

NanoCraft Coating GmbH
Engen

**Nanotechnologisches Beschichtungsverfahren
zur Einsparung von Edelmetallen und
Reduzierung cyanidhaltiger Galvanikabwässer**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt
gefördert unter AZ 27225-31 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr. rer.nat. Sabri Akari, Dipl.-Ing. Michael Korte
und Dr.-Ing. Klaus Mager

März 2011

Projektkennblatt

der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

**27225**

Referat

31

Fördersumme

121.713 EUR

Antragstitel Nanotechnologisches Beschichtungsverfahren zur Einsparung von Edelmetallen und Reduzierung cyanidhaltiger Galvanikabwässer

Stichworte Edelmetalle, Einsparung, Nanotechnologie, SAM, natürliche Ressourcen

| Laufzeit | Projektbeginn | Projektende | Projektphase(n) |
|------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| 20 Monate | 01.07.2009 | 28.02.2011 | 2 |

| | |
|------------------|------------|
| Zwischenberichte | 31.07.2010 |
|------------------|------------|

Bewilligungsempfänger

Nanocraft Coating GmbH
Turmstrasse 4
78234 Engen

Tel 07733/948445

Fax 07733/948445

Projektleitung

Dr. Sabri Akari

Bearbeiter

Dr. Sabri Akari

Kooperationspartner

Für Feldversuche stand die Heimerle + Meule GmbH, Pforzheim, zur Verfügung.

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Edelmetalle wie Gold, Silber, Platin, Palladium oder Rhodium sind besonders korrosionsbeständig. Sie werden bevorzugt in der Schmuckindustrie, aber auch in der Elektronik und Elektrotechnik als elektrische Kontaktwerkstoffe, in der chemischen Industrie als Katalysatorbestandteil oder als Korrosionsschutz eingesetzt. Man stellt aus Edelmetallen sowohl optisch-dekorative wie auch funktionelle Beschichtungen her. Im Zuge der Rohstoffverknappung und steigender Preise für Edelmetalle ist der Verbrauch dieser Rohstoffe bzw. ihre applizierte Schichtdicke ein wichtiges umwelttechnisches, aber auch wirtschaftliches Thema. Weitere Umweltrelevanz besteht im galvanischen Auftrag von Edelmetallschichten in cyanidischen Elektrolyten, deren Galvanikabwässer aufwendig zu entgiften sind.

Die Firma NanoCraft beabsichtigte ein nanotechnologisches Verfahren zu entwickeln, mit dem eine signifikante Einsparung von Edelmetallen und Reduzierung cyanidhaltiger Galvanikabwässer gelingen sollte. Indem eine nanotechnische Beschichtung quasi als Schutzschicht auf die Edelmetallschicht aufgebracht wird, sollte die erforderliche Edelmetallschichtdicke um 50-70% reduziert werden können. Die Nutzungseffizienz der Edelmetalle könnte damit erheblich gesteigert werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Für die Edelmetalle Gold und Silber wurden drei Lösungsansätze untersucht: Einmal eine Beschichtungstechnik mittels selbstorganisierender Moleküle (Self Assembling Monolayers SAM) als Monolayer, dann als SAM-Di-Layer und zum dritten eine molekulare Vernetzung von Polymeren auf einer Basis-SAM-Schicht. Die Verfahren wurden im Labormaßstab entwickelt, mit nanotechnologischen Analyseverfahren untersucht und schließlich in Feldtests in einer Lohngalvanik für die Schmuckindustrie bewertet. Hinzu kamen Untersuchungen der neuen Beschichtung in technischen Anwendungen. Als Bewertungskriterien dienten chemische Beständigkeit, Abriebfestigkeit, aber auch Wirtschaftlichkeit und Handhabbarkeit der Beschichtung. Im Projektverlauf hat sich die Entwicklung der Wasserlöslichkeit anstelle der für SAM-Beschichtungen sonst üblichen Lösemittelbasis Ethanol als sehr aufwendig, aber letztendlich als erfolgreich erwiesen.

Ergebnisse und Diskussion

Als wichtiges und ökologisch relevantes Projektergebnis ist eine wasserbasierte, selbst vernetzende SAM-Monolayer entstanden, die sich als Schutzschicht für Edelmetalle bei reduzierter Schichtdicke eignet. Die Schutzwirkung basiert darauf, dass die hydrophile Metalloberfläche umfunktionalisiert wird und ein Switching zu einer hydrophoben Oberfläche mit wasser- und schmutzabweisendem Verhalten stattfindet. Zugleich wird die Oberflächenreibung deutlich vermindert und die Gasdichtigkeit erhöht. Aufgrund der geringen Dicke der SAM-Schicht von nur ca. 5 nm ergibt sich keine optische Beeinträchtigung der beschichteten Oberfläche.

Der Di-Layer Ansatz zeigte im Vergleich zum Monolayer-Ansatz keine relevante Verbesserung. Aufgrund des deutlich höheren Aufwandes zur Schichterzeugung wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt. Auch der Polymeransatz bietet gegenüber der reinen SAM-Schicht keine Vorteile, sondern führt zu Verklebungen von Teilen, ist eher kostenintensiver und eignet sich nicht zum lösemittelfreien Auftrag.

Mit der im Vorhaben entwickelten Beschichtung gelingt eine Reduzierung der Edelmetallschichtdicke für Anwendungen im Schmuckbereich um bis zu 50% bei gleicher oder sogar besserer Beständigkeit. Dies wurde im Vorhaben für die Edelmetalle Gold und Silber nachgewiesen. Für eine andere, technische Anwendung zur Beschichtung von Goldkontakten von Flash-Speicherkarten war sogar in einem Kleintest bei einem Kunden eine Reduzierung der Goldschicht um 80% möglich, wenn die Kontakte mit der neuen Lösung beschichtet wurden. Unter Produktionsbedingungen würde man diese Reduzierung aufgrund von Schwankungen von Produktionsparametern oder Toleranzen nicht ganz ausreizen, sondern eine 20-30%ige Reduzierung anstreben.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Der Hauptzielmarkt für die Vorhabensergebnisse ist die Schmuckindustrie (Edelmetall-beschichteter Schmuck), wobei sich die nanotechnologische Beschichtung auch für die elektrische Kontakttechnik eignet.

Der Pilotanwender, die Firma Heimerle + Meule, ist von der neuen Beschichtung überzeugt und wird sie als Vertriebspartner der Firma NanoCraft in Deutschland seinen Kunden anbieten. Auf den fernöstlichen Boom-Märkten hat sich NanoCraft eine Mitwirkung durch Vertriebspartnerschaften gesichert. Jeweils eine indische und eine chinesische Firma für Galvanikbedarf, die die lokalen Marktmechanismen genau kennen, vermarkten die neuen Produkte, auch für den Bereich der elektrischen Kontakttechnik. Nano-Craft wird mit diesen Vertriebspartnern Marketingaktivitäten durchführen und auf Messen ausstellen.

Zur Erfüllung einer Auflage des Zuwendungsbescheides hat Herr Dr. Akari von der NanoCraft Coating GmbH Projektergebnisse auf der indischen Galvanikmesse Indian Surface Finishing ISF in Form eines Plenarvortrages präsentiert. Weitere Präsentationen national und international sind geplant.

Fazit

Die Entwicklungsarbeiten hatten das Ziel, durch eine nanotechnische Beschichtung als Schutzschicht auf Edelmetallschichten die erforderliche Edelmetallschichtdicke um 50-70% zu reduzieren. Dieses Ziel wurde in Form einer SAM-Beschichtung mit kurzkettingen Molekülen und spezieller Ankergruppe für Edelmetall-Oberflächen, die mit zusätzlichen SAM-Molekülen mit anderen Ankergruppen für oxidische Grundmaterialien vermischt wird, erreicht. Die neue Beschichtung ist unbedenklich für die Umwelt, da sie wasserlöslich und inert ist. Mit Kosten von nur ca. 20% des eingesparten Edelmetalls ist die neue Beschichtung wirtschaftlich sehr interessant.

Aus dem Projekt könnte möglicherweise ein Anschlussvorhaben resultieren, indem zur Reduzierung von Edelmetallschichten in technischen Anwendungen eine Nanoschicht mit hoher Leitfähigkeit für Kontakte zur Übertragung niedriger Ströme und Spannungen entwickelt wird.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| Verzeichnis der Bilder, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen | 2 |
| Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen | 4 |
| 1 Zusammenfassung | 6 |
| 2 Einleitung | 7 |
| 3 Hauptteil | 12 |
| 3.1 Darstellung der Arbeitsschritte sowie der angewandten Methoden | 12 |
| 3.1.1 Lösungsansatz 1: SAM-Monolayer | 12 |
| 3.1.2 Lösungsansatz 2: SAM-Di-Layer..... | 16 |
| 3.1.3 Lösungsansatz 3: Molekulare Vernetzung von Polymeren..... | 17 |
| 3.1.4 Entwicklung der Wasserlöslichkeit der SAM-Beschichtung..... | 18 |
| 3.2 Darstellung der erzielten Ergebnisse | 26 |
| 3.2.1 Belastungsversuche an vergoldeten Proben..... | 26 |
| 3.2.2 Ergebnisse zur Reduzierung der Edelmetallschichtdicke..... | 27 |
| 3.2.3 Ergebnisse weiterer Belastungsversuche | 29 |
| 3.2.4 Versuche zur Beschichtung von Kontakten..... | 32 |
| 3.2.5 Reibungskraftuntersuchungen an beschichteten Oberflächen | 35 |
| 3.3 Diskussion der Ergebnisse | 36 |
| 3.4 Ausführliche ökologische, technologische und ökonomische Bewertung ... | 39 |
| 3.4.1 Ökologische Bewertung | 39 |
| 3.4.2 Technologische Bewertung | 39 |
| 3.4.3 Ökonomische Bewertung | 40 |
| 3.5 Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse..... | 41 |
| 4 Fazit | 42 |
| Literaturverzeichnis..... | 43 |
| Anhang | 43 |

Verzeichnis der Bilder, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 1: SAM-Monolayer aus kurzen CH ₃ -Ketten mit funktionalen molekularen Gruppen zur gezielten Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften als 1.Lösungsansatz (gelb: Ankergruppen auf Edelmetall-Substrat, rot: Funktionalgruppen)..... | 14 |
| Abbildung 2: Verifizierung des Bindungsverhaltens verschiedener Ankergruppen auf unterschiedlichen Substraten durch Kontaktwinkelmikroskopie | 14 |
| Abbildung 3: Untersuchung der SAM-Adsorption und Verteilung der Moleküle auf Au. Im linken Bild sind einzelne Au-Cluster zu sehen. Im Zoom (rechts) ist eine vernetzende Struktur der SAM-Moleküle zu erkennen. Die Messungen zeigen eine völlige vernetzende Belegung des Goldes; molekulare Fehlstellen sind nicht erkennbar. | 15 |
| Abbildung 4: Mechanische Belastungsversuche an einer C12 beschichteten AFM-Messsonde (goldbedampft) zur Prüfung der Abriebfestigkeit der Beschichtung .. | 16 |
| Abbildung 5: Ermittlung von thermisch-zeitlichen Grenzwerten für die SAM-Beschichtungen C12 und C18 mit verschiedenen Kettenlängen..... | 17 |
| Abbildung 6: Funktionale molekulare Gruppen zur gezielten Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften als zweiter Lösungsansatz in Form einer Di-Layer (gelb: Ankergruppen auf Edelmetall-Substrat, blau: hydrophile Funktionalgruppen, grün: hydrophobe Funktionalgruppen) | 18 |
| Abbildung 7: Polymere, die sich auf einer SAM-Schicht vernetzen, als zweiter Lösungsansatz (gelb: Ankergruppen auf Edelmetall, blau: COOH-Gruppen, grau: hydrophobe Polymerschicht) | 19 |
| Abbildung 8: Mögliche molekulare Lösungsvermittlung nach dem Cyclodextrinprinzip | 20 |
| Abbildung 9: Molekulare SAM-Ausrichtung auf der Oberfläche von Edelmetallen | 20 |
| Abbildung 10: Belastbarkeitszeiten von SAM-Beschichtungen, die mittels verschiedener Brij-Varianten auf Silberproben aufgebracht wurden. Gemessen wurden die Zeiten bis zu den ersten Anlaufzeichen bzw. bis zum großflächigen Anlaufen der Proben in Ammoniumsulfid. | 21 |
| Abbildung 11: Belastbarkeitszeiten von SAM-Beschichtungen, die mittels verschiedener Emulgator-Varianten auf Silberproben aufgebracht wurden. Gemessen wurden die Zeiten bis zu den ersten Anlaufzeichen bzw. bis zum großflächigen Anlaufen. (E = Referenzsystem auf Ethanolbasis, W = Wasserbasis mit Wirkstoffkonzentration, T = Emulgatorkonzentration)..... | 22 |
| Abbildung 12: Ermittlung der notwendigen Wirkstoffkonzentrationen durch Vergleich der erreichbaren Belastungszeiten | 23 |
| Abbildung 13: Ermittlung der notwendigen Emulgatorkonzentrationen durch Vergleich der erreichbaren Belastungszeiten | 23 |
| Abbildung 14: Belastbarkeitszeiten verschiedener Lösungszusammensetzungen (E = Referenzsystem auf Ethanolbasis, W = Wasserbasis mit Wirkstoffkonzentration, T = Emulgatorkonzentration) | 24 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 15: Vergleich der bevorzugten Lösung gegenüber unbeschichteten Proben (links) und einer ethanolisch beschichteten Referenz (zweite von links) im Langzeittest nach bis zu drei Monaten | 24 |
| Abbildung 16: Belastbarkeitszeiten von SAM-Beschichtungen bei unterschiedlichen Parametern der galvanischen Entfettung. Je weniger aggressiv die Entfettung durchgeführt wurde (geringere Voltzahlen), desto widerstandsfähiger war die Beschichtung..... | 25 |
| Abbildung 17: Belastbarkeitszeiten von SAM-Beschichtungen, die in der sehr kurzen Beschichtungszeit von 3 s aufgebracht wurden. | 26 |
| Abbildung 18: Belastbarkeitszeiten von SAM-Beschichtungen, deren Auftrag bei verschiedenen Temperaturen erfolgte..... | 26 |
| Abbildung 19: Belastungsversuche vergoldeter und beschichteter Proben durch fünfmonatige Lagerung in H ₂ S Atmosphäre (links: ohne Beschichtung, rechts: Ag Probe beschichtet mit C16/P18-Emulgator) | 28 |
| Abbildung 20: Belastungsversuche vergoldeter Kupfer- und Nickelproben (unbeschichtet und beschichtet mit C16/P18-Emulgator). Die vergoldete Kupferprobe (links) wurde über 120 Stunden einem H ₂ S Gastest unterzogen, die vergoldete Nickelprobe (rechts) einem dreistündigen HNO ₃ -Test. | 28 |
| Abbildung 21: Belastbarkeitszeiten eines Ag/Au-Systems, bestehend aus einer Gold-Layer auf Silberschicht, bis zum Angriff des Silbers durch Ammoniumsulfid. Je länger die Zeit bis zum Auftauchen der ersten Flecken, desto besser die Beschichtung. (Die angegebenen Beschichtungszeiten repräsentieren die Schichtdicke, d.h. eine von 120 s auf 48 s verminderte Abscheidedauer entspricht einer Reduzierung der Schichtdicke um 60%.) | 29 |
| Abbildung 22. Zweidimensionale Vernetzung der neuen Beschichtung | 30 |
| Abbildung 23: Mechanischer Belastungstest von Proben durch Sandstrahlen..... | 31 |
| Abbildung 24: Schematische Darstellung der Sandstrahlapparatur zur Erzeugung einer definierten mechanischen Belastung..... | 31 |
| Abbildung 25: Mechanisch belastete Nanoschichten auf dem Referenzsystem Silber, nach H ₂ S Belastung | 32 |
| Abbildung 26: Oberflächen goldbeschichteter Proben nach mechanischer Belastung unter dem Lichtmikroskop (links oben: ohne Beschichtung, rechts und darunter: mit Nanobeschichtung verschiedener Dicke). Die auf den Proben zu erkennenden vertikalen Strukturen sind Eigenstrukturen der Proben..... | 33 |
| Abbildung 27: Mechanische Belastungsversuche an Flash-Speicherkarten mit Goldkontakten (oben: Proben mit Nano-Beschichtung, unten: konventionelle Probe. In beiden Fällen war die Goldschichtdicke reduziert worden). Dieser Test wurde nur von den nanobeschichteten Proben bestanden (rechts oben)..... | 34 |
| Abbildung 28: Mechanische Belastungsversuche an Flash Speicherkarten mit Goldkontakten (oben: Proben mit Nano-Beschichtung, bei denen die Goldschicht von 0,7 µm auf 0,15 µm reduziert worden war; unten: konventionelle Probe). Auch die nanobeschichtete Probe mit der stark reduzierten Goldschicht hat den Test bestanden (rechts oben). Allerdings zeigen beide Proben Belastungsspuren (rechts). | 35 |
| Abbildung 29: Reibungskraftuntersuchungen beschichteter und unbeschichteter Proben, durchgeführt von der Robert Bosch GmbH..... | 36 |
| Abbildung 30: Beschichtungskonzeption zum Auftrag der entwickelten Nanoschicht | 41 |

Tabelle 1: Ermittelte Prozessparameter für die neu entwickelte SAM-Beschichtung.38

Tabelle 2: Zusammenfassung der wasserbasierten Monolayer-Entwicklung39

Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

| | |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| AFM | Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie) |
| APS | Aminosilane |
| Au | Gold |
| CFM | Chemical Force Microscopy (chemisch selektive Rasterkraftmikroskopie) |
| -CH ₃ | Methylgruppe |
| -COOH | Carboxylgruppe |
| CSB | Chemischer Sauerstoffbedarf |
| C12...C20 | Kurzbezeichnungen für SAM-Moleküle mit verschiedenen CH ₃ -Kettenlängen |
| d | Tag |
| DBU | Deutsche Bundesstiftung Umwelt |
| DIN | Deutsche Industrie Norm |
| EN | Europäische Norm |
| FuE | Forschung und Entwicklung |
| g | Erdbeschleunigung in [m/s ²] |
| h | Stunde |
| HNO ₃ | Salpetersäure |
| H ₂ S | Schwefelwasserstoff |
| LED | Light Emitting Diodes |
| µm | Mikrometer (10 ⁻⁶ Meter) |
| NH ₂ | Aminogruppe |
| nm | Nanometer (10 ⁻⁹ Meter) |

| | |
|---------------------------------|----------------------------|
| -OH | Hydroxidgruppe |
| -PO ₃ H ₂ | Phosphonsäuregruppe |
| SAM | Self Assembling Monolayers |
| s | Sekunde |
| -SH | Thiolgruppe |
| UDS | Ultra-dünne Schicht |

1 Zusammenfassung

Edelmetalle wie Gold, Silber, Platin, Palladium oder Rhodium sind besonders korrosionsbeständig. Sie werden bevorzugt in der Schmuckindustrie, aber auch in der Elektronik und Elektrotechnik als elektrische Kontaktwerkstoffe, in der chemischen Industrie als Katalysatorbestandteil oder als Korrosionsschutz eingesetzt. Man stellt aus Edelmetallen sowohl optisch-dekorative wie auch funktionelle Beschichtungen her, wobei etwa im Schmuckbereich Schichtdicken von 2-5 μm gebräuchlich sind. Im Zuge der Rohstoffverknappung und steigender Preise für Edelmetalle ist der Verbrauch dieser Rohstoffe bzw. ihre applizierte Schichtdicke ein wichtiges umwelttechnisches, aber auch wirtschaftliches Thema. Weitere Umweltrelevanz besteht im galvanischen Auftrag von Edelmetallschichten in cyanidischen Elektrolyten.

