidung länger. In dieser Zeit kann eine vollständige Durchmischung der aufgesprühten Tröpfchen erfolgen, so daß die Metallabscheidung nicht punktförmig beginnt, sondern flächenhaft in Form einer sehr dünnen, aber geschlossenen Schicht. Der gleiche Effekt wird erzielt, wenn zunächst stark verdünnte Lösungen des Metallsalz-Teilbades und des Reduktionsmittel-Teilbades durch separate Düsen zur Bildung eines gut durchmischtten, stark verdünnten Metallabscheidungsbades aufgesprüht werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit das Verfahren zur stromlosen Abscheidung einer gleichmäßigen Metallschicht durch Aufsprühen eines ein Metallsalz und ein Reduktionsmittel und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthaltenden Metallabscheidungsbades auf eine Substratoberfläche, das dadurch gekennzeichnet ist, daß durch Herabsetzung der Badkonzentration zunächst ein zusammenhängender dünner Metallüberzug auf der Substratoberfläche erzeugt wird, der durch anschließende Behandlung mit einem Abscheidungsbade üblicher Konzentration bis zur gewünschten Dicke verstärkt wird.

Aus der US-PS 3 983 266 ist es zwar bekannt, bei der stromlosen Versilberung von Glas zur Spiegelherstellung vor dem Aufsprühen des Versilberungsbades das Substrat

mit Wasser von etwa 50 °C zu besprühen. Bei diesem Verfahren geschieht dieses Besprühen mit warmem Wasser jedoch nur zu dem Zweck, um die Glasplatten vor der Versilberung zu erwärmen und überschüssige Aktivierungs-  
5 lösung abzuspülen. Aus dieser Patentschrift ist nicht zu entnehmen, daß das Wasser zum Zweck der anfänglichen Verdünnung der anschließend aufgesprühten Versilberungslösung aufgesprührt wird, und erst recht nicht der überraschende Effekt, daß dadurch besonders gleichmäßige  
10 Silberschichten erzielt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist prinzipiell bei allen üblicherweise stromlos abgeschiedenen Metallbeschichtungen anwendbar. Da es deutliche Einsparungen an Metallsalzen ermöglicht, wird es bevorzugt bei der  
15 Aufbringung von Edelmetallschichten, zum Beispiel aus Gold, Silber, Platin oder Palladium angewendet. Für jedes nach dem erfindungsgemäßen Verfahren abzuscheidende Metall können die jeweils üblichen Reduktionsmittel verwendet werden, beispielsweise Hypophosphit für Gold,  
20 Formaldehyd, Zucker oder Zuckerderivate für Silber, Hydrazinhydrat für Platin oder Palladium.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann überall da gearbeitet werden, wo ein an sich übliches wässriges Metallabscheidungsbad auf eine Substratoberfläche aufgesprührt wird. Der erfindungsgemäße Verdünnungsschritt kann dabei auf verschiedene Art und Weise erfolgen. So kann zum Beispiel das Metallabscheidungsbad in eine sich gegebenenfalls bewegende dünne Wasserschicht auf der Substratoberfläche gesprührt werden, wobei die Wassermenge so gewählt wird, daß im Augenblick des Auftreffens des Sprühstrahls auf die Wasserschicht die Konzentration des Bades oder mindestens des Metallsalz-Teilbades auf 50 bis 5 % der Konzentration im Sprühstrahl herabgesetzt wird.  
25  
30

