



(11) **EP 2 262 929 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**13.06.2012 Patentblatt 2012/24**

(51) Int Cl.:  
**C25D 5/06** <sup>(2006.01)</sup> **C25D 5/20** <sup>(2006.01)</sup>  
**C25D 15/00** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **09733640.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2009/053844**

(22) Anmeldetag: **01.04.2009**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2009/127518 (22.10.2009 Gazette 2009/43)**

(54) **VERFAHREN ZUM ELEKTROCHEMISCHEN BESCHICHTEN EINES SUBSTRATES DURCH  
BRUSH PLATING UND VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DIESES VERFAHRENS**

METHOD FOR THE ELECTROCHEMICAL COATING OF A SUBSTRATE BY BRUSH PLATING AND  
DEVICE FOR CARRYING OUT SAID METHOD

PROCÉDÉ DE REVÊTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE D'UN SUBSTRAT PAR PLACAGE À LA  
BROSSE ET DISPOSITIF EN VUE DE LA MISE EN OEUVRE DE CE PROCÉDÉ

(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 MK MT NL NO PL  
PT RO SE SI SK TR**

• **STECKENBORN, Arno**  
**13589 Berlin (DE)**

(30) Priorität: **16.04.2008 DE 102008019864**

(74) Vertreter: **Wolff, Harry**  
**Siemens Aktiengesellschaft**  
**Postfach 22 16 34**  
**80506 München (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**22.12.2010 Patentblatt 2010/51**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A1-2007/073339 US-A- 5 225 059**  
**US-A- 5 620 575 US-A1- 2003 234 181**  
**US-B1- 6 375 823**

(73) Patentinhaber: **Siemens Aktiengesellschaft**  
**80333 München (DE)**

(72) Erfinder:  
• **HEINRICHS DORFF, Frank**  
**15831 Mahlow (DE)**  
• **JENSEN, Jens Dahl**  
**14050 Berlin (DE)**  
• **KRETSCHMER, Hans-Richard**  
**10999 Berlin (DE)**  
• **REZNIK, Daniel**  
**13503 Berlin (DE)**

• **DATABASE WPI Week 200639 Thomson**  
**Scientific, London, GB; AN 2006-373909**  
**XP002550716 & CN 1 721 579 A (UNIV SHANGHAI**  
**ENG SCI) 18. Januar 2006 (2006-01-18)**  
• **WU ET AL: "Preparation and properties of Ni/**  
**nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings by automatic**  
**brush plating" SURFACE AND COATINGS**  
**TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,**  
**Bd. 201, Nr. 16-17, 13. April 2007 (2007-04-13),**  
**Seiten 6933-6939, XP022025798 ISSN: 0257-8972**

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

**EP 2 262 929 B1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum elektrochemischen Beschichten eines Substrates durch Brush Plating, bei dem ein Elektrolyt, in dem Partikel dispergiert sind, unter Anwendung eines Überträgers auf das Substrat aufgebracht wird, wobei sich eine metallische Schicht auf dem Substrat ausbildet, in deren Matrix die Partikel eingebaut sind.

**[0002]** Ein Verfahren der eingangs genannten Art lässt sich beispielsweise der JP 01301897 A entnehmen. Um eine Schicht herzustellen, in der Partikel dispergiert sind, wird gemäß diesem Dokument vorgeschlagen, ein Brush Plating-Verfahren anzuwenden. Unter Brush Plating ist ein elektrochemisches Beschichtungsverfahren zu verstehen, bei dem das zu beschichtende Substrat nicht in ein Elektrolyt eingetaucht wird, sondern das Elektrolyt mit einem als Brush oder auch "Bürste" bezeichneten Überträger auf das Substrat aufgebracht wird. Dabei muss keine Bürste im engeren Sinne zum Einsatz kommen. Vielmehr muss der Überträger die Eigenschaften aufweisen, aufgrund vorrangig kapillarer Wirkungen das Elektrolyt auf das Substrat übertragen zu können. Hierzu eignet sich beispielsweise eine Bürste deswegen, weil zwischen den einzelnen Borsten kapillare Kanäle entstehen, die zum Transport des Elektrolytes geeignet sind. Andere Strukturen, die sich zur Übertragung des Elektrolytes eignen, sind beispielsweise schwammartige, d. h. offenporige, in sich elastische Materialien.

**[0003]** Um eine effektive Beschichtung zu ermöglichen, wird der Überträger durch ein Kanalsystem mit Elektrolyt gespeist, welcher mit den kapillaren Kanälen des Überträgers in fluidischer Verbindung steht. Der wesentliche Vorteil im Vergleich zum klassischen elektrochemischen Beschichten, bei dem das Substrat in den Elektrolyt eingetaucht wird, besteht darin, dass durch ständiges Nachführen von Elektrolyt ein hoher Materialdurchsatz möglich ist. Dementsprechend können beispielsweise beim galvanischen Beschichten entsprechend hohe Abscheideströme umgesetzt werden, weswegen ein schneller Schichtaufbau möglich ist. Im Unterschied zu Elektrolytbädern lässt sich durch das ständige Fließen des Elektrolyts beim Brush Plating vermeiden, dass sich aufgrund einer begrenzten Diffusionsgeschwindigkeit im Elektrolyt ein stationärer Zustand einstellt, der die Beschichtungsgeschwindigkeit limitiert.

**[0004]** Selbstverständlich ist es auch bekannt, Partikel in elektrochemisch hergestellte Schichten einzubauen, die in einem elektrochemischen Bad beschichtet wurden. Beispielsweise ist es gemäß der US 2007/0036978 A1 ist es bekannt, CNT (diese Abkürzung wird im Folgenden für Carbon Nano Tubes oder Kohlenstoff-Nanoröhrchen verwendet) in elektrochemisch abgeschiedene Schichten einzubauen. Allerdings ist hier ein weiterer limitierender Faktor für den Einbau der CNT dadurch gegeben, dass sich diese nur begrenzt in dem elektrochemischen Bad dispergieren lassen. Eine Herstellung von stabilen Dispersionen, d. h. Dispersion, die auch über einen län-

geren Zeitraum von über 24 Stunden stabil bleiben, wirft Probleme auf. Zwar besteht die Möglichkeit, die Dispersion durch die Verwendung von Netzmitteln zu stabilisieren, jedoch werden diese dann zumindest zum Teil auch in den Schichten abgeschieden. Mit dem Einbau von CNT in elektrochemische Schichten wird aber beispielsweise eine Verbesserung der Leitfähigkeit angestrebt. Die Anwesenheit von Netzmitteln, die vorrangig auf der Oberfläche der CNT verbleiben, schränkt aber den gewünschten Effekt des Einbaus von CNT in die metallische Matrix der elektrochemisch abgeschiedenen Schicht ein.