Die Firma NanoCraft beabsichtigte ein nanotechnologisches Verfahren zu entwickeln, mit dem eine signifikante Einsparung von Edelmetallen und Reduzierung cyanidhaltiger Galvanikabwässer gelingen sollte. Indem eine nanotechnische Beschichtung quasi als Schutzschicht auf die Edelmetallschicht aufgebracht wird, sollte die erforderliche Edelmetallschichtdicke um 50-70% reduziert werden können. Die Nutzungseffizienz der Edelmetalle sollte damit erheblich gesteigert werden.

Für die Edelmetalle Gold und Platin sollten drei Lösungsansätze untersucht werden: Zum einen die Beschichtungstechnik mittels selbstorganisierender Moleküle (Self Assembling Monolayers SAM), einmal als Mono- und einmal als Di-Layer, und zum anderen eine molekulare Vernetzung von Polymeren auf einer Basis-SAM-Schicht. Die Verfahren wurden im Labormaßstab entwickelt, mit nanotechnologischen Analyseverfahren untersucht (Phase 1) und in Feldtests in einer Lohngalvanik für die Schmuckindustrie bewertet (Phase 2).

Im Vorhaben wurde eine Beschichtung als **vernetzende SAM-Monolayer entwickelt, mit der eine Reduzierung der Edelmetallschichtdicke für Anwendungen im Schmuckbereich um bis zu 50% bei gleicher oder sogar besserer Beständigkeit gelingt**. Dies wurde im Vorhaben für die Edelmetalle Gold und Silber nachgewiesen. Für eine andere, technische Anwendung zur Beschichtung von Goldkontakten von Flash-Speicherkarten war sogar eine Reduzierung der Goldschicht um 80% möglich, wenn die Kontakte mit der neuen Lösung beschichtet wurden. Aufgrund der geringen Dicke der SAM-Schicht von nur 1,5 bis 2,6 nm ergibt sich keine optische Beeinträchtigung der beschichteten Oberfläche.

Damit wurde das Projekt erfolgreich abgeschlossen. Die Verbreitung der Projektergebnisse hat durch einen Vortrag auf der indischen Galvanikmesse Indian Surface Finishing ISF und durch Bildung von Vertriebspartnerschaften mit der Heimerle – Meule GmbH sowie mit fernöstlichen Partnern bereits begonnen, wobei noch Tests bei potenziellen Kunden anstehen.

Das Entwicklungsvorhaben wurde durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt unter dem Aktenzeichen 27225-31 gefördert.

2 Einleitung

Die Umweltrelevanz bei der Einsparung von Edelmetallen ist durch ihre begrenzte Verfügbarkeit und ihre hohe Bedeutung für die Industrie gegeben. Beispielsweise war Gold neben seiner Funktion als Zahlungsmittel schon in der Antike ein wichtiger Grundwerkstoff für die handwerkliche Kunst. Auch heute noch wird ein Großteil der Edelmetalle in der Schmuckindustrie eingesetzt. Hinzugekommen sind industrielle Anwendungen in der Elektronik und Elektrotechnik oder im Fall der Platingruppenmetalle in der chemischen Industrie und in der Katalysatortechnik.

Gold wird von den meisten starken Säuren, Laugen und Salzlösungen nicht angegriffen. Neben seiner Anwendung für dekorative Zwecke hat das galvanische Vergolden aufgrund der hervorragenden Anlauf- und Korrosionsbeständigkeit, der guten elektrischen Leitfähigkeit, dem niedrigen Kontaktwiderstand und der guten Lötbarkeit in der Elektrotechnik und Elektronik weite Verbreitung gefunden. Etwa 3/4 des gewonnenen Goldes gehen in die Schmuckindustrie. Für Goldbeschichtungen in der Elektronik werden jährlich etwa 250 t eingesetzt, um die Funktion von elektrischen Systemen wie Airbags und Computern dauerhaft zu gewährleisten. Weitere Einsatzgebiete sind die Dental- und die Katalysatortechnik [1].

Die Versilberung gehört zu den ältesten bekannten Verfahren der Galvanotechnik. Das erste entsprechende Patent kommt aus England aus dem Jahr 1838. Heute werden Tafelgeräte aus unedlem Material hergestellt und anschließend versilbert. In der Elektroindustrie haben sich Silberschichten wegen ihrer guten elektrischen Eigenschaften bewährt (Kontakte, Drähte, Hohlleiter). Eine Rhodinierung der Oberfläche kann erfolgen, um das Anlaufen von Silber zu verhindern. Eine typische Schichtdicke beträgt 2-3 μm . Die Haltbarkeit ist begrenzt.

Die Nachfrage nach Platin überstieg in den vergangenen Jahren regelmäßig die Angebotsseite. Verantwortlich hierfür ist die Kfz-Industrie, deren wachsender Bedarf ca. 60 Prozent der gesamten Nachfrage beträgt. Ebenfalls attraktiv ist die Verwendung von Platin in der Schmuckindustrie, besonders in Asien. Bei elektrischen bzw. elektronischen Anwendungen dient Platin/Kobalt als magnetische Speicherschicht für Datenfestplatten. Ein weiterer Bedarf besteht in der Glasindustrie, speziell für die Herstellung von LCD- und Plasmabildschirmen und Platinnetzen für die Düngemittelherstellung und für Chemiekatalysatoren [2].

In letzter Zeit ist es zu enormen Preissteigerungen der Rohstoffe gekommen: Die Preise für Gold und Silber haben sich in den letzten fünf Jahren ungefähr verdoppelt. Ein Gramm Rhodium kostet etwa 200 EUR und reicht für die Beschichtung der Fläche eines Quadratmeters. Palladium galt lange Zeit wegen seines günstigen Preises als Ersatz für Gold, doch ist seine Verwendung in den letzten Jahren wegen des inzwischen gestiegenen Preises zurückgegangen.

Edelmetalle sollten nicht nur wegen ihrer knappen Verfügbarkeit äußerst effektiv eingesetzt werden, sondern auch wegen ihrer in manchen Fällen sehr umweltbelastenden Gewinnung. Als Beispiel kann das grenzüberschreitende

Bergbauprojekt Pascua Lama des kanadischen Konzerns Barrick Gold angeführt werden [3]. Es soll in den chilenisch-argentinischen Anden verwirklicht werden, um Gold, Silber, Kupfer und andere Edelmetalle abzubauen, die sich zum Teil unter drei Jahrtausende alten Gletschern befinden. Umweltrisiken bestehen in der Vergiftung des Grundwassers durch die in der Bergbauaktivität verwendeten Giftstoffe, wie z.B. Zyanid zur Auslaugung des Gesteins, im hohen Wasserverbrauch (300 l/s), den der Bergbau in dieser Trockenregion mit sich bringen würde, und im damit verbundenen Zusammenbruch des Wasserkreislaufes, der von den Gletschern ernährt wird.

Aber auch der Auftrag von Edelmetallen ist umweltbelastend. In den meisten galvanischen Bädern werden Cyanid bzw. cyanidhaltige Verbindungen benützt. Nur so kann das Metall gelöst und in Funktion gebracht werden. Bei Gold ist beispielsweise der Cyanokomplex Grundlage der meisten Goldelektrolyte. Er wird in Form von Kaliumdicyanoaurat den Elektrolyten zugesetzt, das mit ca. 68% Gold ein handelsübliches Produkt ist. Silber lässt sich in zusammenhängender und gleichmäßiger Form nur aus Elektrolyten mit hoher kathodischer Polarisierung abscheiden, wobei sich in der Praxis nur cyanidhaltige Komplexe durchsetzen konnten [1].

Ein Problem bei der Behandlung galvanischer Abwässer und Abfälle ist die Beseitigung von Cyaniden, die für ihre hohe Giftigkeit im menschlichen und tierischen Organismus bekannt sind. Im Abwasser wirken sie auch direkt als Giftstoffe, da sie mit Schwermetallen z.T. recht stabile wasserlösliche Komplexe bilden, die ein Ausfällen und Abtrennen der Metalle aus dem Abwasser verhindern. Dadurch können toxische Metallverbindungen in biologische Kläranlagen gelangen und deren Funktion beeinträchtigen, ins Oberflächenwasser ausgeschleppt werden und u.U. im Laufe der Zeit auch ins Grundwasser gelangen.

In vielen Fällen wird daher versucht, Produktionsverfahren auf cyanidfreie Methoden umzustellen. Dennoch kann in edelmetallverarbeitenden Betrieben nicht auf den Einsatz von Cyanid verzichtet werden, so dass immer noch hochbelastetes Abwasser anfällt. Wegen der hohen Bakterientoxizität ist eine biologische Behandlung mit den in Kläranlagen üblichen Mikroorganismen ohne vorherige aufwendige Reduzierung (Entgiftung) des Cyanidgehaltes nicht möglich.

Des Weiteren ist die Herstellung von Edelmetallelektrolyten umweltbelastend. Oft müssen giftige Additive, z.B. zur positiven Beeinflussung der Schichteigenschaften, zugesetzt werden. Auch schlägt der hohe Energieaufwand zu Buche. Technisch anspruchsvoll ist z.B. die Herstellung von Rhodium(III)sulfat, welches die Basis für die meisten Rhodium-Elektrolyte darstellt. An die Reinheit der Elektrolyte werden hohe Anforderungen gestellt. Denn die Beschichtungsverfahren reagieren sehr empfindlich auf Verunreinigungen. Nebenprodukte aus den Reaktionen müssen wieder aufwendig abgetrennt werden.

Da es bisher gemäß dem Stand der Technik keine Möglichkeiten gibt, die Schichtdicke von Edelmetallen zu reduzieren, ohne die Korrosionsbeständigkeit von Schmuckstücken oder anderen Bauteilen zu gefährden, sollten mit dem vorliegenden Projekt neue Wege beschritten werden. Die Nanotechnologie bietet Lösungsansätze,

um die Situation bei der galvanischen Edelmetallbeschichtung ökologisch zu verbessern und ökonomisch zu entschärfen. Von der NanoCraft Coating GmbH sollte ein nanotechnologisches Beschichtungsverfahren entwickelt werden, um Edelmetalle durch verminderte Schichtdicken einzusparen und cyanidhaltige Galvanikabwässer zu reduzieren.

Das Vorhabensziel war eine einfache und kostengünstige Lösung zur Einsparung von Edelmetallen durch eine nanotechnologische Schutzschicht des Edelmetallüberzuges, während es bisher gemäß dem Stand der Technik keine nanotechnologischen Verfahren zur Einsparung von Edelmetallen gibt. Ziel war eine Absenkung der Edelmetallschichtdicke um 50-70%. Während Galvaniken in der Schmuckindustrie Edelmetallschichten von mindestens 200 nm Dicke auftragen, sollte das neue Verfahren von NanoCraft Schichtdicken von nur noch 60-100 nm ermöglichen. Die Oberflächeneigenschaften, wie Glanz, Farbgebung und insbesondere die Beständigkeit, sollten dabei erhalten bleiben. Die Lebensdauer sollte durch die Beschichtung eher noch verlängert werden. Bei gleicher Qualität des Edelmetallüberzuges sollte also nur ein Drittel des Materials verbraucht werden, was eine enorme Material- und Kosteneinsparung bedeuten würde.

Auch der Verbrauch der in der Galvanik zum Edelmetallauftrag verwendeten Bäder, die cyanhaltige Verbindungen enthalten und teilweise sehr toxisch sind, sollte durch das Vorhaben auf weniger als die Hälfte gesenkt werden. Denn aufgrund der geringeren Edelmetall-Schichtdicke könnte die Standzeit der Bäder auf das Zwei- bis Dreifache gesteigert werden.

Das Ziel für die Wirtschaftlichkeit des neuen Verfahrens bestand darin, dass die nanotechnologische Beschichtung nur etwa 10-30% der eingesparten Edelmetallschicht kosten sollte.

Für die nanotechnologische Beschichtung, die im Vorhaben für die Edelmetalle Gold und Platin entwickelt werden sollte, bestanden neben der Edelmetalleinsparung die folgenden technischen Ziele:

- Abriebfestigkeit der Beschichtung, die als Schutzschicht galvanisch aufgetragener Edelmetallschichten fungieren sollte
- Die Optik der Edelmetallschicht sollte durch die Schutzschicht nicht verändert werden.
- Gleiche oder bessere Haptik hinsichtlich der Griffigkeit. Durch hydrophobe Oberflächeneigenschaften sollte beschichteter Schmuck weniger an der Haut kleben bleiben und weniger verschmutzungsgefährdet sein.
- Die Beschichtung sollte auf Wasserbasis entwickelt werden, damit sie in der Praxis leichter zu handhaben ist (keine Emissionen oder Explosionsgefahr wie bei lösemittelhaltigen Verbindungen).

Für die Entwicklungsaufgaben wurde gemäß der Antragstellung der folgende Arbeitsplan vorgesehen:

| Nr. | Arbeitsschritte |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 100 | 1.Phase: Labormaßstab |
| 110 | 1.Lösungsansatz: Beschichtungstechnik mittels SAM |
| 111 | Erforschung von Ankergruppen für Gold- und Platinoberflächen |
| 112 | Entwicklung SAM-Beschichtung als Einzelschicht oder Multilayer |
| 113 | Entwicklung der Wasserlöslichkeit der SAM-Beschichtung |
| 114 | Nanotechnologische Analyse SAM-beschichteter Proben |
| 115 | Reduzierung der Dicke der Edelmetallschicht |
| 116 | Bewertung der Abriebfestigkeit der SAM |
| 117 | Nanotechnologische Analyse SAM-beschichteter Proben mit stufenförmigem Edelmetallauftrag |
| 120 | 2.Lösungsansatz: Polymere, die sich auf Basis einer SAM-Schicht molekular vernetzen |
| 121 | Entwicklung SAM-Beschichtung zur Anbindung von Polymerschichten |
| 122 | Ermittlung geeigneter Polymere, die sich auf der SAM-Schicht molekular vernetzen |
| 123 | Entwicklung der Wasserlöslichkeit der Polymer-SAM-Beschichtung |
| 124 | Nanotechnologische Analyse Polymer-beschichteter Proben |
| 125 | Reduzierung der Dicke der Edelmetallschicht |
| 126 | Bewertung der Abriebfestigkeit der Polymer-beschichteten Proben |
| 127 | Nanotechnologische Analyse Polymer-beschichteter Proben mit stufenförmigem Edelmetallauftrag |
| Meilenstein: Prototypen aussichtsreicher Beschichtungen für Feldtests vorhanden | |
| 200 | 2.Phase: Entwicklung Auftragstechnik und Feldtest |
| 210 | Entwicklung der Auftragstechnik auf Wasserbasis |
| 211 | Erstellung einer größeren Versuchsmenge der aussichtsreichsten Beschichtung auf Wasserbasis |
| 212 | Entwicklung der Auftragstechnik als Tauchbad |
| 220 | Feldtests bei Pilotanwender Heimerle + Meule |
| 221 | Anfertigung von Musterteilen mit der neuen Beschichtung als Feldtest |
| 222 | Test und Bewertung der Beschichtung der Kleinserie |
| 223 | Test der biologischen Verträglichkeit, Untersuchung von Qualitätsstandards im Schmuckbereich |
| 230 | Vorhabensabschluss |
| 231 | Verbreitung der Vorhabensergebnisse (Messen, Publikationen, Direktmailing) |
| 232 | Vorhabensabschluss, Zusammenstellung der Entwicklungsunterlagen, Abschlussbericht |

Anstelle von externen Abriebtests mit Nusschalen in den Arbeitsschritten 116 und 126 durchzuführen, wurde ein eigener Stand zum Sandstrahlen von Proben als Abriebtest aufgebaut. Daher sind im Vorhaben weniger Kosten für Fremdaufträge, dafür mehr eigene Personalkosten angefallen.

Die Entwicklungsarbeiten folgten im Wesentlichen dieser Arbeitsplanung. Nachdem die erste Phase erfolgreich abgeschlossen und in einem ausführlichen Zwischenbericht dargelegt worden war, konnte die zweite Phase mit Feldtests bei Pilotanwendern gestartet werden. Die Ergebnisse beider Phasen werden im Folgenden geschildert.