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfundungsgemäße Verfahren bei den praxisüblichen Metallabscheidungsanlagen angewendet, wo das Substrat auf einem Förderband unter einer Anzahl von in der Bewegungsrichtung des Förderbandes hintereinander an einem Balken angeordneten Sprühdüsen entlang bewegt wird, wobei sich der Balken mit den Sprühdüsen quer zur Bewegungsrichtung des Förderbandes über dem Substrat hin und her bewegt. Bei einer derartigen Anlage wird erfundungsmäß aus der ersten Düse - in Bewegungsrichtung des Förderbandes gesehen - reines Wasser unter einem solchen Druck versprüht, daß sich beim Auftreffen auf das Substrat eine Wasserwelle ausbildet, die abhängig von der Transportgeschwindigkeit des Bandes und dem Aufsprühmittel mit ihrer größten Amplitude in einer geringen Entfernung vor dem Sprühkegel entlangläuft. Die zweite und gegebenenfalls weitere Düsen bzw. Düsenpaare, aus denen das Metallisierungsbad, gegebenenfalls auch in Form von Teilbädern, versprüht wird, werden dann so eingestellt, daß sich deren Sprühkegel partiell mit dem der Wasserdüse überlappt, wobei das Zentrum des Sprühkegels der zweiten Düse bzw. Düsenpaars etwa über die höchste Stelle der vor dem ersten Sprühkegel entlanglaufenden Wasserwelle eingestellt wird. Es kann jedoch auch zweckmäßig sein, den Sprühkegel der Wasser-Düse(n) so einzustellen, daß er sich vollständig mit dem (den) Sprühkegel(n) der ersten Düse bzw. des ersten Düsenpaars überlappt. Wenn aus der zweiten und dritten Düse bzw. den zweiten und dritten Düsenpaaren das Metallabscheidungsbad in Form von zwei Teilbädern versprüht wird, werden diese so eingestellt, daß ihre Sprühkegel auf der Substratoberfläche voll zusammentreffen. Aus weiteren Düsen bzw. Düsenpaaren werden dann immer abwechselnd die beiden Teilbäder so versprüht, daß sich die Sprühkegel partiell überlappen. Auf diese Weise wird die Konzentration des Metallabscheidungsbades auf dem Substrat mit dem Vortransport stufenweise erhöht, bis nach dem Passieren der

- 7 -

letzten Düse die der gewünschten Schichtdicke entsprechende Badkonzentration erreicht ist. Nach einer für das jeweilige Metallabscheidungsbad spezifischen Reaktionszeit wird dann die Substratoberfläche in an sich üblicher  
5 Weise durch Abspülen mit Wasser von den Badresten und -rückständen befreit.

Wenn das Metallabscheidungsbad in fertig gemischter Form versprüht werden kann - dies ist zum Beispiel in den Fällen möglich, wo die Metallabscheidung erst durch  
10 einen auf der Substratoberfläche befindlichen Aktivator katalysiert wird -, ist es vorteilhaft, aus der zweiten Düse ein verdünntes und aus der dritten und den folgenden Düsen immer konzentriertere Bäder zu versprühen. In diesem Fall bildet sich auf dem Substrat in Bewegungsrichtung ein Konzentrationsgefälle aus, das zu einer besonders gleichmäßigen Metallbeschichtung führt. Auch in dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Sprühdruck und Sprühwinkel der Düsen vorzugsweise so eingestellt, daß die Anfangskonzentration des Metallabscheidungsbades auf der Substratoberfläche 50 bis 5 %, insbesondere 10 bis 30 %  
15 der Maximalkonzentration beträgt.  
20

#### Beispiel

##### a) Anlage

25 Eine Anlage zur Herstellung von Silberspiegeln besteht aus einem 140 cm breiten Förderband, auf dem gereinigte und mit einer Zinn-(II)-salz-Lösung in an sich bekannter Weise aktivierte Glasplatten mit einer Geschwindigkeit zwischen 100 und 260 cm pro Minute unter einem Düsenbalken entlangtransportiert werden, der in 20 - 40 cm Höhe über dem Förderband 18 Hin- und Herbewegungen in der Minute  
30 über die gesamte Breite macht. An dem Düsenbalken

- 8 -

- sind hintereinander 4 Düsenpaare winkelverstellbar angeordnet (Düsen 1 - 4), aus denen das Metallabscheidungsbad bzw. die Teilbäder unter einem Druck von 3 bis 6 bar versprüht werden kann.
- 5 Im Abstand von 5 cm vor dem ersten Düsenpaar ist an dem Düsenbalken eine weitere winkelverstellbare Düse mit der doppelten Leistungsfähigkeit angebracht (Düse W), aus der zusätzlich Wasser auf die auf dem Förderband vorbeitransportierten Glasplatten gesprührt werden kann.
- 10

b) Materialien und Arbeitsweise

Für die Verspiegelung wurden wässrig-ammoniakalische Silbernitratlösungen (S) in Konzentrationen von 0,5 bis 3,5 % und jeweils äquivalente Mengen eines handelsüblichen Reduktionsmittels (R) auf der Basis eines Zuckerderivats eingesetzt. Diese Lösungen werden durch die paarweise angeordneten Düsen auf die vorbeibewegten Glasplatten gesprührt. Nach jeweils 2 Minuten, gemessen vom Auftreffen des ersten Sprühstrahls auf das aktivierte Glas, wird dieses durch nachgeschaltete weitere Düsen mit reinem Wasser abgespült und getrocknet. Die erhaltenen Spiegel wurden durch Bestimmung der abgeschiedenen Silbermenge pro Flächeneinheit (Mittelwert mit Streubreite) beurteilt. Dabei wurde in einigen Läufen erfindungsgemäß mit vorherigem Aufsprühen von Wasser, in anderen nach dem Stand der Technik ohne diese Maßnahme gearbeitet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle

Nr.	Lauf W	Verwendung der Düsenpaare Nr. S.R. Konzentration in %	Bandge- schwindigkeit [cm/min]			Sprüh- druck [bar]	Silber- menge [mg/m <sup>2</sup> ]
			1	2	3		
1	-	S;3,5 R;3,5	-	-	-	130	3 800 ± 500
2	-	S;3,5 R;3,5	S;3,5 R;3,5	S;3,5 R;3,5	-	260	6 800 ± 500
3	-	S;1,75 R;1,75	-	-	-	130	3 350 ± 150
4	-	S;1,75 R;1,75	S;1,75 R;1,75	S;1,75 R;1,75	-	260	6 350 ± 150
5	+	S;3,5 R;3,5	-	-	-	130	3 800 ± 50
6	+	S;3,5 R;3,5	S;3,5 R;3,5	S;3,5 R;3,5	-	260	6 800 ± 50
7	+	S;1,75 R;1,75	-	-	-	130	3 350 ± 50
8	+	S;1,75 R;1,75	S;1,75 R;1,75	S;1,75 R;1,75	-	260	6 350 ± 50

Die Tabelle zeigt deutlich, daß durch das zusätzliche Aufsprühen von Wasser durch die Düse W (Läufe 5 bis 8) wodurch die anfängliche Badkonzentration auf den Glasplatten von 3,5 % auf etwa 1,5 % bzw. von 1,75 % 5 auf etwa 0,15 % herabgesetzt wird, wesentlich gleichmäßiger Silberspiegel erhalten werden als ohne diese Maßnahme. Dies ist auch bei der Betrachtung der hergestellten Silberspiegel im Durchlicht deutlich zu erkennen, wo die bei den Läufen 1 bis 4 erhaltenen Silber- 10 schichten deutlich eine körnige Struktur erkennen lassen, die bei den in den Läufen 5 bis 8 hergestellten nicht erkennbar ist. Darüberhinaus ist die Haftfestigkeit der Silberschichten mit der körnigen Struktur wesentlich geringer; hier lässt sich die Silberschicht 15 durch Kratzen mit dem Fingernagel entfernen, während dies bei den in den Läufen 5 bis 8 hergestellten Silberschichten nicht möglich ist.

Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
D a r m s t a d t

Patentansprüche:

1. Verfahren zur stromlosen Abscheidung einer gleichmäßigen Metallschicht durch Aufsprühen eines ein Metallsalz und ein Reduktionsmittel enthaltenden wässrigen Metallabscheidungsbades, dadurch gekennzeichnet, daß durch Herabsetzung der Badkonzentration zunächst ein zusammenhängender dünner Metallüberzug auf der Substratoberfläche erzeugt wird, der durch anschließende Behandlung mit einem Abscheidungsbade üblicher Konzentration bis zur gewünschten Dicke verstärkt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zu Beginn der Abscheidung beim ersten Auftreffen des versprühten Metallabscheidungsbades auf die Substratoberfläche die Konzentration mindestens des das Metallsalz enthaltenden Teilbades auf etwa 50 bis 5 % des für die nachfolgende Abscheidung verwendeten Metallsalz-Teilbades vermindert wird.

- 12 -

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Metallabscheidungsbades am Ort des ersten Auftreffens auf etwa 50 bis 5 % der Konzentration im Sprühstrahl des Metallsalz-Teilbades vermindert wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdünnung dadurch vorgenommen wird, daß durch eine der ersten Metallabscheidungsbads- oder -teilbad-Düse vorgeschaltete Düse vorab Wasser auf die Substratoberfläche gesprüht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Sprühkegel der Wasser- und der ersten Metallabscheidungsbads- bzw. -teilbad-Düsen überlappen.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0036940

Nummer der Anmeldung

EP 81101169.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)
	DE - A - 1 771 342 (COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE) + Seiten 1-4; Anspruch 1 + -- DE - A - 2 040 930 (CROWN CITY PLATING CO.) + Anspruch 1 + -- DE - A1 - 2 427 077 (FAQ-VOS LTD) + Ansprüche + -----	1 1 1	C 23 C 3/02
			KATEGORIE DER GENANNTEN-DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/>	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	19-05-1981	SLAMA	