**[0005]** US2003/234181 A1 offenbart ein Verfahren zum elektrochemischen Beschichten eines Substrates durch Brush Plating bei dem ein Elektrolyt, in dem Partikel dispergiert sind, unter Anwendung eines Überträgers auf das Substrat aufgebracht wird.

**[0006]** Die Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, ein Verfahren zum elektrochemischen Beschichten von Substraten mittels Brush Plating anzugeben, bei dem vergleichsweise hohe Einbauraten an Partikeln verwirklicht werden können.

**[0007]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit dem eingangs genannten Verfahren dadurch gelöst, dass der Überträger über zwei fluidisch voneinander unabhängige Zuführsysteme gespeist wird, nämlich über ein erstes Leitungssystem für das Elektrolyt, in dem die Konzentration an Partikeln im Vergleich zur geforderten Konzentration zumindest vermindert ist, bzw. keine Partikel vorhanden sind, und ein zweites Leitungssystem für die Partikel, mit dem Partikel dem Elektrolyt zugesetzt werden, bis in diesem die geforderte Konzentration an Partikeln erreicht ist. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhaft erreicht, dass keine stabile Dispersion an Partikeln in dem Elektrolyt hergestellt werden muss. Vielmehr wird der Umstand genutzt, dass beim Brush Plating die Zeit, die vergeht, bis das in den Überträger eingespeiste Elektrolyt die zu beschichtende Oberfläche des Substrates erreicht, sehr kurz ist. Außerdem wird das Elektrolyt über die durch den Überträger gebildeten kapillaren Kanäle geleitet, die ein Agglomerieren in dem Elektrolyt erschweren. Daher ist ein unerwünschtes Agglomerieren von Partikeln während der kurzen Zeit bis zur Beschichtung des Substrates aus den Bestandteilen des Elektrolyts sehr unwahrscheinlich. Dies hat den Vorteil, dass auch Partikel wie CNT verwendet werden können, welche sich an sich in den zur Verfügung stehenden Elektrolyten schlecht dispergieren lassen. Eine andere Möglichkeit, diesen Umstand sinnvoll zu nutzen, besteht darin, dass die Partikel in vergleichsweise hohen Konzentrationen, die normalerweise als Dispersion in dem betreffenden Elektrolyten nicht mehr stabil sind, zugegeben werden können. Hierdurch lässt sich die Einbaurate an Partikeln in der sich ausbildenden Schicht erhöhen. Damit wird das Prozessfenster, welches zur Ausbildung von elektrochemischen Schichten mit dispergierten Partikeln zur Verfügung steht, vorteilhaft größer.

**[0008]** Ein weiterer Vorteil des Brush Platings ergibt

sich dadurch, dass das Übertragungsmedium während des Schichtbildungsprozesses mit dem Substrat in Kontakt steht. Hierdurch wird einem dendritischen Schichtwachstum entgegengewirkt, da die sich ausbildende Schicht sofort kompaktiert wird. Die Einbringung von CNT würde sonst nämlich die Ausbildung von Dendriten begünstigen - mit negativen Auswirkungen auf die Schichtqualität.

**[0009]** Gemäß einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass die geforderte Konzentration an Partikeln in dem Elektrolyt bei einem Wert liegt, der oberhalb eines kritischen Wertes für eine Stabilität der Dispersion liegt. Die Vorteile einer hierdurch bedingten erhöhten Einbaurate an Partikeln in der sich ausbildenden Schicht sind bereits erläutert worden.

**[0010]** Eine andere Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, dass die Partikel in dem zweiten Legierungssystem als Dispersion zugeführt werden. Als Dispersionsmittel können dabei gleichermaßen ein Gas (Bildung eines Aerosols), eine Flüssigkeit (Bildung einer Suspension) oder ein Feststoff (Bildung eines Feststoffgemisches) zum Einsatz kommen. Bei Verwendung eines Feststoffes wird vorzugsweise aus größeren Partikeln als den in der auszubildenden Schicht zu dispergierenden Partikeln ein Pulver gebildet, welches sich leichter handhaben, dosieren bzw. herstellen lässt. Aber auch die Förderung und Dosierung der in die auszubildende Schicht einzubauenden Partikel als Pulver ist möglich. Die Verwendung von Dispersionen hat jedoch den Vorteil, dass die Handhabung im Allgemeinen vereinfacht wird. Als flüssiges Dispersionsmittel kommt bevorzugt auch das Elektrolyt selbst zum Einsatz. Damit unterscheiden sich das Elektrolyt, welches durch das erste Leitungssystem eingespeist wird, und das Elektrolyt, was durch das zweite Leitungssystem eingespeist wird, lediglich in der Konzentration an dispergierten Partikeln. Das Elektrolyt im ersten Leitungssystem, was den Hauptteil des Mengendurchsatzes ausmacht, ist vorteilhaft dabei nicht mit einer größeren Menge von Partikeln versehen, so dass die Handhabung vorteilhaft vereinfacht ist. Insbesondere bei mehrfacher Verwendung des Elektrolytes, also dem Auffangen des Elektrolytes nach erfolgtem Brush Plating und Rückführung desselben in den Vorrat, aus dem das erste Leitungssystem gespeist wird, kann es jedoch sein, dass geringe Mengen an Partikeln in diesem Elektrolyt vorhanden sind. Diese verursachen jedoch nicht die bereits angesprochenen Probleme eines Agglomerierens, da bei Erreichen einer kritischen Konzentration die Partikel bereits im Auffangbehälter nach erfolgtem Brush Plating ausfallen und daher nicht in den Vorratsbehälter zurückgeführt werden. Andererseits kann die vergleichsweise kleine Menge an Elektrolyt, die durch das zweite Leitungssystem eingespeist wird, jeweils kurzzeitig vor dessen Verwendung gemischt werden, so dass eine Langzeitstabilität dieser Suspension nicht erforderlich ist. Alternativ kann als flüssiges Dispersionsmittel auch eine Flüssigkeit verwendet werden, in der die Dispersion der betreffenden Partikel vereinfacht ist. Dieses Disper-