3 Hauptteil

3.1 Darstellung der einzelnen Arbeitsschritte sowie der angewandten Methoden

Der Lösungsweg bestand in einer Umfunktionalisierung der Edelmetalloberfläche mit einer molekularen Schicht, um die Dichtigkeit und Korrosionsbeständigkeit der (verdünnten) Edelmetallschicht zu erhöhen, ohne dass andere funktionelle oder optische Eigenschaften verändert werden. Zur Erreichung der Projektziele gab es drei Lösungsansätze, die im Vorhaben entwickelt und untersucht wurden.

Im Vorhaben erfolgte eine Konzentration auf die beiden Edelmetalle Gold und Silber, die auch für den Pilotanwender, die Heimerle + Meule GmbH, von großem Interesse sind. Die Ergebnisse können später modellhaft auf andere Edelmetalle übertragen werden.

3.1.1 Lösungsansatz 1: SAM-Monolayer

Ein Lösungsansatz bestand in einer Beschichtungstechnik mittels selbstorganisierender Moleküle (Self Assembling Monolayers SAM) in Schichtdicken von nur ca. 1,5 bis 2,6 nm, die durch Adsorption aus der flüssigen Phase relativ einfach auf die Edelmetalloberfläche aufgebracht werden können und kovalent haften. Eine geordnete, einlagige Schicht stellt die dünnste denkbare, aus organischen Molekülen gebildete Schicht dar.

3.1.1.1 Erforschung geeigneter Ankergruppen

Im Vorhaben wurden funktionelle molekulare Gruppen gemäß der in Abbildung 1 gezeigten Konstellation als Einzelschicht entwickelt. Zur Anhaftung auf dem Edelmetall bedarf es spezieller Ankergruppen. Durch eine Funktionalisierung mit geeigneten Endgruppen können hydrophobe Oberflächeneigenschaften erreicht werden.

Die chemische Ankopplung verschiedener chemisch reaktiver Ankergruppen wurde mittels hydrophober Indikatoren an hydrophilen Metalloberflächen getestet. Das hydrophil/hydrophobe Switching der Oberfläche kennzeichnet die chemische Ankopplung. Die Hydrophobie wurde mit Kontaktwinkelmessungen verifiziert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 gezeigt. Beispielsweise wurden bei Thiolen und Phosphonsäuren Kontaktwinkel über 90° erreicht. Es wurden Moleküle als Ankergruppe auf Goldbeschichtungen gewählt, die sehr gut auf Edelmetalloberflächen haften und bei Raumtemperatur selbstadsorbierende Monolagen ausbilden.

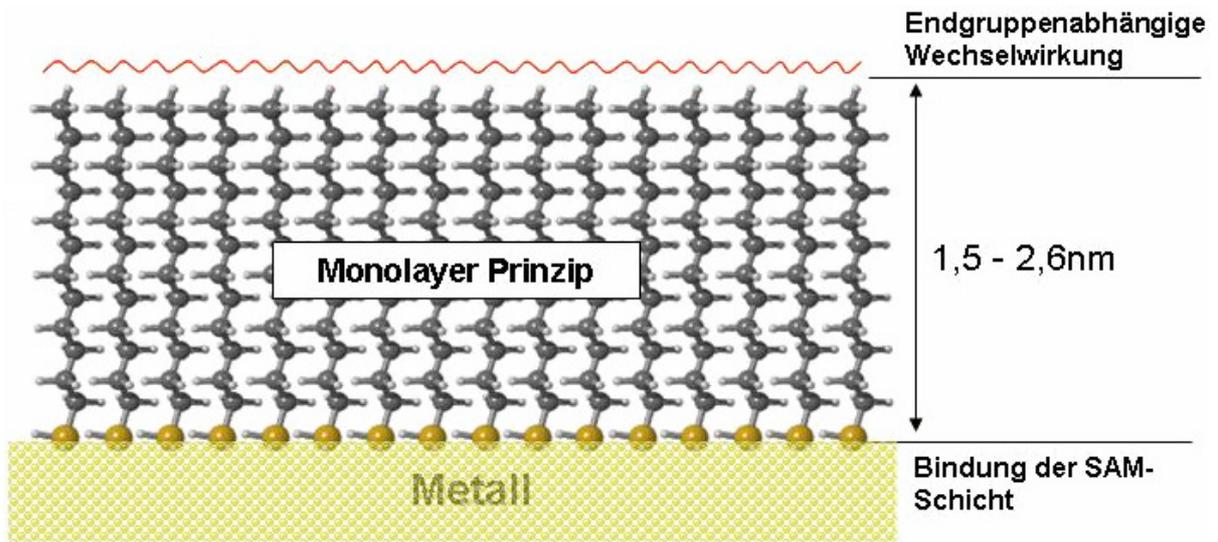


Abbildung 1: SAM-Monolayer aus kurzen CH_3 -Ketten mit funktionalen molekularen Gruppen zur gezielten Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften als 1. Lösungsansatz (gelb: Ankergruppen auf Edelmetall-Substrat, rot: Funktionalgruppen)

| Ankergruppe | Bindungsverhalten | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|-------------------|------|------|-----|----|----|-----|-----|----|----|----|----|
| $-\text{PO}_3\text{H}_2$ | | | | | | | | | | | X | X |
| $-\text{SH}$ | X+++ | X+++ | X+++ | X++ | X+ | X+ | X++ | X++ | X+ | X+ | X+ | X+ |
| Element | Pb | Au | Pt | Ir | W | Sn | Cd | Ag | Pd | Rh | Ru | |

„Edelmetall“-ähnliche bzw. oxidschwache Metalle

| Ankergruppe | Bindungsverhalten | | | | | | |
|------------------------------|-------------------|--------|--------|----------------|-------------------------|----------------|--|
| $-\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ | | | | X | X | | |
| $-\text{SiCl}$ | | | | X++ | X | | |
| $-\text{PO}_3\text{H}_2$ | X | X | X | | X | X | |
| $-\text{SH}$ | X | X | | | | | |
| Element | Cu/CuO | Ni/NiO | Fe/FeO | SiO_2 | Al_2O_3 | TiO_2 | |

„unedle“ bzw. oxidstarke Elemente

- Spontane Ankopplung, nach einfacher Reinigung
- Erfolgreiche Ankopplung nach galvanischer Entfettung
- Erfolgreiche Ankopplung bei starker Temperaturerhöhung

Abbildung 2: Verifizierung des Bindungsverhaltens verschiedener Ankergruppen auf unterschiedlichen Substraten durch Kontaktwinkelmikroskopie

Da bei Goldbeschichtungen von unedleren Metallen, wie z.B. Kupfer, dieses Grundmetall im Fall von Rissen oder Poren in der Goldschicht trotzdem korrodiert, muss das Grundmetall durch spezifische Moleküle beschichtet werden. Daher wurden zusätzliche SAM-Moleküle hinzu gemischt. In dieser Mischung docken nun Moleküle mit speziellen Ankergruppen an die Edelmetallmoleküle und andere mit abweichenden Ankergruppen an mehr oxidische Materialien, wie Nickel oder Kupfer, an, so dass eine geschlossene Beschichtung entsteht, die auch das Grundmetall schützt. In beiden Fällen wird die SAM-Schicht mit einer hydrophoben CH_3 -Schicht abgeschlossen, so dass die Oberfläche stark wasser- und schmutzabweisende Eigenschaften hat. Verschiedene Kettenlängen zwischen 1,6 und 2,6 nm wurden getestet.

Im Folgenden wird auf das SAM-Molekül-Gemisch mit den ausgewählten Ankergruppen und verschiedenen CH_3 -Kettenlängen mit den Kurzbezeichnungen C12 bis C20 (entsprechend der zunehmenden Größe der Moleküle) Bezug genommen.

3.1.1.2 Validierung der SAM-Adsorption und der Oberflächeneigenschaften

Mittels eines hochauflösenden AFM-Scanners wurde die Belegung der ausgewählten SAM-Moleküle auf Gold untersucht. Wie aus Abbildung 3 erkennbar zeigen die Moleküle dabei ein stark vernetzendes Verhalten. Fehlstellen, die durch ihre um ca. 2 nm tiefere Struktur erkennbar wären, konnten nicht detektiert werden.

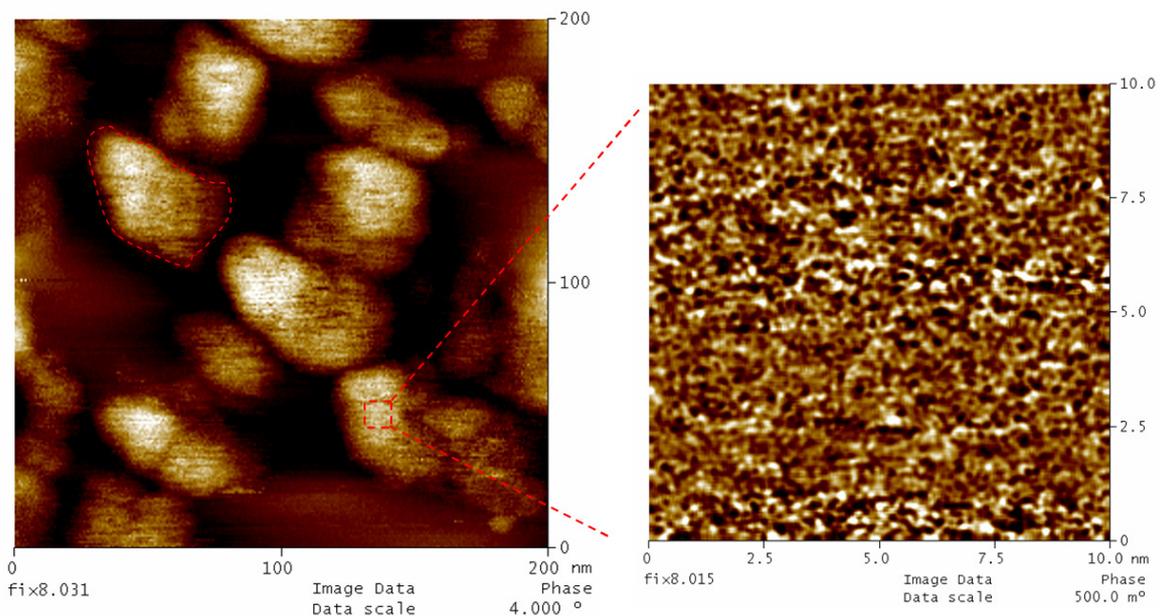


Abbildung 3: Untersuchung der SAM-Adsorption und Verteilung der Moleküle auf Au. Im linken Bild sind einzelne Au-Cluster zu sehen. Im Zoom (rechts) ist eine vernetzende Struktur der SAM-Moleküle zu erkennen. Die Messungen zeigen eine völlige vernetzende Belegung des Goldes; molekulare Fehlstellen sind nicht erkennbar.

Eine Validierung der hydrophoben Beschichtung von Edelmetallen erfolgte durch Kraftdistanzspektroskopie. Dabei wurde die adhäsive Wechselwirkung einer Sonde mit beschichtetem und mit unbeschichtetem Gold mit dem Kraftspektroskop gemessen und miteinander verglichen. Die Sondenspitzen wurden in Wasser auf dem Substrat aufgesetzt und wieder zurückgezogen. Die Messungen zeigten bei der beschichteten Goldoberfläche eine starke hydrophobe Wechselwirkung, erkennbar an einem negativen Peak, da sich hydrophobe Oberflächen in Wasser anziehen.

3.1.1.3 Test der Schichtqualität

Mit goldbedampften Messsonden, die mit den SAM-Molekülen beschichtet waren, wurden mechanische Belastungsversuche durch Rastern einer Oberfläche durchgeführt. Abbildung 4 zeigt die Sonde vor und nach der Belastung. Trotz intensiver mechanischer Belastung zeigt sich die adsorbierte C12 Schicht nach der Belastung in der Kraftdistanzspektroskopie chemisch noch aktiv bzw. hydrophob.

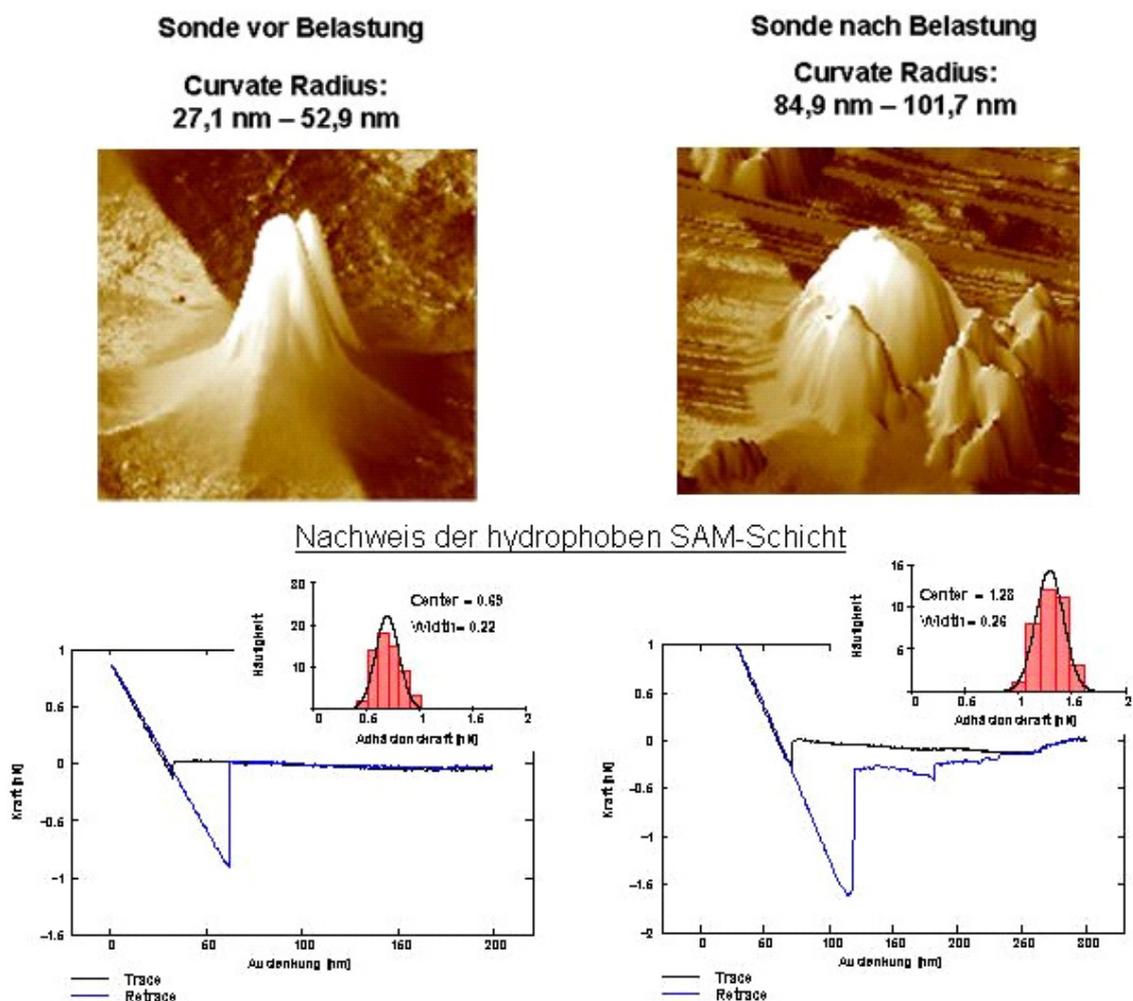


Abbildung 4: Mechanische Belastungsversuche an einer C12 beschichteten AFM-Messsonde (goldbedampft) zur Prüfung der Abriebfestigkeit der Beschichtung

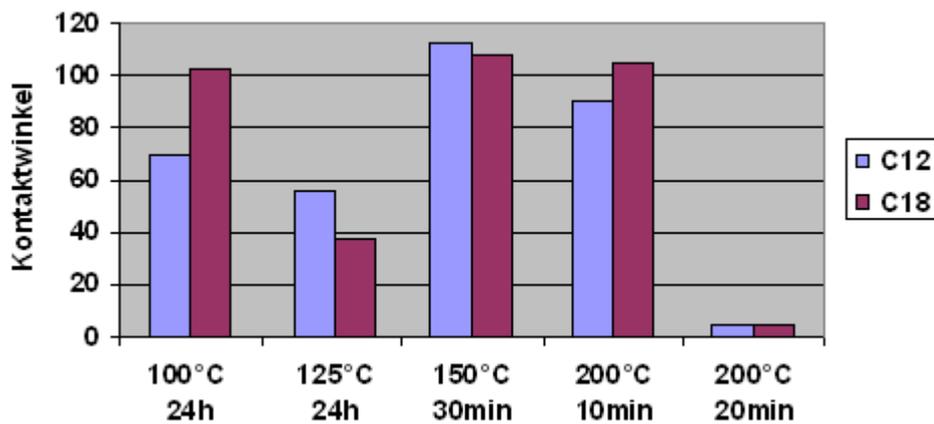


Abbildung 5: Ermittlung von thermisch-zeitlichen Grenzwerten für die SAM-Beschichtungen C12 und C18 mit verschiedenen Kettenlängen

Für die SAM-Beschichtungen mit verschiedenen Kettenlängen wurden thermisch-zeitliche Grenzwerte ermittelt. Dazu wurden die Kontaktwinkel bei Temperaturerhöhung gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5 dargestellt. C18 zeigt sich bis 100°C nahezu dauerhaft. Einer Temperatur von 200°C kann C18 max. 10min standhalten, dann geht die hydrophobe Oberflächeneigenschaft verloren.

3.1.2 Lösungsansatz 2: SAM-Di-Layer

Ein weiterer Lösungsansatz bestand in der Entwicklung funktioneller molekularer Gruppen gemäß der in Abbildung 6 gezeigten Konstellation als Di-Layer. Neben der Anhaftung auf dem Edelmetall durch spezielle Ankergruppen war die Bindung zwischen den beiden Schichten mittels hydrophiler Funktionalgruppen zu entwickeln sowie wiederum die äußere, hydrophobe Funktionalisierung.

Für die Di-Layer wurde auf eine SAM-Schicht mit einer Carboxyl-Endgruppe eine zweite dünne Schicht aufgebracht. Die Anbindung der zweiten Schicht auf der SAM-Grundschrift erfolgt über eine NH_2 -Gruppe entweder als ionische Bindung oder als Peptid-Bindung mittels EDC.

Eine erfolgreiche Anbindung der Moleküle konnte für beide Bindungsverfahren durch das hydrophil/hydrophobe Schalten der Oberfläche nachgewiesen werden. Im 2% H_2S Test zeigte sich der Di-Layer Ansatz mit ionischer Bindung deutlich schlechter als die entwickelten Monolayer. Dagegen erwies sich Di-Layer Ansatz mit Peptid Bindung im 2% H_2S Test ähnlich stabil wie die entwickelten Monolayer.

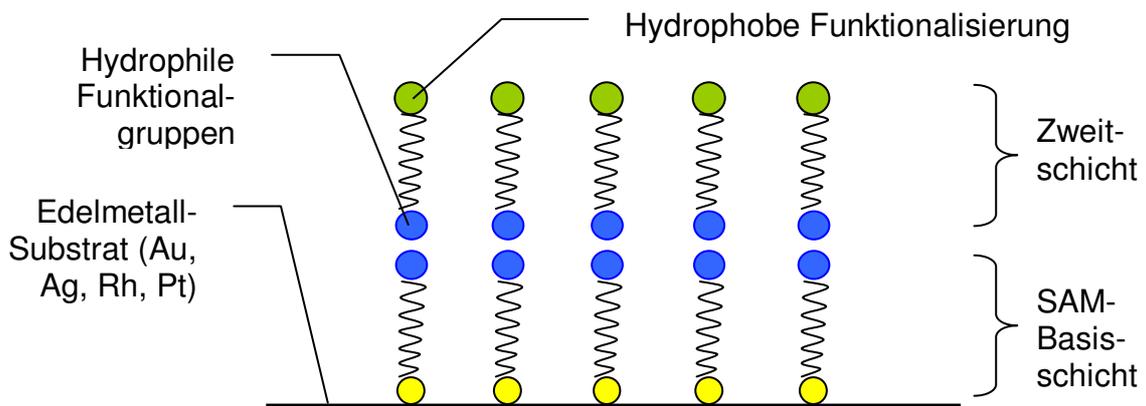


Abbildung 6: Funktionale molekulare Gruppen zur gezielten Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften als zweiter Lösungsansatz in Form einer Di-Layer (gelb: Ankergruppen auf Edelmetall-Substrat, blau: hydrophile Funktionalgruppen, grün: hydrophobe Funktionalgruppen)

Der peptidische Di-Layer Ansatz zeigte jedoch keine relevante Verbesserung im Vergleich zum Monolayer-Ansatz. Aufgrund des deutlich höheren Aufwandes zur Schichterzeugung wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

3.1.3 Lösungsansatz 3: Molekulare Vernetzung von Polymeren auf einer Basis-SAM-Schicht

Als dritter Lösungsansatz wurden Polymere untersucht, die sich auf einer Basis-SAM-Schicht molekular vernetzen (siehe Abbildung 7), wie z.B. Polystyrol oder PE. Die Anhaftung der Polymere kann z.B. über COOH- oder NH₂-Gruppen erfolgen. Die Schichten können verschiedene Funktionen übernehmen. Wichtig dabei ist, dass die optischen Eigenschaften des Edelmetalls nicht verloren gehen, wie es bei einer Lackierung der Fall wäre.

Im Vorhaben hat es sich als günstig erwiesen, die zu schützende Metalloberfläche mit den bereits bekannten Carboxy-terminierten Molekülen zu belegen und damit eine COOH-Funktionalisierung vorzunehmen. Dies ermöglicht die Ankopplung von Aminosilanen (APS), welche sich in Wasser lösen lassen und bei Trocknung transparent polymerisieren. Durch Variation der Konzentration lassen sich verschiedene Schichtdicken zwischen 100 nm und 2 µm erzielen.

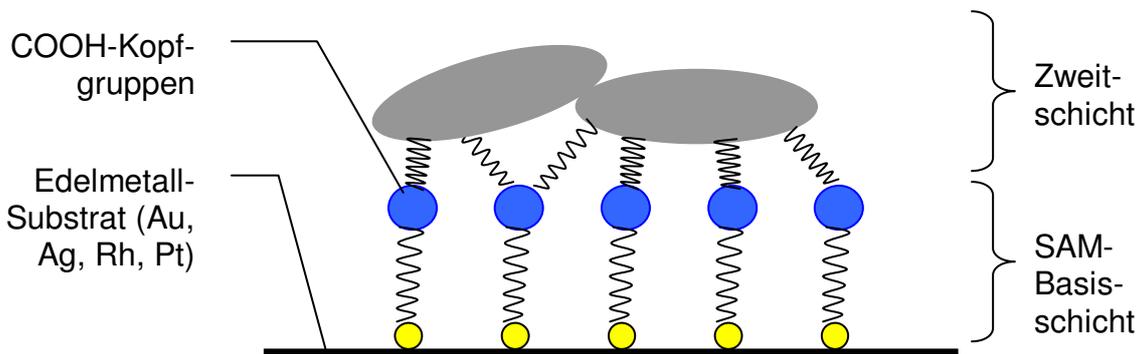


Abbildung 7: Polymere, die sich auf einer SAM-Schicht vernetzen, als zweiter Lösungsansatz (gelb: Ankergruppen auf Edelmetall, blau: COOH-Gruppen, grau: hydrophobe Polymerschicht)

Mit der Polymerbeschichtung werden die optischen Eigenschaften einer Edelmetalloberfläche nicht verändert, so dass der Ansatz für die Schmuckindustrie prinzipiell geeignet ist. Allerdings hat sich die Beschichtung in Feldversuchen als nicht produktionsfähig erwiesen, da es bei manchen Teilen, wie z.B. bei feinen Kettengliedern, zu Verklebungen kam. Außerdem bietet der Polymeransatz gegenüber der reinen SAM-Schicht keine Vorteile, sondern ist eher kostenintensiver und eignet sich nicht zum lösemittelfreien Auftrag.

3.1.4 Entwicklung der Wasserlöslichkeit der SAM-basierten Beschichtungen gemäß Lösungsansatz 1

Im Projektverlauf hat sich die Entwicklung der Wasserlöslichkeit anstelle der für SAM-Beschichtungen sonst üblichen Lösemittelbasis Ethanol als sehr aufwendig erwiesen. Die ersten Entwicklungen der Beschichtung liefen auf Ethanolbasis, bevor dann auf Wasserbasis umgestellt wurde. Die Umstellung auf Wasserbasis erfolgte sehr frühzeitig, weshalb dazu beinahe seit Projektbeginn fortlaufend Versuche unternommen wurden.

3.1.4.1 Lösungsvermittlung durch das Cyclodextrinprinzip

Die molekulare Lösungsvermittlung in Wasser wurde mit Hilfe molekularer Schnecken nach dem Cyclodextrinprinzip entwickelt (siehe Abbildung 8). Solche molekulare Schnecken bestehen aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Teil, wobei die Wasserlöslichkeit durch den hydrophilen Teil erreicht wird. Cyclodextrine, die den zyklischen Oligosacchariden angehören, sind in der Lage, sog. Einschlussverbindungen mit apolaren organischen Verbindungen zu bilden.

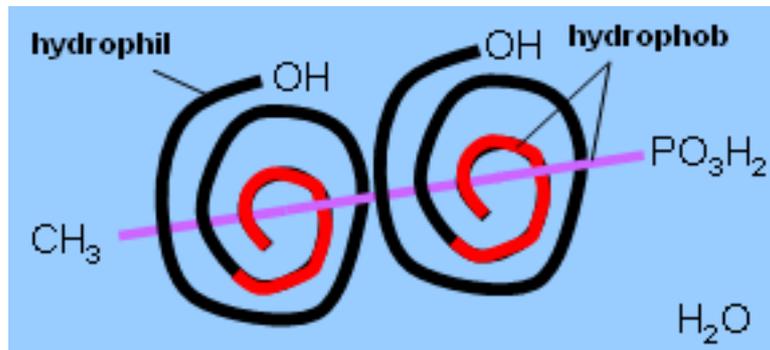


Abbildung 8: Mögliche molekulare Lösungsvermittlung nach dem Cyclodextrinprinzip

Von solchen wasserlöslichen Strukturen können die SAM-Moleküle aufgenommen und auf der Edelmetalloberfläche abgeschieden werden. Die molekulare Schnecke besitzt ein hydrophobes Inneres, während die Anker-moleküle außen an der Oberfläche liegen. Durch die Verankerung an der Edelmetalloberfläche mit kovalenter Bindung wird das Innere nach außen gekehrt, so dass eine hydrophobe Oberfläche erzeugt wird, wie in Abbildung 9 gezeigt.

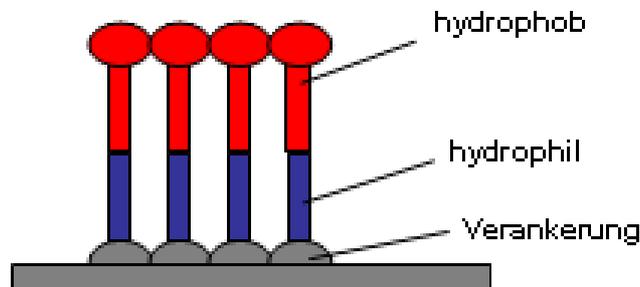


Abbildung 9: Molekulare SAM-Ausrichtung auf der Oberfläche von Edelmetallen

Zur Lösung der hydrophoben SAM-Grundsubstanz in H_2O wurden verschiedenste Lösungsvermittler getestet, wie z.B. nicht-ionische Emulgator-Tensid-Systeme. Einige Polyoxyethylene, wie z.B. Brij oder Tween, zeigten mit den eingesetzten SAMs eine Wasserlösung nach intensiver Durchmischung. Die verschiedenen Systeme wurden zusammen mit der Heimerle + Meule GmbH auf Wasserlöslichkeit getestet. Da sich bei Tween-Systemen beim Mischen mit den SAM-Molekülen keine wasserklare Flüssigkeit ergab, was jedoch die erste Voraussetzung für eine gute Lösbarkeit wäre, wurde dieser Lösungsvermittler nicht weiter betrachtet.

3.1.4.2 Versuche mit Brij-Varianten und Mischungen

Die Schichtqualität der mittels verschiedener Lösungsvermittler in Wasser gelösten SAM-Beschichtungen wurde hauptsächlich am Referenzsystem Silber beurteilt. Aufgrund seiner chemischen Ähnlichkeit zu Au, Pt und seiner Eigenschaft, sich in Gegenwart von Schwefelverbindungen schnell zu verfärben, kann Silber als Referenzsystem zur Schichtqualitätsbeurteilung genutzt werden. Aus diesen Untersuchungen kann die chemische Beständigkeit und auch die Gasdichtigkeit der entwickelten Schichten abgeleitet werden. Ansonsten müssten z.B. Goldbeschichtungen von Kupfer oder Nickel sehr aufwendig über 120 Stunden mit Salpetersäure bedampft werden, um vergleichbare Aussagen zu erhalten, die am Referenzsystem Silber durch Belastungstests in der Flüssigphase mit Ammoniumsulfid in wenigen Minuten vorliegen.

Die Brij-Varianten sind völlig ungiftig und führten zu einer guten Lösbarkeit der SAM-Moleküle in Wasser. Jedoch bildete sich auf den beschichteten Proben ein weißlicher Film, der nur durch intensive Spülung beseitigt werden kann. Ein solcher Film wäre für Anwendungen in der Schmuckindustrie nicht annehmbar.

Abbildung 10 zeigt die Ergebnisse von Anlauffests von SAM-Beschichtungen, die mittels verschiedener Brij-Varianten auf Silberproben aufgebracht und anschließend mit Ammoniumsulfid belastet wurden. Als Ergebnis ist festzuhalten, dass mittels Brij zwar stabile Lösungen erstellt werden konnten. Die schlechte Spülbarkeit führte aber zu schwer reproduzierbaren Ergebnissen bzw. die Schutzwirkung der ethanolisch gelösten SAMs konnte nicht erzielt werden.

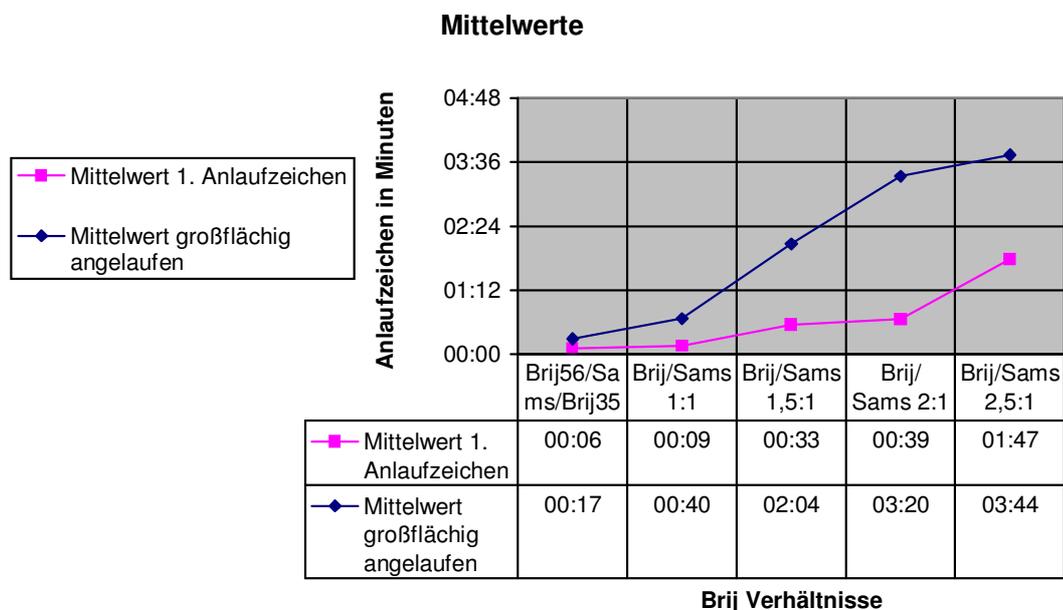


Abbildung 10: Belastbarkeitszeiten von SAM-Beschichtungen, die mittels verschiedener Brij-Varianten auf Silberproben aufgebracht wurden. Gemessen wurden die Zeiten bis zu den ersten Anlaufzeichen bzw. bis zum großflächigen Anlaufen der Proben in Ammoniumsulfid.

3.1.4.3 Versuche mit Varianten eines weiteren molekularen Emulgators

Dieselben Anlauftests wurden mit SAM-Beschichtungen vorgenommen, die mittels verschiedener Varianten eines weiteren molekularen Emulgators auf Silberproben aufgebracht und anschließend mit Ammoniumsulfid belastet wurden (siehe Abbildung 11). Als Ergebnis wurde eine bevorzugte Emulgator-Variante ermittelt, wobei auch die Lösungen mit den Konzentrationen T9 und T10 genauso gut wie die bevorzugte Variante beschichten. Sie sind beide als Emulgatoren verwendbar mit dem Vorbehalt, dass T9 und T10 aufgrund eingeschränkter Abbaufähigkeit in der Umwelt nicht umweltverträglich sind. Daher wurden T9 und T10 nicht weiter verfolgt. Bei der bevorzugten Emulgator-Variante resultiert ein tensidischer Film auf der Edelmetalloberfläche, der leicht abgespült werden kann.

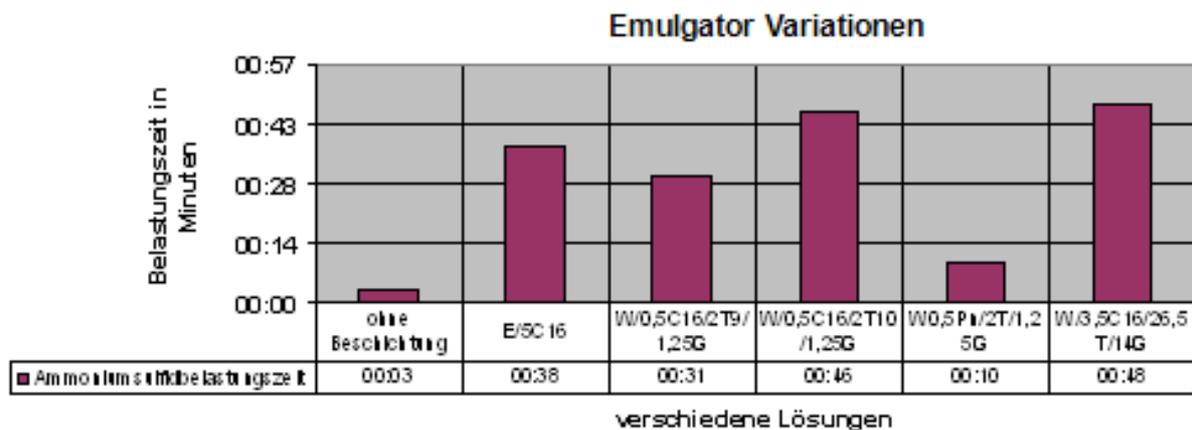


Abbildung 11: Belastbarkeitszeiten von SAM-Beschichtungen, die mittels verschiedener Emulgator-Varianten auf Silberproben aufgebracht wurden. Gemessen wurden die Zeiten bis zu den ersten Anlaufzeichen bzw. bis zum großflächigen Anlaufen. (E = Referenzsystem auf Ethanolbasis, W = Wasserbasis mit Wirkstoffkonzentration, T = Emulgatorkonzentration)

3.1.4.4 Ermittlung der notwendigen Konzentrationen für die Wasserlöslichkeit

Für den bevorzugten Emulgator wurden die notwendigen Wirkstoff- und Emulgatorkonzentrationen im gemischten System von C16 und Emulgator ermittelt. Die dazu untersuchten Konzentrationsabstufungen und die resultierenden Belastungszeiten sind in Abbildung 12 und Abbildung 13 gezeigt.