sionsmittel darf allerdings den Beschichtungsprozess des Brush Platings nicht in ungewünschter Weise beeinflussen. Dies muss bei der Auswahl entsprechend berücksichtigt werden. Wird als Dispersionsmittel eine Flüssigkeit oder auch ein Feststoff zugeführt, so können diese vorteilhaft so ausgewählt werden, dass das Dispersionsmittel bei den während des Brush Platings herrschenden Temperaturen verdampft bzw. sublimiert. Auf diese Weise wird es dem Brush Plating-Prozess entzogen, bevor es in die sich ausbildende Beschichtung eingebaut werden kann. Eventuell ist für eine geeignete Auffangvorrichtung zu sorgen, die das gasförmige Dispersionsmittel an einem Austritt in die Umgebung hindert. Hierdurch können eventuelle Gesundheitsrisiken vermieden werden bzw. das Dispersionsmittel zur erneuten Dispersionsbildung verwendet werden.

**[0011]** Gemäß einer anderen Ausgestaltung des Verfahrens ist vorgesehen, dass die Partikel durch Einwirken einer Energie, insbesondere Ultraschall, im zweiten Leitungssystem am Agglomerieren gehindert werden. Hierdurch können vorteilhaft auch überkritische Dispersionen verwendet werden, da die Gefahr, dass die dispergierten Partikel bereits im zweiten Leitungssystem agglomerieren, durch die Energieeinleitung vermindert werden kann. Insbesondere bei Verwendung von Ultraschall kann dieser auch noch in den Überträger eingeleitet werden, so dass auch in diesem Bereich ein Agglomerieren der Partikel verhindert wird. Hierdurch lassen sich diese einzeln in die Matrix der sich ausbildenden Schicht einbauen.

**[0012]** Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung wird erhalten, wenn die Partikel Nanopartikel, insbesondere CNT sind. Bei der Verwendung von Nanopartikeln lassen sich vorteilhaft besonders feine Schichtstrukturen auf dem zu beschichtenden Bauteil herstellen. Außerdem lassen sich die oben erläuterten Mechanismen einer Verhinderung des Agglomerierens von Nanopartikeln vor dem Einbau in die Schicht besonders effektiv nutzen. Insbesondere der Einbau von CNT in eine metallische Matrix ohne die Verwendung von die Funktion der Beschichtung störenden Netzmitteln wird vorteilhaft ermöglicht.

**[0013]** Weiterhin betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zum elektrochemischen Beschichten eines Substrates durch Brush Plating, aufweisend einen flüssigkeitsdurchlässigen Überträger für ein Elektrolyt auf ein zu beschichtendes Substrat und ein erstes Leitungssystem für das Elektrolyt, welches Auslässe am Überträger aufweist.

**[0014]** Eine derartige Vorrichtung ist in der eingangs bereits erwähnten JP 01301897 A beschrieben. Die Vorrichtung zum Brush Plating ist demnach walzenförmig ausgeführt, wobei als Überträger eine schwammartige Walze zum Einsatz kommt. Im Inneren dieser Walze ist das Leitungssystem vorgesehen, welches die Form eines langgestreckten Zylinders aufweist, der im Zentrum des Überträgers verläuft. Dieses rohrartige Leitungssystem weist mehrere Bohrungen auf, die in das Material des Überträgers münden.

**[0015]** Die Aufgabe der Erfindung besteht weiterhin darin, eine Vorrichtung zum elektrochemischen Beschichten eines Substrates durch Brush Plating anzugeben, mit der sich vergleichsweise effektiv elektrochemische Schichten herstellen lassen, in die Partikel dispergiert sind.

**[0016]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit der genannten Vorrichtung dadurch gelöst, dass diese Vorrichtung ein zweites Leitungssystem aufweist, welches unabhängig von dem ersten Leitungssystem gespeist werden kann, welches in das erste Leitungssystem oder den Überträger mündet und welches mit einem generator für Ultraschall in Eingriff steht. Hierdurch wird erfindungsgemäß eine Möglichkeit zur Verfügung gestellt, die Partikel, die in die zu bildende Beschichtung eingebaut werden sollen, separat der Vorrichtung zuzuführen. Je nachdem, ob dieses zweite Leitungssystem in das erste Leitungssystem mündet, oder direkt in den Überträger mündet, ist es erfindungsgemäß möglich, die Partikel, die in die Beschichtung eingebaut werden sollen, erst kurz vor Durchführung des Beschichtungsvorganges in das Beschichtungselektrolyt einzuspeisen. Hierdurch kann vorteilhaft eine Bildung einer Dispersion, bestehend aus dem Beschichtungselektrolyt und den einzubauenden Partikeln, vermieden werden. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, insbesondere Partikel in die elektrochemisch sich ausbildende Schicht einzubauen, deren Dispersion in das Elektrolyt als Dispersionsmittel problematisch ist. Zum Beispiel kann, wie bereits erwähnt, auch die Verwendung von Netzmitteln vermieden werden, die das Schichtergebn negativ beeinflussen können.

**[0017]** Gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass das erste Leitungssystem und das zweite Leitungssystem in einem Leitungsmodul zusammengefasst sind, welches mit seinen Auslässen mit dem Überträger in Kontakt steht. Auf diese Weise lässt sich vorteilhaft eine besonders kompakte Vorrichtung erzeugen, bei der die Wege, die das Elektrolyt und die Partikel zurückzulegen haben, kurz gehalten werden können. Hierdurch kann vorteilhaft ein Agglomerieren der Partikel in dem Elektrolyt so weit wie möglich vermieden werden. Außerdem weist die Vorrichtung vorteilhaft einen einfachen Aufbau auf, so dass beispielsweise der Überträger einfach gewechselt werden kann.