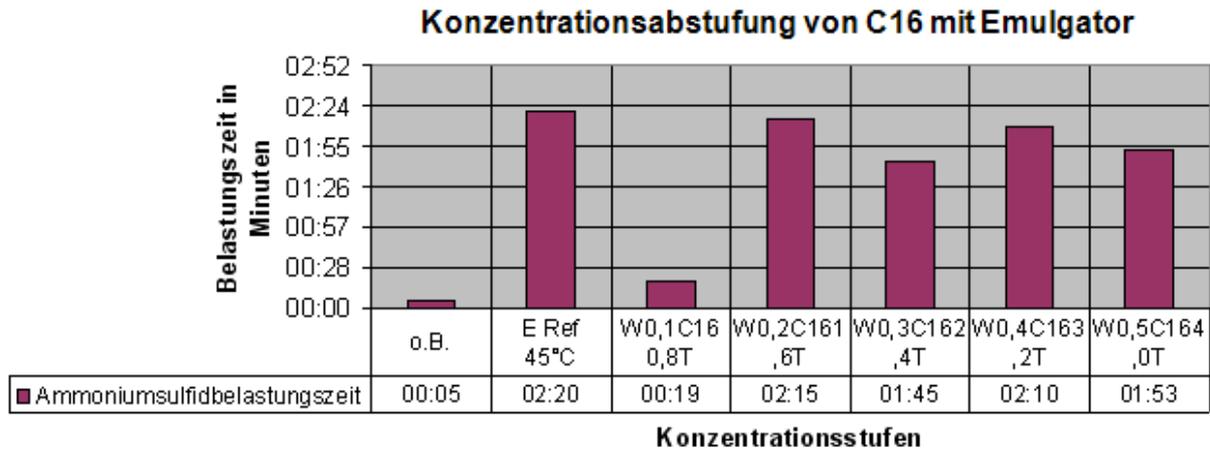


Abbildung 12: Ermittlung der notwendigen Wirkstoffkonzentrationen durch Vergleich der erreichbaren Belastungszeiten

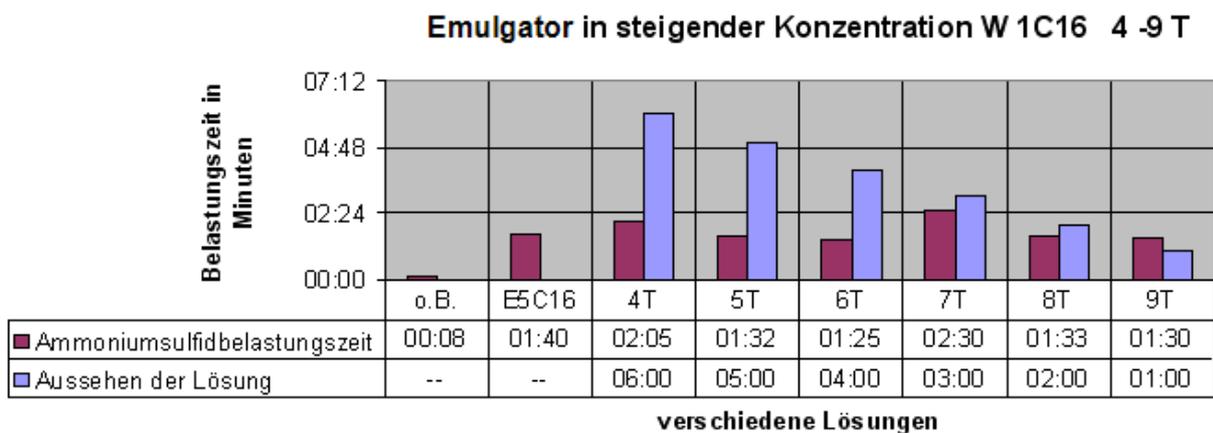


Abbildung 13: Ermittlung der notwendigen Emulgatorkonzentrationen durch Vergleich der erreichbaren Belastungszeiten

Mit verschiedensten Lösungszusammensetzungen wurde eine Vielzahl von Beschichtungs-/Belastungsversuchen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 14 zusammengefasst sind. Die Kombination C16 mit der bevorzugten Emulgator-Variante (ohne weitere Zusätze) zeigte die stabilsten und besten Werte.

Ammoniumsulfidbelastung 2% ig

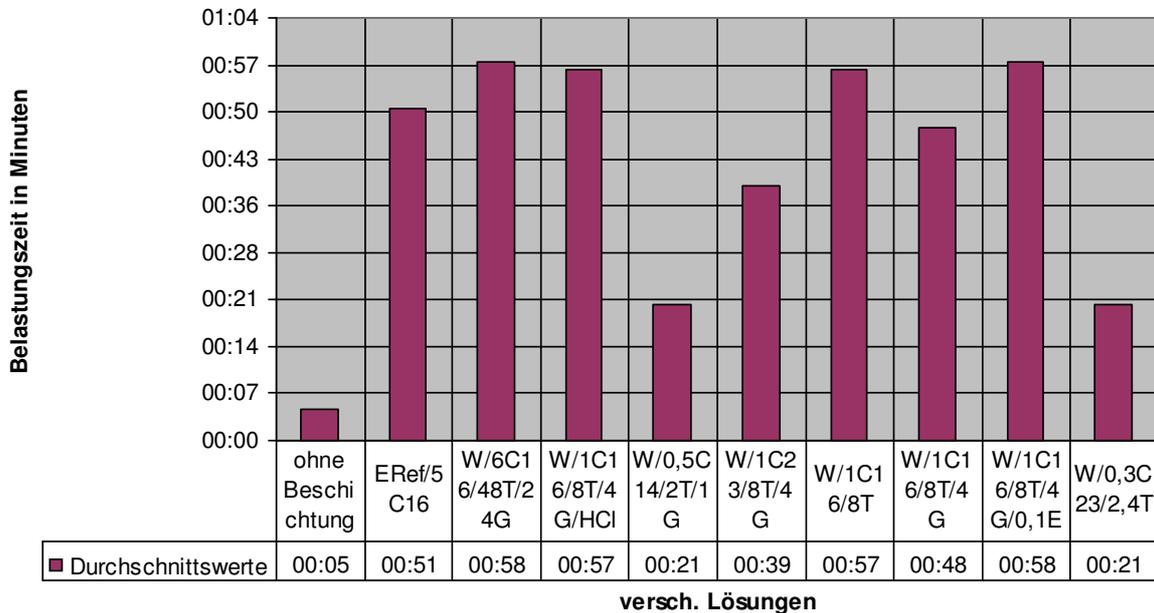


Abbildung 14: Belastbarkeitszeiten verschiedener Lösungszusammensetzungen (E = Referenzsystem auf Ethanolbasis, W = Wasserbasis mit Wirkstoffkonzentration, T = Emulgatorkonzentration)

Im Langzeittest zeigt sich die entwickelte Badlösung C16 + Emulgator dauerstabil, bzw. übertrifft sogar die ethanolisch gelöste Referenz (siehe Abbildung 15).

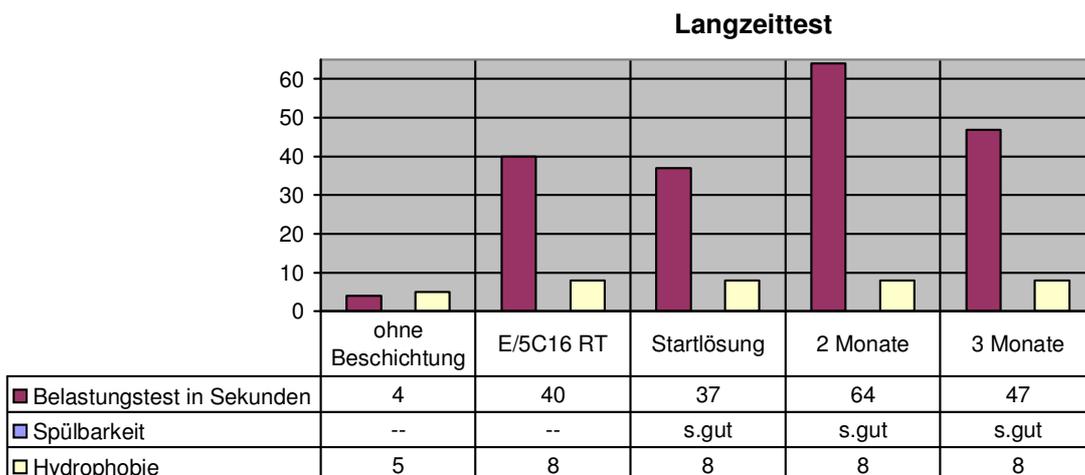


Abbildung 15: Vergleich der bevorzugten Lösung gegenüber unbeschichteten Proben (links) und einer ethanolisch beschichteten Referenz (zweite von links) im Langzeittest nach bis zu drei Monaten

3.1.4.5 Bestimmung der optimalen Prozessparameter

In Versuchen zur geeigneten Vorbehandlung zeigte sich, dass beim C16-Emulgator-System eine galvanische Entfettung die Schutzwirkung deutlich negativ beeinflusst, denn die Oberfläche wird negativ aufgeladen, so dass die SAM-Moleküle nicht mehr gut andocken können (siehe Abbildung 16). Bei der galvanischen Entfettung werden stark basische Lösungen mit dem Anlegen einer Spannung kombiniert. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Ultraschall Entfettung erzielt. Bei frisch galvanisierten Oberflächen ist gar keine Entfettung erforderlich.

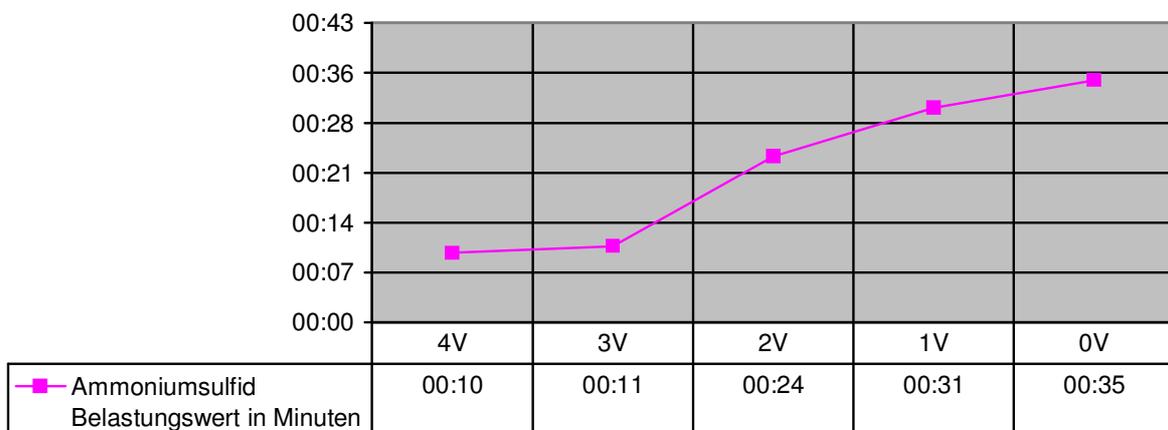


Abbildung 16: Belastbarkeitszeiten von SAM-Beschichtungen bei unterschiedlichen Parametern der galvanischen Entfettung. Je weniger aggressiv die Entfettung durchgeführt wurde (geringere Voltzahlen), desto widerstandsfähiger war die Beschichtung.

Insbesondere bei Bandbeschichtungsanwendungen sind die möglichen Kontaktzeiten für eine Beschichtung limitiert. In Versuchen konnte gezeigt werden (siehe Abbildung 17), dass selbst Beschichtungszeiten von nur 3 s eine deutliche Schutzwirkung erzielen.

Für das C16-Emulgator-System wurde ein optimaler Temperaturbereich für die Beschichtung von $T=45-55^{\circ}\text{C}$ ermittelt (siehe Abbildung 18). Mit höheren Beschichtungstemperaturen konnten bessere Werte erzielt werden, allerdings wurde die Haltbarkeit der Beschichtungslösung deutlich reduziert.

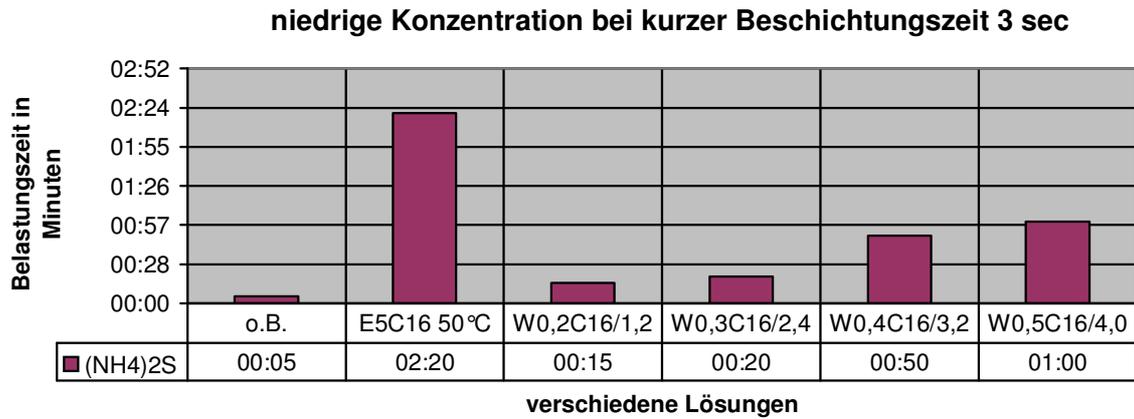


Abbildung 17: Belastbarkeitszeiten von SAM-Beschichtungen, die in der sehr kurzen Beschichtungszeit von 3 s aufgebracht wurden.

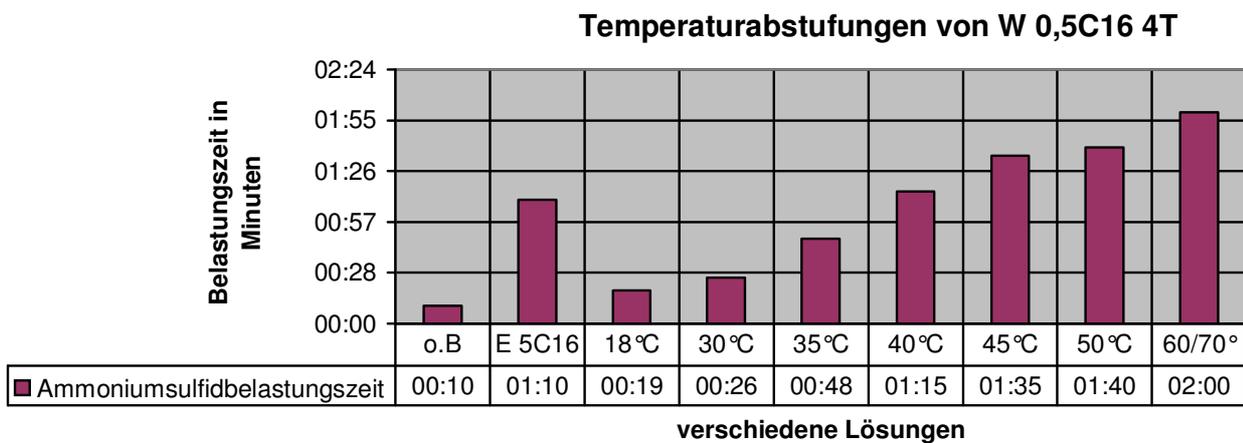


Abbildung 18: Belastbarkeitszeiten von SAM-Beschichtungen, deren Auftrag bei verschiedenen Temperaturen erfolgte.

3.2 Darstellung der erzielten Ergebnisse

Nachdem in umfangreichen Untersuchungen eine aussichtsreiche nanotechnische Beschichtung ermittelt worden war, erfolgten praxisnahe Tests im Zusammenspiel mit den Edelmetallen Silber und Gold. Bei der favorisierten Beschichtung handelt es sich um eine SAM-Beschichtung mit kurzkettigen Molekülen und spezieller Ankergruppe für Edelmetall-Oberflächen, die mit zusätzlichen SAM-Molekülen mit anderen Ankergruppen für oxidische Grundmaterialien vermischt und in einen Emulgator eingebettet wird, der nach dem Cyclodextrinprinzip die Wasserlöslichkeit vermittelt. Für diese wasserlösliche SAM-Beschichtung wurden die im Folgenden geschilderten Ergebnisse erzielt.