**[0018]** Das zweite Leitungssystem steht mit einem Generator für Ultraschall im Eingriff. Der Generator steht dadurch mit dem zweiten Leitungssystem im Eingriff, dass der durch den Generator erzeugte Ultraschall sich zumindest im zweiten Leitungssystem auswirkt. Der Ultraschall bewirkt vorteilhaft, dass Partikel, die in dem zweiten Leitungssystem gefördert werden, nicht agglomerieren. Beispielsweise kann auch ein in dem zweiten Leitungssystem gefördertes Pulver von Partikeln mittels des Ultraschalls fließfähig gehalten werden. Genauere Angaben, wie der Ultraschallgenerator in das Leitungssystem appliziert werden kann, lässt sich beispielsweise der DE 10 2004 030 523 A1 entnehmen.

**[0019]** Zusätzlich ist es vorteilhaft, wenn die Einmün-

dungen des zweiten Leitungssystems in das erste Leitungssystem oder in den Überträger mit Dosierventilen, insbesondere Piezoventilen, versehen sind. Auch diese Ausgestaltung der Erfindung kann umgesetzt werden, indem die Angaben der erwähnten DE 10 2004 030 523 A1 berücksichtigt werden. Durch die Verwendung der Piezoventile ist vorteilhaft eine sehr genaue Dosierung der Partikel zum Elektrolyt möglich, auch wenn diese als Pulver gehandhabt werden.

**[0020]** Von besonderem Vorteil ist es, wenn die Anregung durch Ultraschall nicht nur auf das zweite Leitungssystem, sondern auch auf das erste Leitungssystem und/oder auf den Überträger wirken. Auf diese Weise kann vermieden werden, dass eventuell noch im Elektrolyt befindliche Partikel agglomerieren bzw. es zu einem Agglomerieren der Partikel nach Einleitung in das Elektrolyt kommt. Außerdem wird durch den Einfluss des Ultraschalls im Überträger eine Durchmischung des Elektrolytes mit den Partikeln gefördert.

**[0021]** Weitere Einzelheiten der Erfindung werden im Folgenden anhand der Zeichnung beschrieben. Gleiche oder sich entsprechende Zeichnungselemente sind hierbei jeweils mit den gleichen Bezugszeichen versehen und werden nur insoweit mehrfach erläutert, wie sich Unterschiede zwischen den einzelnen Figuren ergeben. Es zeigen

Figur 1 schematisch den Ablauf eines Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Anwendung eines Ausführungsbeispiels der erfindungsgemäßen Vorrichtung,

Figur 2 schematisch ein anderes Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Vorrichtung als isometrische Ansicht und

Figur 3 ein Leitungsmodul, wie es in einem anderen Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Vorrichtung zum Einsatz kommen kann, als Querschnitt.

**[0022]** Eine erfindungsgemäße Vorrichtung 11 weist einen Überträger 12 und ein Leitungsmodul 13 auf, an das der Überträger 12 angeschlossen ist. Bei dem Überträger handelt es sich um eine Bürste, die auf die Oberfläche 14 eines Substrates 15 aufgesetzt werden kann. Wie im Folgenden näher erläutert wird, lässt sich mit der Vorrichtung eine Schicht 16 auf dem Substrat 15 erzeugen, in der nicht näher dargestellt Partikel dispergiert sind.

**[0023]** Zum Zwecke der Herstellung der Schicht 16 wird das Substrat 15 in einem Auffangbehälter 17 platziert. Weiterhin wird das Substrat 15 und die Vorrichtung 11 an eine Spannungsquelle angeschlossen, wobei das Substrat als Kathode geschaltet ist. Aus einem Elektrolyt-Vorratsbehälter 19 wird ein Elektrolyt in den Überträger 12 eingespeist. Dieser enthält Ionen des Beschichtungswerkstoffes, welcher die metallische Matrix (nicht näher

dargestellt) der Schicht 16 bilden wird. Außerdem wird aus einem Partikelvorratsbehälter 20, der eine hochkonzentrierte Suspension der Partikel enthält, die in die Schicht 16 eingebaut werden sollen, in den Überträger 12 eingeleitet.

**[0024]** Das Leitungsmodul 13 weist ein erstes Leitungssystem 21 für das Elektrolyt und ein zweites Leitungssystem 22 für die Partikel auf. Diese sind unabhängig voneinander, d. h., dass das erste Leitungssystem durch den Elektrolytvorratsbehälter 19 und unabhängig davon das zweite Leitungssystem 22 von dem Partikel-Vorratsbehälter 20 gespeist werden kann. In dem Überträger kommt es dann zu einer Mischung des Elektrolytes mit den Partikeln, wobei bevorzugt als Dispersionsmittel für die Partikel auch eine Flüssigkeit mit der Zusammensetzung des Elektrolyts zum Einsatz kommt.

**[0025]** Um eine Schicht 16 auszubilden, wird nun die Vorrichtung 11 in der angedeuteten Richtung (Pfeil) über die Oberfläche 14 gezogen. Dabei wird ein ständiger Fluss an Partikeln und Elektrolyt aufrechterhalten. Durch die angelegte Spannung kommt es zu einer vergleichsweise schnellen Ausbildung der Schicht 16, wobei überschüssiges Elektrolyt, gemischt mit den Partikeln, in dem Auffangbehälter 17 aufgefangen wird. Von diesem führt eine Rückflussleitung 23 zu einer Trenneinrichtung 24, wo die Partikel wieder von dem Elektrolyt getrennt werden. Das Elektrolyt, das nun nur noch unwesentliche Mengen an Partikeln enthält, wird zurück in den Elektrolyt-Vorratsbehälter 19, und die Partikel, die in der Flüssigkeit des Elektrolytes start aufkonzentriert sind, werden in den Partikel-Vorratsbehälter 20 zurückgeführt. Nun kann der Beschichtungsprozess mit dem wiedergewonnenen Elektrolyt bzw. den wiedergewonnenen Partikeln fortgeführt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der an der Oberfläche 14 erfolgende Stoffumsatz bei der Ausbildung der Schicht 16 in nicht dargestellter Weise ersetzt werden muss.