3.2.1 Belastungsversuche an vergoldeten Proben

Neben den bisher dargestellten Belastungstests von beschichteten Silberproben in der Flüssigphase mit Ammoniumsulfid und Kaliumsulfid wurden auch Belastungstests von vergoldeten und beschichteten Proben in der Gasphase durchgeführt. Dazu wurden die beiden folgenden Testmethoden angewandt:

- I. Zur Prüfung der Durchlässigkeit von Vergoldungen auf Nickeluntergründen durch Salpetersäuredampf wurde die folgende Prozedur angewandt:
 1. Exsikkator mit 5ml 69% iger HNO_3 versetzten, Behälter rasch schließen
 2. 30 Minuten +/- 5 Minuten warten bis Gasentwicklung entstanden ist
 3. Vorbereitete Proben hinzufügen, Inkubationszeit 60 +/- 5 Min (bei Gold 75Min)
 4. Proben herausnehmen ohne abspülen
 5. 30 Min im Ofen bei 125 °C trocknen
 6. Bei Raumtemperatur abkühlen lassen
 7. Überreste von Salpetersäure mit Wasser abspülen

- II. Die Durchlässigkeit beschichteter Vergoldungen auf Kupferuntergründen (sowie als Referenz auch eine beschichteter Silberprobe) wurde durch den Thioacetamide Test (H_2S Gastest) unter folgenden Bedingungen geprüft:
 1. Exikator (mind. 6-7 Liter)
 2. 30g Natrium Acetat (Natriumacetat) +10ml H_2O
 3. 5g Thioacetamid
 4. 40 °C +/- 2 °C (keine plötzlichen Wechsel oder lokale Temperaturunterschiede)
 5. Zeit: 16 Stunden

Die in Abbildung 19 und Abbildung 20 gezeigten Belastungen in der Gasphase sollten zeigen, ob das Grundmetall unter einer Vergoldung bzw. das Silber durch die Beschichtung geschützt wird. Wie die Testergebnisse ergaben, findet ohne Beschichtung eine deutliche Degradation der Oberfläche statt, während mit der Beschichtung auch bei längerer Lagerung so gut wie kein Oberflächenangriff festzustellen ist.



Abbildung 19: Belastungsversuche vergoldeter und beschichteter Proben durch fünfmonatige Lagerung in H_2S Atmosphäre
(links: ohne Beschichtung, rechts: Ag Probe beschichtet mit C16/P18-Emulgator)

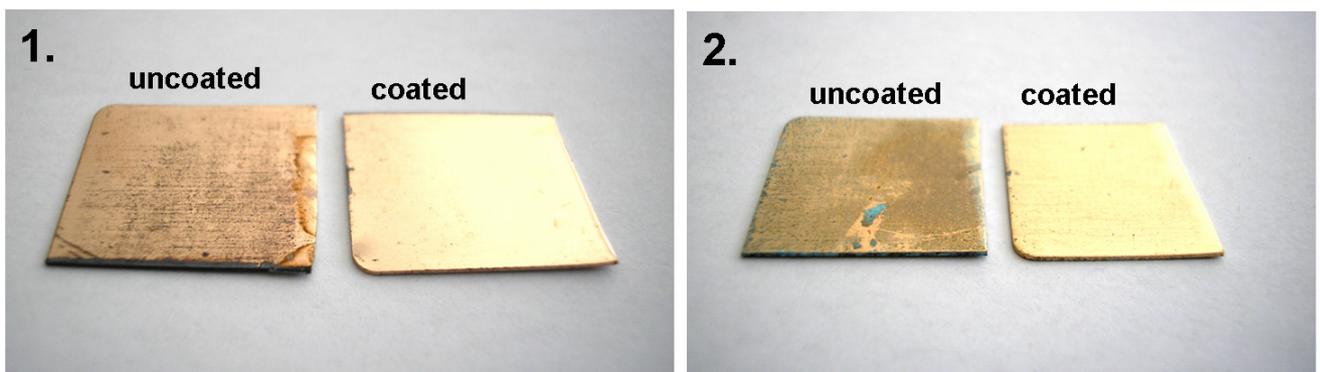


Abbildung 20: Belastungsversuche vergoldeter Kupfer- und Nickelproben (unbeschichtet und beschichtet mit C16/P18-Emulgator). Die vergoldete Kupferprobe (links) wurde über 120 Stunden einem H_2S Gastest unterzogen, die vergoldete Nickelprobe (rechts) einem dreistündigen HNO_3 -Test.

3.2.2 Ergebnisse zur Reduzierung der Edelmetallschichtdicke

Zur Untersuchung der Auswirkungen der Reduzierung der Edelmetallschichtdicke mit und ohne Beschichtung wurde ein Ag – Au System bei reduzierter Goldschichtdicke mit konzentrierter H_2S -Lösung chemisch belastet. Unterschiedliche Dicken der Goldschicht wurden durch verschiedene Abscheidedauern im firmeneigenen Galvaniklabor von NanoCraft realisiert.

Mittelwerte des 40% zu 100% Vergleiches

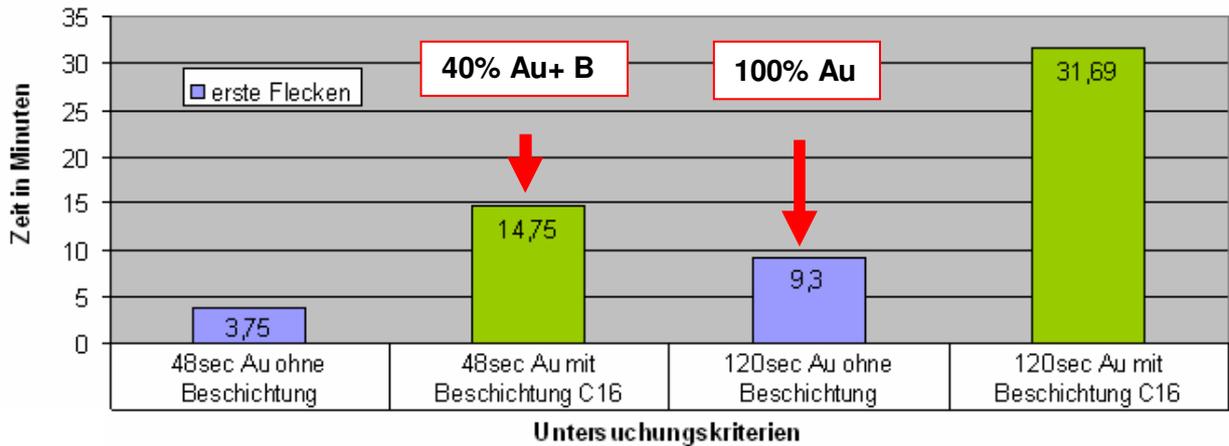


Abbildung 21: Belastbarkeitszeiten eines Ag/Au-Systems, bestehend aus einer Gold-Layer auf Silberschicht, bis zum Angriff des Silbers durch Ammoniumsulfid. Je länger die Zeit bis zum Auftauchen der ersten Flecken, desto besser die Beschichtung. (Die angegebenen Beschichtungszeiten repräsentieren die Schichtdicke, d.h. eine von 120 s auf 48 s verminderte Abscheidedauer entspricht einer Reduzierung der Schichtdicke um 60%.)

Wie aus Abbildung 21 erkennbar wird mit der entwickelten C16/P18-Emulgator Beschichtung und einer 60%-igen Reduzierung der Au-Schichtdicke eine bessere Schutzwirkung erzielt wird als bei 100% Au-Schichtdicke ohne Beschichtung. Somit ermöglicht die Beschichtung mindestens eine 60%-ige Goldreduktion bei gleichzeitiger Verbesserung der Schutzqualität.

Im Labor der Firma Heimerle + Meule wurden Feldtests durchgeführt, bei denen die Schichtdicke von Gold auf bis zu 40% reduziert wurde. Die Versuche verliefen unter Produktionsbedingungen mit beschichteten Metallplättchen. Zur Prüfung der Belastbarkeit wurden die Proben mit flüssigem oder gasförmigem Ammoniumsulfid beaufschlagt. Diese Anlauftests verliefen durchweg positiv und erzielten dieselben oder bessere Ergebnisse wie Referenzproben mit gängigen Edelmetallschichten.

Die hohe Schutzwirkung ist auf eine hervorragende Vernetzung der neuen Beschichtung auf der Edelmetall-Grundschrift zurückzuführen. Im Unterschied z.B. zu Mitteln für den Anlaufschutz von Edelmetallen vernetzt sich die neue Schicht zweidimensional, wie in Abbildung 22 gezeigt. Durch diese Lateralverbindungen wird die Oberfläche dicht abgeschlossen und erreicht eine hohe Abriebfestigkeit.

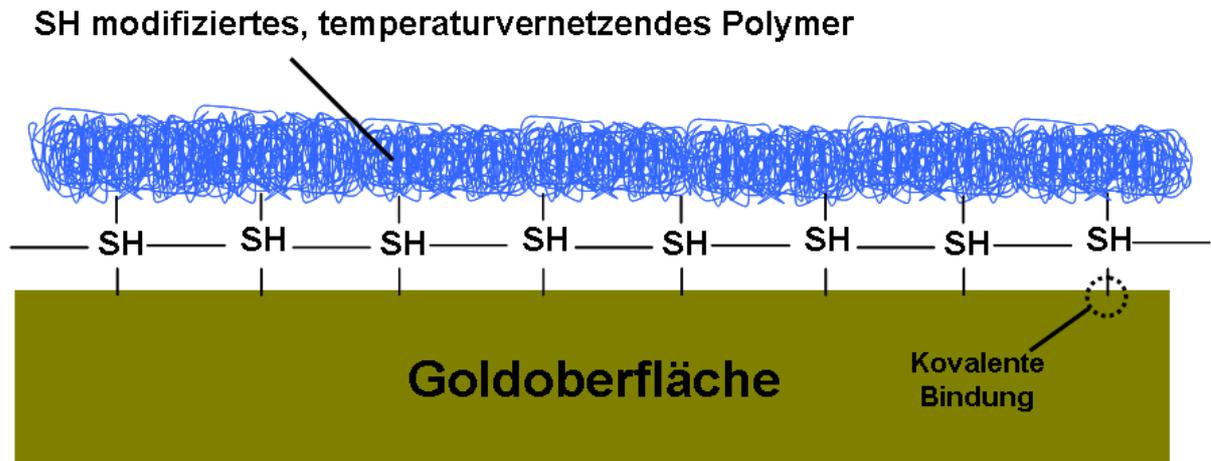


Abbildung 22. Zweidimensionale Vernetzung der neuen Beschichtung

3.2.3 Ergebnisse weiterer Belastungsversuche

Anstelle von Tests mit Nusschalen als reproduzierbare Belastung in einer definierten Trommel zur Simulation einer zweijährigen Tragzeit von Schmuck hat die Firma NanoCraft im Labor einen eigenen Test durch Sandstrahlen aufgebaut, der in Abbildung 23 gezeigt ist. Dabei wurde auf die Erzeugung einer definierten mechanischen Belastung Wert gelegt (siehe Abbildung 24). Gegenüber dem Nusschalentest kann das Sandstrahlen schneller und zu geringeren Kosten durchgeführt werden. Nach dem Strahlen wurden die Proben mit Ammoniumsulfid und Schwefelwasserstoff beaufschlagt und hinsichtlich des Anlaufverhaltens beurteilt.

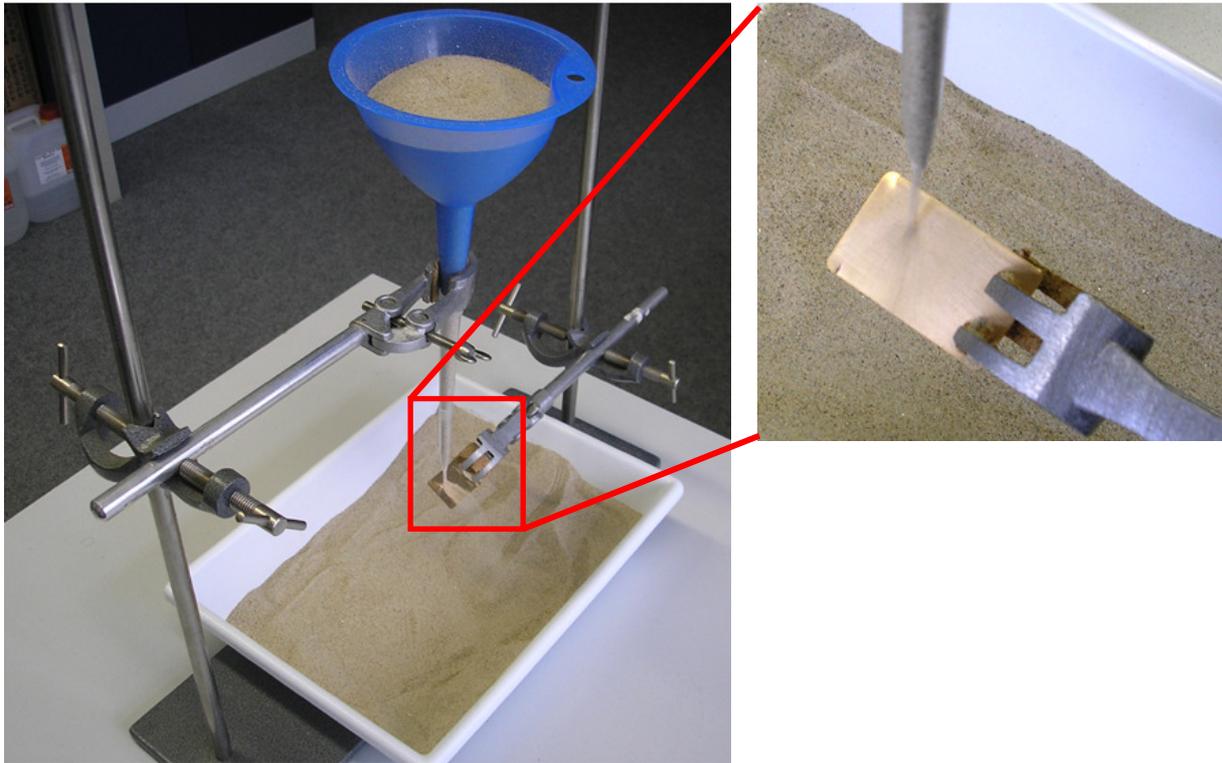


Abbildung 23: Mechanischer Belastungstest von Proben durch Sandstrahlen

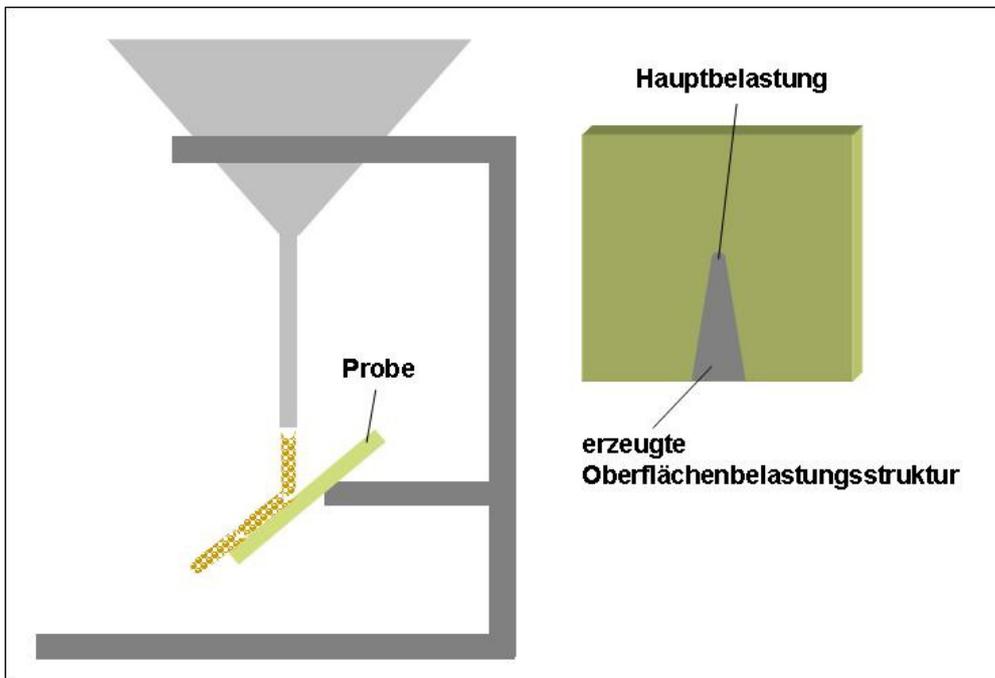


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Sandstrahlapparatur zur Erzeugung einer definierten mechanischen Belastung

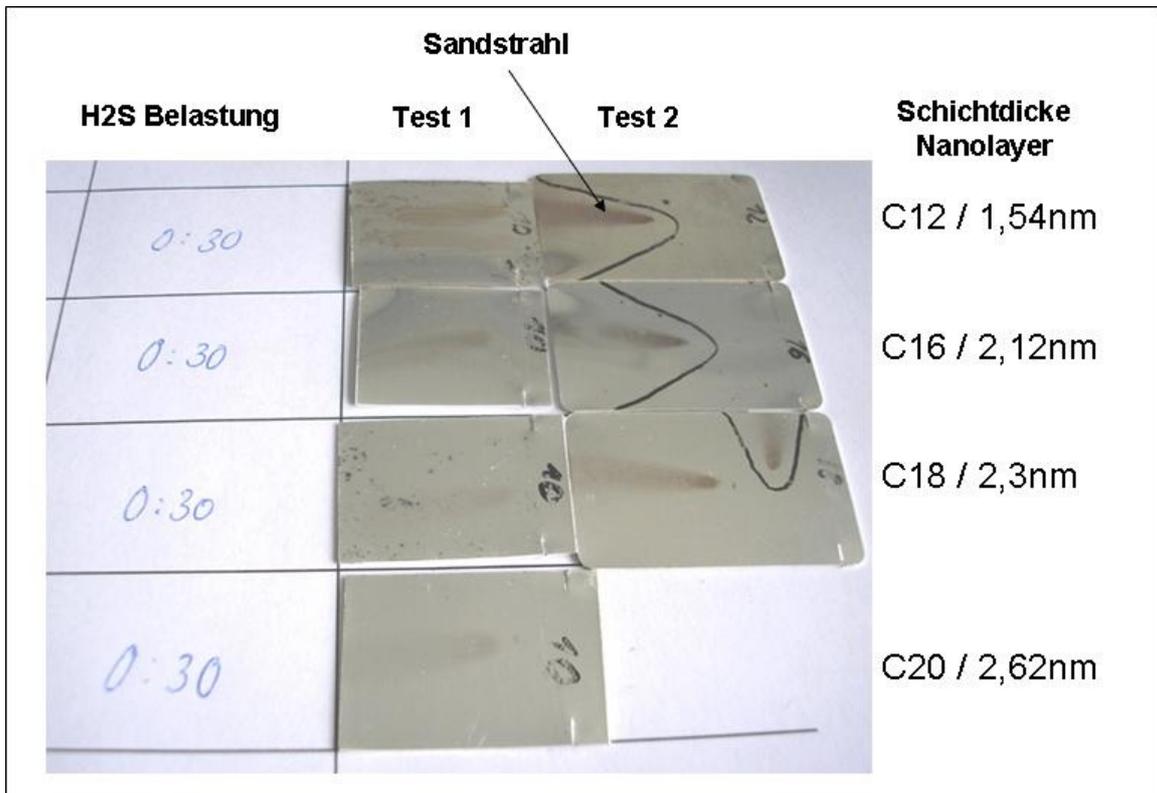


Abbildung 25: Mechanisch belastete Nanoschichten auf dem Referenzsystem Silber, nach H₂S Belastung

In den Versuchen mit Proben mit dickenreduzierter Silberbeschichtung zeigte sich eine deutliche Schichtdickenabhängigkeit der mechanischen Stabilität. Die mechanischen Belastungsspuren konnten durch H₂S Behandlung sichtbar gemacht werden (siehe Abbildung 25). In den Ergebnissen ist zu erkennen, dass die mechanische Stabilität mit der Dicke der Nanobeschichtung zunimmt. Die besten Ergebnisse erzielte eine C20-Kettenlänge, die jedoch aufgrund hoher Kosten nicht wirtschaftlich wäre.