**[0026]** Die Vorrichtung 11 gemäß Figur 2 eignet sich zur Beschichtung eines Drahtes 25, welcher insofern als Substrat 15 gemäß Figur 1 fungiert. Die Vorrichtung ist daher ebenfalls rohrförmig aufgebaut. Zunächst ist der Überträger 12, der ein offenporiges, schwammartiges Gebilde darstellt, zylindrisch ausgeführt und weist in der Mittelachse eine Durchgangsöffnung für den Draht 25 auf. Die Vorrichtung kann in Richtung der angedeuteten Pfeile auf dem Draht hin- und hergeführt werden.

**[0027]** Um eine Beschichtung zu ermöglichen, ist das Leitungsmodul 13 ringförmig um den Überträger 12 angeordnet, d. h., dass das Leitungsmodul eine rohrförmige Manschette bildet. Diese wird über das erste Leitungssystem 21 mit Elektrolyt versorgt. Hierbei kommt ein zentraler Stutzen zum Einsatz, wobei das Elektrolyt durch den Überträger 12 hindurchgeleitet wird, hierbei auch mit dem Draht 25 in Kontakt kommt und an den Enden der rohrförmigen Manschette des Leitungsmoduls 13 austritt.

**[0028]** Weiterhin ist das zweite Leitungssystem 22 in der Wandung des Leitungsmoduls 13 ausgeführt und

weist mehrere Mündungen 26 zum Einspeisen der Partikel in den Überträger 12 auf. Diese Mündungen sind über die Länge des Leitungsmoduls und auch über dessen Umfang gleichmäßig verteilt. Hier wird dem Umstand Rechnung getragen, dass die Diffusion der Partikel in dem Überträger 12 im Vergleich zum Elektrolyt eingeschränkt ist und daher eine gleichmäßige Verteilung im Überträger 12 durch eine größere Anzahl von Mündungen 26 befördert wird.

**[0029]** Die Einleitung der Partikel in das zweite Leitungssystem 22 erfolgt über nicht näher dargestellte Anschlussmodule 27. Diese weisen außerdem je einen Generator 28 für Ultraschall auf. Diese Generatoren 28 sind so dimensioniert, dass sich die Ultraschallwellen im gesamten Leitungsmodul 13 ausbreiten. Der Ultraschall wirkt einem Agglomerieren der Partikel im zweiten Leitungssystem 22 entgegen.

**[0030]** In Figur 3 ist ein Ausschnitt der Vorrichtung dargestellt, der man das Zusammenwirken des Leitungsmoduls 13 und des Überträgers 12 entnehmen kann. Der Überträger 12 besteht wiederum aus einem schwammartigen, elastischen, offenporigen Gebilde, wobei die Poren 29 zu erkennen sind. Das Leitungsmodul weist das erste Leitungssystem 21 auf, welches Auslässe 30 bildet, die an den Überträger 12 angrenzen. Von den Auslässen kann das Elektrolyt in die Poren 29 hineingedrückt werden.

**[0031]** Anders als bei dem Ausführungsbeispiel gemäß Figur 2 ist das zweite Leitungssystem 22 parallel zum ersten Leitungssystem 21 angeordnet. Die Mündungen 26 des zweiten Leitungssystems führen nicht in den Überträger 12, sondern in das erste Leitungssystem 21. Hier kommt es also zu einer Durchmischung des Elektrolytes mit den Partikeln bereits im ersten Leitungssystem, was den Vorteil hat, dass hier die zur Durchmischung notwendigen Diffusionsvorgänge noch vergleichsweise ungestört ablaufen können. Der Weg, den die so hergestellte Elektrolyt-Dispersion im Überträger noch zurücklegen muss, ist kurz, so dass es weder zu einer Entmischung noch zu einem Agglomerieren der Partikel kommen kann.

**[0032]** In dem zweiten Leitungssystem können die Partikel bevorzugt als Pulver gefördert werden. Um ein Agglomerieren zu verhindern, sind die Generatoren 28 direkt im zweiten Leitungssystem 22 angeordnet. Diese können beispielsweise durch Piezokristalle ausgebildet sein. Weiterhin kann eine Dosierung des im zweiten Leitungssystem 22 befindlichen Pulvers dadurch erleichtert werden, dass an den Mündungen 26 Dosierventile 31 vorgesehen werden. Diese können als Piezoventile ausgeführt sein. Durch die Verwendung der Piezotechnik lässt sich vorteilhafterweise eine sehr kompakte Bauform des Leitungsmoduls verwirklichen. Daher können die Wege in dem ersten und zweiten Leitungssystem kurz gehalten werden, um ein Agglomerieren von Partikeln bis zur zu beschichtenden Oberfläche auszuschließen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum elektrochemischen Beschichten eines Substrates (15) durch Brush Plating, bei dem ein Elektrolyt, in dem Partikel dispergiert sind, unter Anwendung eines Überträgers (12) auf das Substrat (15) aufgebracht wird, wobei sich eine metallische Schicht (16) auf dem Substrat (15) ausbildet, in deren Matrix die Partikel eingebaut sind,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** der Überträger über zwei fluidisch voneinander unabhängige Zuführsysteme gespeist wird, nämlich über
  - ein erstes Leitungssystem für das Elektrolyt, in dem die Konzentration an Partikeln im Vergleich zur geforderten Konzentration zumindest vermindert ist, bzw. keine Partikel vorhanden sind, und
  - ein zweites Leitungssystem für die Partikel, mit dem Partikel dem Elektrolyt zugesetzt werden, bis in diesem die geforderte Konzentration an Partikeln erreicht ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die geforderte Konzentration an Partikeln in dem Elektrolyt bei einem Wert liegt, der oberhalb eines kritischen Wertes für eine Stabilität der Dispersion liegt.
3. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Partikel in dem zweiten Leitungssystem als Dispersion zugeführt werden.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Partikel als Pulver in dem zweiten Leitungssystem gefördert werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Partikel durch Einwirken einer Energie, insbesondere Ultraschall, im zweiten Leitungssystem am Agglomerieren gehindert werden.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** als Partikel Nanopartikel, insbesondere Carbon Nano Tubes verwendet werden.
7. Vorrichtung zum elektrochemischen Beschichten eines Substrates (15) durch Brush Plating, aufweisend