Wie in Abbildung 26 gezeigt wurden sandbelastete Au-Proben mittels optischer Mikroskopie intensiv untersucht. Die Proben trugen eine reduzierte Goldschicht von ca. 200 nm. Die Belastung wurde durch den standardisierten Messaufbau und identische Sandmengen referenziert, was einen direkten Vergleich der Proben ermöglichte. Hierbei zeigte sich deutlich die Schutzfunktion der Nanoschicht. Ebenso wie in der Silberreferenz zeigte sich eine Abhängigkeit der Schutzfunktion zur Nanoschichtdicke bzw. zum Schichtwirkstoff. Die Proben V2, V3, V4 zeigten sich ähnlich stabil, während V1 nur einen geringen mechanischen Schutz bietet.

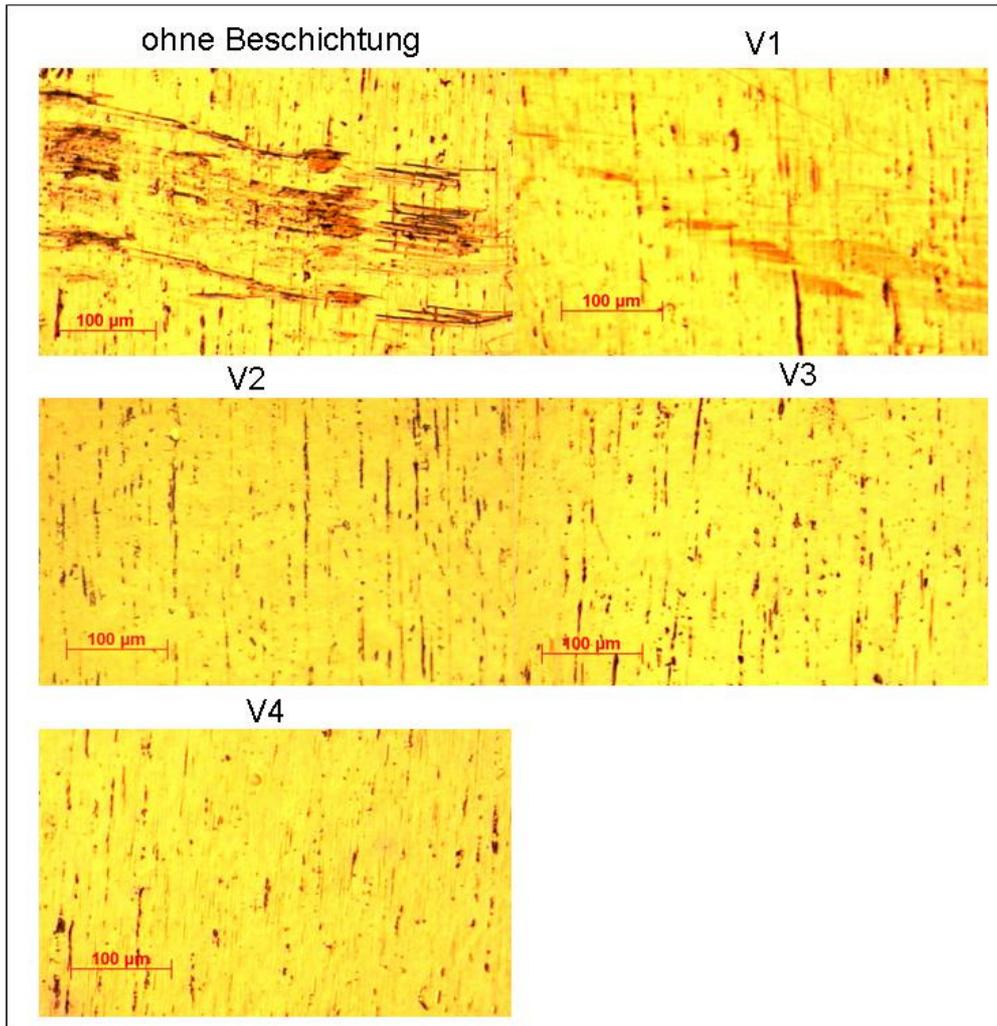


Abbildung 26: Oberflächen goldbeschichteter Proben nach mechanischer Belastung unter dem Lichtmikroskop (links oben: ohne Beschichtung, rechts und darunter: mit Nanobeschichtung verschiedener Dicke). Die auf den Proben zu erkennenden vertikalen Strukturen sind Eigenstrukturen der Proben.

3.2.4 Versuche zur Beschichtung von Kontakten

Neben Beschichtungen für Schmuck konnte im Vorhaben noch eine andere interessante Anwendung untersucht werden: die Beschichtung der Goldkontakte von Flash-Speicherkarten. Über einen fernöstlichen Vertriebspartner konnte sogar erreicht werden, dass mit Beschichtungen von NanoCraft Feldversuche bei einem taiwanesischen Hersteller durchgeführt wurden. Zur Einarbeitung dieses Partners in die Beschichtungstechnologie war NanoCraft vier Wochen vor Ort. Alle verwendeten Nanobeschichtungen waren wasserbasiert.

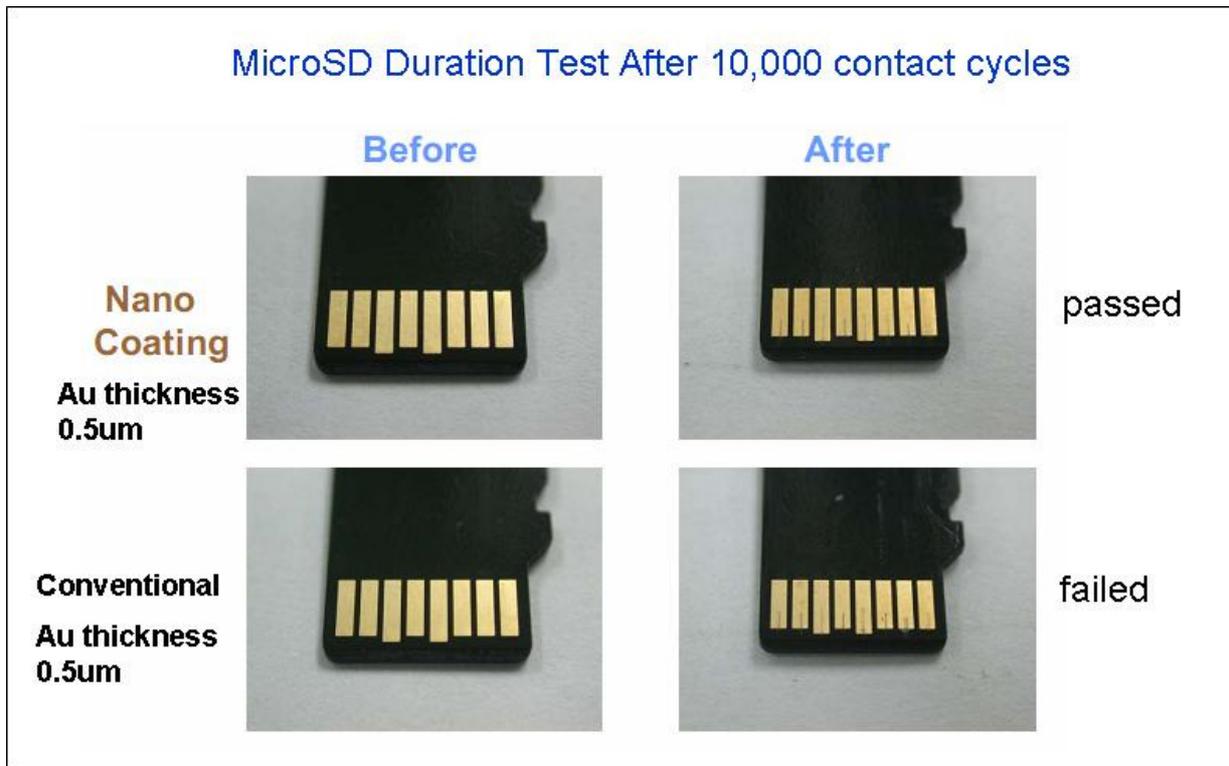


Abbildung 27: Mechanische Belastungsversuche an Flash-Speicherkarten mit Goldkontakten (oben: Proben mit Nano-Beschichtung, unten: konventionelle Probe. In beiden Fällen war die Goldschichtdicke reduziert worden). Dieser Test wurde nur von den nanobeschichteten Proben bestanden (rechts oben).

Abbildung 27 zeigt Ergebnisse mechanischer Belastungstests an unbeschichteten und mit Lösungen von NanoCraft beschichteten Speicherkarten, deren Goldschicht von $0,7\ \mu\text{m}$ auf $0,5\ \mu\text{m}$ reduziert worden war. Die Belastungen wurden durch 10.000 Steckzyklen aufgebracht. Die unbeschichtete Probe hat den Test nicht bestanden, nur die Proben mit dem Nano Coating hielten stand.

Um die Effizienz der Nanobeschichtung zu untersuchen, wurde die Dicke der Goldschicht weiter reduziert. Abbildung 28 zeigt einen Vergleichstest, in dem die bisher bei Flash-Cards notwendige Goldschichtdicke von $0,7\ \mu\text{m}$ auf $0,15\ \mu\text{m}$ reduziert und dann nanobeschichtet wurde. Wie die Ergebnisse zeigen, hat die Probe mit der Nanobeschichtung trotz der drastischen Reduzierung der Goldschicht um ca. 80% den Test bestanden. Gleichwohl wäre eine solch starke Reduzierung der Edelmetallschicht unter Produktionsbedingungen nicht zu empfehlen.

MicroSD Duration Test After 10,000 contact cycles

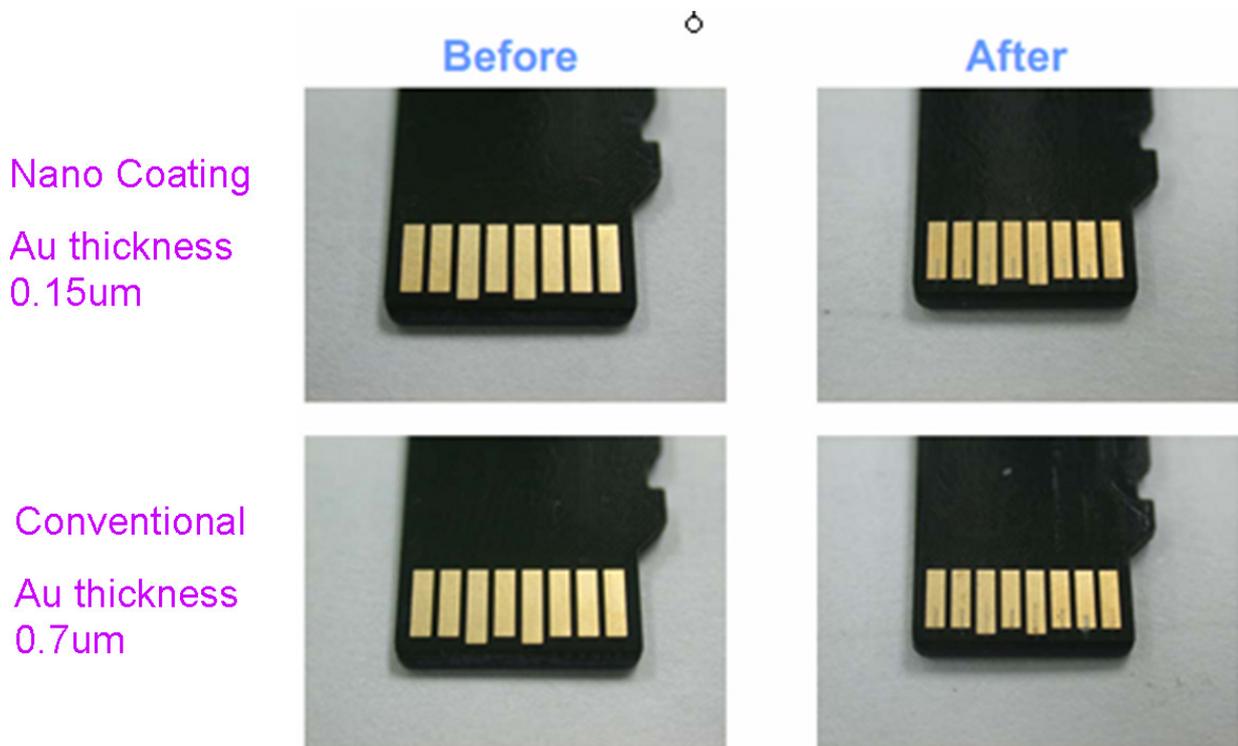


Abbildung 28: Mechanische Belastungsversuche an Flash Speicherkarten mit Goldkontakten (oben: Proben mit Nano-Beschichtung, bei denen die Goldschicht von 0,7 µm auf 0,15 µm reduziert worden war; unten: konventionelle Probe). Auch die nanobeschichtete Probe mit der stark reduzierten Goldschicht hat den Test bestanden (rechts oben). Allerdings zeigen beide Proben Belastungsspuren (rechts).

Weitere Feldversuche zur mechanischen Belastbarkeit von Silberkontakten von LED-Frames werden derzeit bei einem taiwanesischen Hersteller durchgeführt. Dort wird eine Reduzierung der Silberschicht um 50% angestrebt. Erste Versuche mit der Nanobeschichtung verliefen erfolgreich. Da es sich ebenfalls um ein Massenprodukt handelt, das eine hohe Zuverlässigkeit erreichen muss, sind sehr viele Tests erforderlich.

3.2.5 Reibungskraftuntersuchungen an beschichteten Oberflächen

Ein entscheidender Faktor in der mechanischen Belastung sind auftretende Oberflächenreibungskräfte. Zur Verifizierung dieser für die Lebensdauer ausschlaggebenden Oberflächeneffekte wurden an Proben, die mit der neuen Nanolösung beschichtet waren, bei der Robert Bosch GmbH Reibungskraftuntersuchungen durchgeführt. Wie aus Abbildung 29 erkennbar, zeigen die beschichteten Proben um den Faktor 10 geringere Gleitreibungskräfte, und somit eine deutlich erhöhte Mohshärte¹. Durch die verringerten Reibungskräfte wird die mechanische Belastung deutlich reduziert. Getestet wurde ein wasserbasiertes Emulgator-SAM-Gemisch.