- einen flüssigkeitsdurchlässigen Überträger (12) für einen Elektrolyt auf ein zu beschichtendes Substrat (15) und
- ein erstes Leitungssystem (21) für das Elektrolyt, welches Auslässe (30) am Überträger (12) aufweist

wobei die Vorrichtung ein zweites Leitungssystem (22) aufweist, welches unabhängig von dem ersten Leitungssystem gespeist werden kann und welches in das erste Leitungssystem (21) oder in den Überträger (12) mündet,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** das zweite Leitungssystem (22) mit einem Generator (28) für Ultraschall im Eingriff steht.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** das erste Leitungssystem (21) und das zweite Leitungssystem (22) in einem Leitungsmodul zusammengefasst sind, welches mit seinen Auslässen (30) mit dem Überträger (12) in Kontakt steht.
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 8,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Einmündungen des zweiten Leitungssystems (22) in das erste Leitungssystem (21) oder in den Überträger (12) mit Dosierventilen (31), insbesondere Piezoventilen versehen sind.

## Claims

1. Process for the electrochemical coating of a substrate (15) by brush plating, in which process an electrolyte, in which particles are dispersed, is applied to the substrate (15) using a carrier (12), wherein a metallic layer (16), in the matrix of which the particles are incorporated, forms on the substrate (15),  
**characterized**  
**in that** the carrier is fed via two fluidically independent supply systems, namely via
  - a first conduit system for the electrolyte, in which the concentration of particles is at least reduced compared to the required concentration, or no particles are present, and
  - a second conduit system for the particles, by means of which particles are added to the electrolyte until the required concentration of particles is achieved therein.
2. Process according to Claim 1,  
**characterized**  
**in that** the required concentration of particles in the electrolyte is at a value above a critical value for stability of the dispersion.

3. Process according to either of the preceding claims, **characterized in that** the particles are supplied in the second conduit system as a dispersion.

5

4. Process according to one of the preceding claims, **characterized in that** the particles are conveyed in the second conduit system as a powder.

10

5. Process according to either of Claims 3 and 4, **characterized in that** agglomeration of the particles is prevented by the action of an energy, in particular ultrasound, in the second conduit system.

15

6. Process according to one of the preceding claims, **characterized in that** the particles used are nanoparticles, in particular carbon nanotubes.

20

7. Device for the electrochemical coating of a substrate (15) by brush plating, comprising

- a carrier (12) through which liquid can pass for applying an electrolyte to a substrate (15) to be coated, and
- a first conduit system (21) for the electrolyte, which has outlets (30) on the carrier (12),

25

wherein the device has a second conduit system (22), which can be fed independently of the first conduit system and issues into the first conduit system (21) or into the carrier (12),

**characterized**

**in that** the second conduit system (22) engages with a generator (28) for ultrasound.

30

8. Device according to Claim 7, **characterized in that** the first conduit system (21) and the second conduit system (22) are combined in a conduit module, which is in contact with the carrier (12) by way of its outlets (30).

40

9. Device according to one of Claims 7 to 8, **characterized in that** the points at which the second conduit system (22) issues into the first conduit system (21) or into the carrier (12) are provided with metering valves (31), in particular piezo valves.

50

## Revendications

1. Procédé de revêtement électrochimique d'un substrat ( 15 ) par brush plating, dans lequel on dépose un électrolyte, dans lequel sont dispersées des par-

55

ticules, sur le substrat ( 15 ) en utilisant un agent ( 12 ) de transfert, une couche ( 16 ) métallique se formant sur le substrat, couche dans la matrice de laquelle les particules sont incorporées,

**caractérisé**

**en ce que** l'agent de transfert est alimenté par deux systèmes d'alimentation indépendants fluidiquement l'un de l'autre, à savoir par

- un premier système de conduite de l'électrolyte, dans lequel la concentration de particules est au moins diminuée par rapport à la concentration exigée ou dans lequel il n'y a pas de particules, et
- un deuxième système de conduite des particules, par lequel des particules sont ajoutées à l'électrolyte jusqu'à ce que la concentration de particules qui y est exigée soit atteinte.

2. Procédé suivant la revendication 1, **caractérisé**

**en ce que** la concentration de particules exigée dans l'électrolyte est à une valeur qui est supérieure à une valeur critique pour une stabilité de la dispersion.

3. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, **caractérisé**

**en ce qu'on** ajoute les particules sous la forme d'une dispersion dans le deuxième système de conduite.

4. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, **caractérisé**

**en ce qu'on** transporte les particules sous la forme d'une poudre dans le deuxième système de conduite.

5. Procédé suivant l'une des revendications 3 ou 4, **caractérisé**

**en ce qu'on** empêche les particules, en faisant agir une énergie, notamment les ultrasons, de s'agglomérer dans le deuxième système de conduite.

6. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, **caractérisé**

**en ce qu'on** utilise comme particules des nanoparticules, notamment des nanotubes de carbone.

7. Dispositif de revêtement électrochimique d'un substrat ( 15 ) par brush plating, comportant

- un agent ( 12 ) perméable au liquide de transfert d'un électrolyte sur un substrat ( 15 ) à revêtir, et
- un premier système ( 21 ) de conduite de l'électrolyte, qui a des sorties ( 30 ) sur l'agent ( 12 )

de transfert,

dans lequel le dispositif a un deuxième système ( 22 ) de conduite, qui peut être alimenté indépendamment du premier système de conduite et qui débouche dans le premier système ( 21 ) de conduite ou dans l'agent ( 12 ) de transfert, **caractérisé en ce que** le deuxième système ( 22 ) de conduite est sous l'emprise d'un générateur ( 28 ) d'ultrasons.

5

10

8. Dispositif suivant la revendication 7, **caractérisé**

**en ce que** le premier système ( 21 ) de conduite et le deuxième système ( 22 ) de conduite sont rassemblés en un module de conduite, qui par ses sorties ( 30 ) est en contact avec l'agent ( 12 ) de transfert.

15

9. Dispositif suivant l'une des revendications 7 à 8, **caractérisé**

**en ce que** les embouchures du deuxième système ( 22 ) de conduite dans le premier système ( 21 ) de conduite ou dans l'agent ( 12 ) de transfert sont pourvues de vannes ( 31 ) de dosage, notamment de vannes piézoélectriques.

20

25

30

35

40

45

50

55

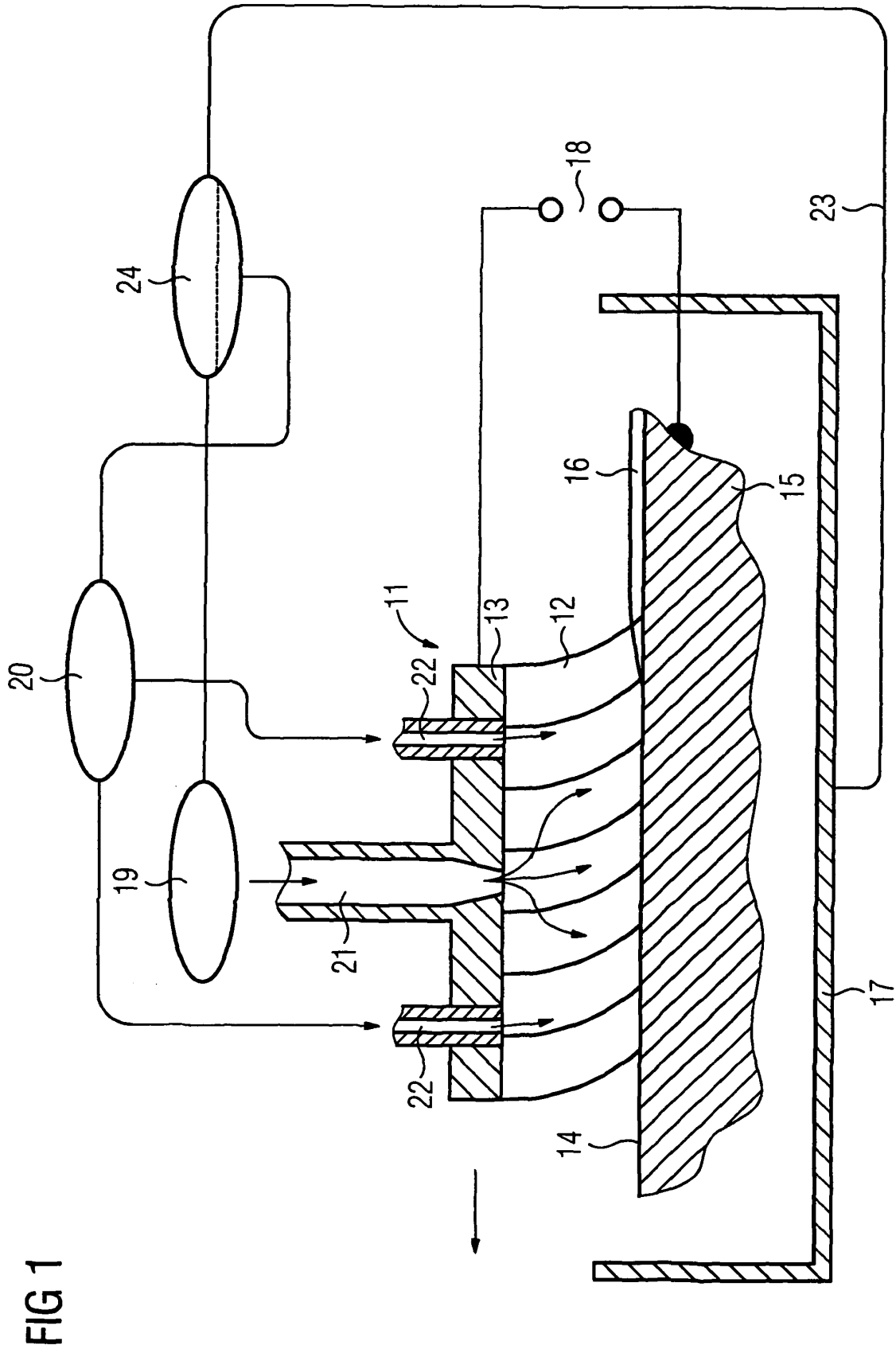


FIG 2

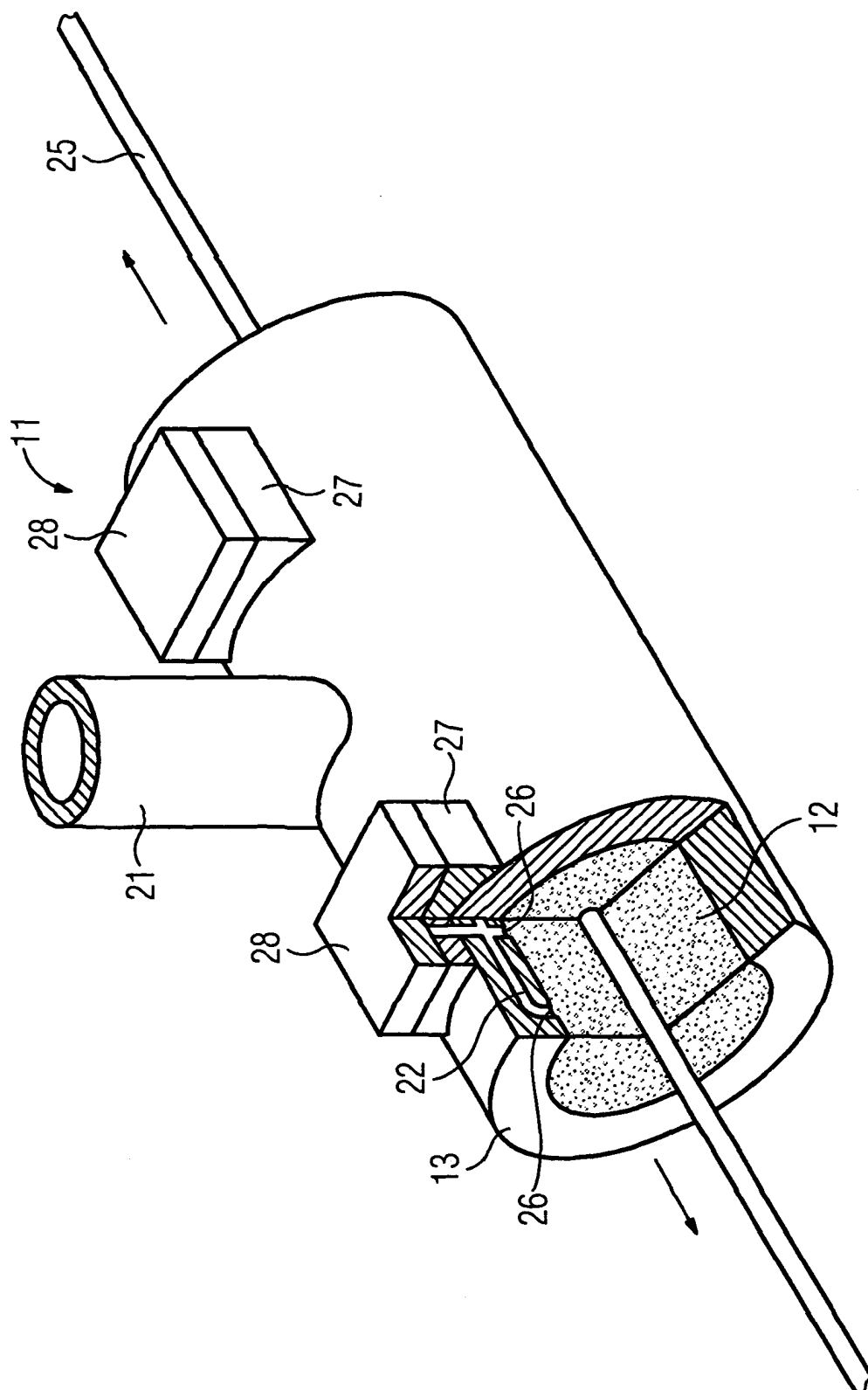
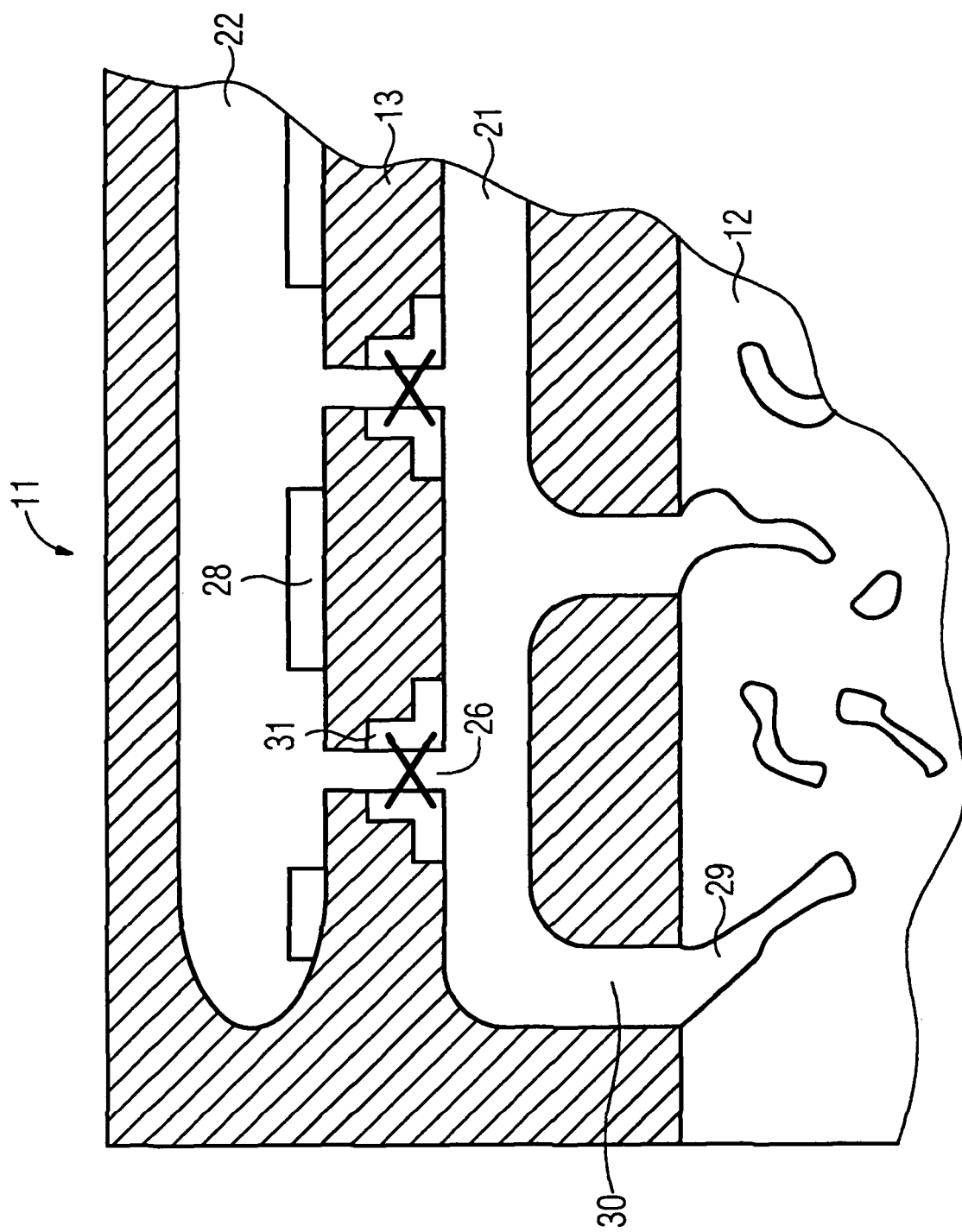


FIG 3



**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 01301897 A [0002] [0014]
- US 20070036978 A1 [0004]
- US 2003234181 A1 [0005]
- DE 102004030523 A1 [0018] [0019]