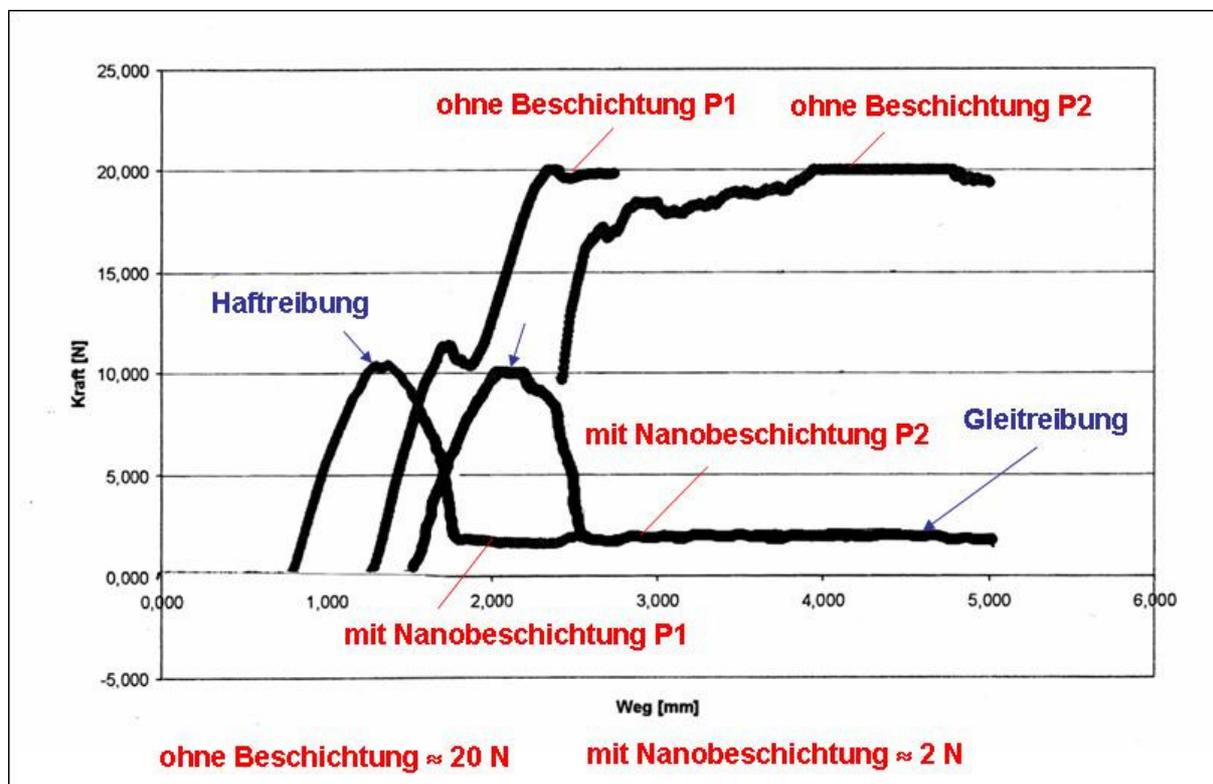


Abbildung 29: Reibungskraftuntersuchungen beschichteter und unbeschichteter Proben, durchgeführt von der Robert Bosch GmbH

¹ Die Einsicht, dass harte Stoffe weiche ritzen, ist Grundlage der Härteprüfung nach Friedrich Mohs (1773-1839), die vornehmlich in der Mineralogie zum Einsatz kommt. Der Geologe Mohs ritzte verschiedene Minerale gegeneinander und ordnete sie so nach ihrer Härte. Durch das exemplarische Zuordnen von Zahlenwerten für weit verbreitete und somit leicht zugängliche Minerale entstand eine Ordinalskala, die einheitslose Mohs-Skala, die in der Mineralogie und Geologie in weitem Gebrauch ist. (Quelle: www.steine-und-minerale.de)

3.3 Diskussion der Ergebnisse

Von den drei untersuchten Lösungsansätzen

1. Self Assembling Monolayer (SAM) mit molekularer Vernetzung in Schichtdicken von nur ca. 5 nm

2. SAM-Di-Layer

3. Molekulare Vernetzung von Polymeren auf einer Basis-SAM-Schicht

hat sich der erste Ansatz hinsichtlich Praktikabilität und Wirtschaftlichkeit durchgesetzt. Der peptidische Di-Layer-Ansatz erwies sich als ähnlich stabil, wie der Monolayer-Ansatz, zeigte jedoch keine relevante Verbesserung, sondern verursacht einen höheren Aufwand zur Schichterzeugung. Auch der Polymeransatz ist weniger wirtschaftlich und hat sich zudem in Feldversuchen als nicht produktionsfähig erwiesen, da es bei manchen Teilen zu Verklebungen kam. Mit dem ersten Lösungsansatz ist durch Mischung der SAM-Moleküle mit einem speziellen Emulgator eine wasserbasierte Lösung entstanden, durch deren Auftrag als Schutzschicht auf Schmuck oder in technischen Anwendungen die Schichtdicke von Edelmetallen deutlich reduziert werden kann.

Das antragsgemäße Ziel einer Reduzierung der Edelmetallschichtdicke um 50-70% wurde auf Labor-Ebene erreicht. In der Produktion empfehlen wir jedoch nur ca. 30 % zu reduzieren. Die Oberflächeneigenschaften, wie Glanz, Farbgebung und insbesondere die Beständigkeit, bleiben dabei erhalten. Wie die Untersuchungen an vergoldeten Kontakten von Flash-Speicherkarten zeigten, gelingt sogar eine Reduzierung der Schichtdicke von bis zu 80%. Unter Produktionsbedingungen würde man diesen Wert aufgrund von Schwankungen von Produktionsparametern oder Toleranzen nicht ganz ausreizen, sondern eine 20-30%ige Reduzierung anstreben. Wie umfangreiche Vergleichstests mit beschichteten Proben und Referenzproben unter Ammoniumsulfid- oder Schwefelwasserstoff-Belastung zeigten, kann davon ausgegangen werden, dass die Lebensdauer trotz reduzierter Edelmetallschicht durch die Beschichtung eher noch verlängert wird.

Bei den verschiedenen Anwendungen sind zweierlei Anforderungen an die Beständigkeit zu unterscheiden: Während beim Schmuck vor allem ein hoher Anlauf- und Korrosionsschutz gewünscht ist, kommt bei technischen Anwendungen, wie z.B. bei Kontakten, noch die Abriebfestigkeit hinzu. Der Anlauf- und Korrosionsschutz wird durch eine hervorragende, zweidimensionale Vernetzung der neuen Nanobeschichtung erreicht. Die Abriebfestigkeit ist auf eine starke Reduzierung der Oberflächenreibung zurückzuführen.

Der Auftrag der SAM-Schicht erfolgt durch Chemisorption aus der flüssigen Phase. Vor der Chemisorption werden die Adsorptivmoleküle zuerst bei großen Abständen physisorbiert und erst bei geringerer Entfernung von der Oberfläche chemisorbiert. Die Adsorption findet in einer einzelnen molekularen Schicht statt, alle Sorptionsplätze sind gleichwertig, es gibt keine Wechselwirkungen zwischen benachbarten Sorptionsplätzen und den adsorbierten Molekülen. Die Langmuir-Isotherme, die die Ausbildung monomolekularer Adsorptionsschichten beschreibt, kann eine maximale Beladung der Sorptionsoberflächen abbilden.

Im Vorhaben konnten wichtige Prozessparameter für die spätere großtechnische Umsetzung bestimmt werden (siehe Tabelle 1).

| Thermodynamische Prozessparameter | Ermittelte Werte |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Konzentration der Wirkstoffmoleküle | Die Grenzwerte in der Wirkstoffkonzentration wurden ermittelt. Dabei konnte bei gegebener Zeit und Temperatur ein stufenförmiges Verhalten beobachtet werden. Die Beschichtungslösung benötigt eine Konzentration > 0,2 g/l. |
| Verteilung der Wirkstoffmoleküle in der Beschichtungslösung (Entropie) | Eine homogene Wirkstoffverteilung (wasserklare Beschichtungslösung) konnte durch den bevorzugten Lösungsvermittler erzielt werden (max. Entropie). |
| Prozesstemperatur | Die notwendigen Prozesstemperaturen zeigen eine Abhängigkeit zur Länge der Wirkstoffmoleküle. Für das C16-System gilt der Arbeitsbereich T=45 °C-70 °C. Bei Betrieb im oberen Arbeitsbereich kann die Prozesszeit deutlich verringert werden. |
| Zeit | Die Prozesszeit steht in Abhängigkeit zur Prozesstemperatur. Die minimale Prozesszeit konnte im hohen Temperaturbereich mit 3-6 sec bestimmt werden. |

Tabelle 1: Ermittelte Prozessparameter für die neu entwickelte SAM-Beschichtung

Außerdem wurde für die wasserbasierte SAM-Monolayer der Einsatz verschiedener Kettenlängen C12 – C20 untersucht und in Tabelle 2 zusammengefasst. Die favorisierte Variante V2 ist grau unterlegt.

| Variante | Zusammensetzung | Arbeitspunkt: Konzentrationen | Haltbarkeit der Lösungen | Mögliche Prozess- zeiten | Arbeitsbereich Temperatur | Anwendung und Eigenschaften |
|--------------------|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| V1 | C12+P18+Emulgator | C12: 1g/l P18: 0,5g/l T: 9g/l | min 2 Monate | 5sec - 5min | 20 °C | Einsatz bei T=20°C ist möglich. Zeigt eine hohe Gasphasenstabilität. |
| V2 | C16+P18+ Emulgator | C16: 1g/l P18: 0,5g/l T: 12g/l | min 3 Monate | 5sec - 5min | 45 °C-70 °C | Zeigt eine gute mechanische Schutzfunktion. Besitzt sowohl in der Flüssigphasen als auch Gasphasenbelastung stabile Werte. |
| V3 | C18+P18+ Emulgator | C18: 1g/l P18: 0,5g/l T: 12g/l | min 3 Monate | 5sec - 5min | 50 °C-80 °C | Zeigt eine hohe mechanische Schutzfunktion. In der Gasphasenbelastung zeigen sich Schwächen. |
| V4 | C20+P18+ Emulgator | C20: 1g/l P18: 0,5g/l T: 14g/l | min 2 Monate | 5sec - 5min | 70 °C-90 °C | Zeigt die höchste mechanische Schutzfunktion. Benötigt deutlich höhere Mengen Lösungsvermittler. In der Gasphasenbelastung zeigen sich Schwächen. Momentan nur in Kleinmengen erhältlich.. |
| Bonding Additiv | COOH + Emulgator | COOH: 0,2g/l T: 1g/l | min 2 Monate | 5sec - 5min | 35 °C-50 °C | Einsetzbar als Additiv für die Stammlösungen, um die erzielte Schicht klebbar zu funktionalisieren. |

Tabelle 2: Zusammenfassung der wasserbasierten Monolayer-Entwicklung (grau markiert: favorisierte Variante)

3.4 Ausführliche ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse

3.4.1 Ökologische Bewertung

Als wichtiges ökologisch relevantes Projektergebnis kann festgehalten werden, dass eine wasserbasierte SAM-Monolayer entwickelt wurde, die sich als Schutzschicht für Edelmetalle bei reduzierter Schichtdicke eignet. Es hat es sich als sinnvoll erwiesen, die SAM-Monolayer mit speziellen Ankergruppen für Edelmetalle mit weiteren SAM-Molekülen mit anderen spezifisch wirkenden Ankergruppen zu vermischen, so dass sowohl auf Edelmetalloberflächen, als auch auf oxidischen Materialien, die oft als Grundmetall verwendet werden, wie z.B. Kupfer, eine gute Haftung und ein Schließen von Rissen und Poren erreicht werden. Beschichtungen aus reinem Edelmetall finden sich häufig auf unedleren Untergründen, wie z.B. Kupfer, niederkaratigem Gold oder Stirling-Silber. Der Schutz dieser Untergründe vor Korrosion und Abrieb ist der hauptsächliche Effekt der neuen Beschichtung, um eine Verbreitung von Oxiden unter der Edelmetalldeckschicht zu unterbinden.

Mit der im Vorhaben entwickelten Beschichtung gelingt eine Reduzierung der Edelmetallschichtdicke für Anwendungen im Schmuckbereich um bis zu 50% bei gleicher oder sogar besserer Beständigkeit. Dies wurde im Vorhaben für die Edelmetalle Gold und Silber nachgewiesen. Für eine andere, technische Anwendung zur Beschichtung von Goldkontakten von Flash-Speicherkarten war sogar eine Reduzierung der Goldschicht um 80% möglich, wenn die Kontakte mit der neuen Lösung beschichtet wurden. Unter Produktionsbedingungen würde man diese Reduzierung aufgrund von Schwankungen von Produktionsparametern oder Toleranzen nicht ganz ausreizen, sondern eine 20-30%ige Reduzierung anstreben. So können Gold- und Silberschichten im Schmuckbereich von jetzt 2-5 μm auf 1,4-3,7 μm , in technischen Anwendungen von jetzt 0,2-1 μm auf 0,14-0,75 μm reduziert werden. Im gleichen Verhältnis können der Verbrauch von Galvanikbädern und die entsprechenden Abwässer reduziert werden, wenn weniger Edelmetalle aufzutragen sind.

Die neu entwickelte Beschichtung ist inert und unbedenklich für die Umwelt.

3.4.2 Technologische Bewertung

Die neu entwickelte Nanobeschichtung erreicht alle angestrebten technischen Zielparameter: Wie zahlreiche Tests bestätigen, u.a. Reibungskraftuntersuchungen der Robert Bosch GmbH, ist die neue Beschichtung sehr abriebfest und besitzt gegenüber unbeschichteten Edelmetalloberflächen eine um den Faktor 10 reduzierte Gleitreibung. Die Haptik entspricht der reinen Edelmetallschicht oder verbessert sich sogar, da weniger Reibung durch die glattere Oberfläche entsteht. Die Beschichtung ist nicht sichtbar, da die Schichtdicke unterhalb der halben Wellenlänge des sichtbaren Lichtes von ca. 300 nm liegt. Die neue Oberfläche ist hydrophob und damit schmutzabweisend.

Für die SAM-Monolayer wurde eine Optimierung der Schicht- und der Prozessparameter vorgenommen. Die Vorbehandlung vor dem Auftrag der SAM-Moleküle sollte nicht durch eine galvanische Entfettung stattfinden, sondern am besten durch eine Ultraschall-Reinigung. Zum Auftrag der Beschichtung sind zwei Bäder erforderlich: In einem ersten Bad wird die SAM-Schicht auf Wasserbasis als Primer aufgebracht, in einem zweiten Bad folgt eine Spülung. Eine Warmlufttrocknung schließt die Behandlung ab. Das Vorgehen zum Auftrag der Beschichtung ist schematisch in Abbildung 30 gezeigt. Die entwickelte Beschichtung kann aber auch im Bandverfahren aufgebracht werden.

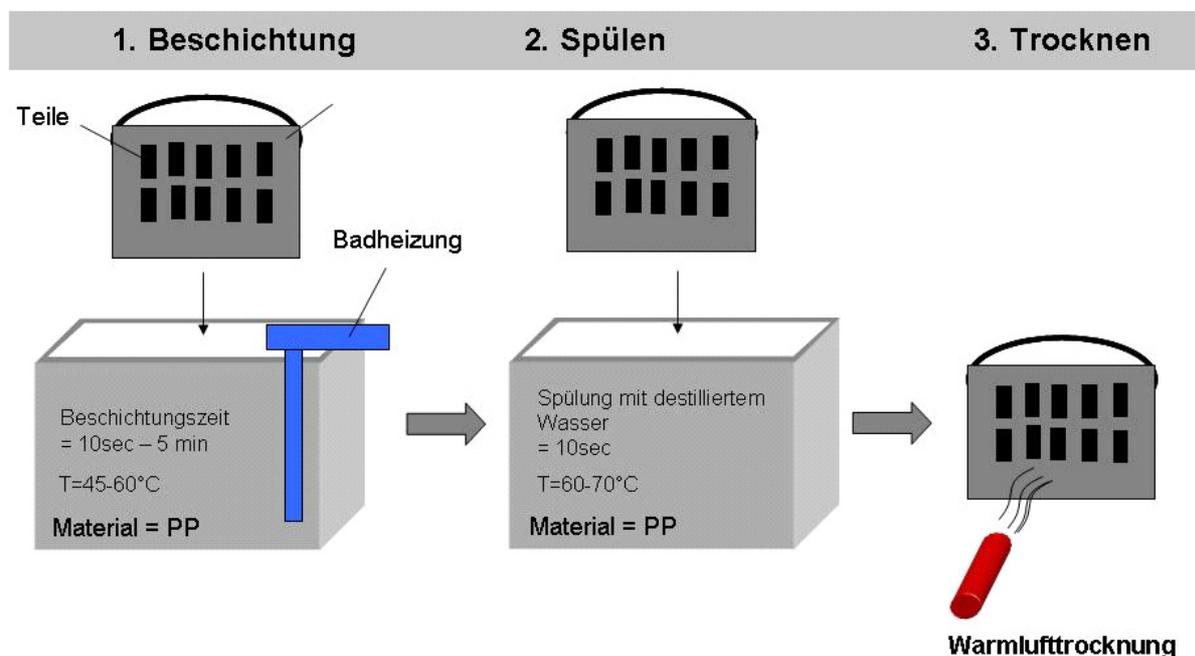


Abbildung 30: Beschichtungskonzeption zum Auftrag der entwickelten Nanoschicht

3.4.3 Ökonomische Bewertung

Die Kosten der neuen Beschichtung schlagen mit ca. 20% des eingesparten Edelmetalls zu Buche. Wenn z.B. 1 µm an Schichtdicke (entsprechend 20-30% der Gesamtschicht) und damit etwa 10 Cent eingespart würden, würde die neue Beschichtung 2 Cent kosten, so dass für den Anwender unter dem Strich eine Ersparnis von 8 Cent bliebe. Somit wurde das Ziel für die Wirtschaftlichkeit des neuen Verfahrens erreicht.

3.5 Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Der Hauptzielmarkt für die Vorhabensergebnisse ist die Schmuckindustrie (Edelmetall-beschichteter Schmuck), wobei sich die nanotechnologische Beschichtung auch für die elektrische Kontakttechnik eignet.

Der Pilotanwender, die Firma Heimerle + Meule, ist von der neuen Beschichtung überzeugt und wird sie als Vertriebspartner der Firma NanoCraft in Deutschland seinen Kunden anbieten. Die Kunden ihrerseits werden weitere Tests durchführen, insbesondere Untersuchungen zum Anlaufschutz, bevor die Beschichtung übernommen wird. Während die Schmuckindustrie in Deutschland zwar eine etablierte Branche, aber kein Wachstumssegment ist, stellt sie in Fernost und gerade in Indien einen boomenden Markt dar. Daher ist dort die Nachfrage nach Einsparungsmöglichkeiten ungleich größer. NanoCraft hat sich eine Mitwirkung auf diesen Märkten durch Vertriebspartnerschaften gesichert. Jeweils eine indische und eine chinesische Firma für Galvanikbedarf, die die lokalen Marktmechanismen genau kennen, vermarkten die neuen Produkte. NanoCraft wird mit diesen Vertriebspartnern Marketingaktivitäten durchführen und auf Messen ausstellen.

Zur Erfüllung einer Auflage des Zuwendungsbescheides hat Herr Dr. Akari von der NanoCraft Coating GmbH Projektergebnisse in Indien auf einer Galvanikmesse in Form eines Plenarvortrages präsentiert. Es handelte sich um die einschlägige Messe Indian Surface Finishing ISF, die vom 11.-13. Februar 2011 in Mumbai stattfand und auf der die Zielgruppe für die Projektergebnisse anwesend war. Sie wurde vom indischen Verband für Oberflächenveredelung organisiert. Weiterhin ist in Deutschland ein Fachartikel in der Goldschmiedezeitschrift oder einer Galvanikzeitschrift geplant.

Neben der Schmuckindustrie konnten über die Vertriebspartner weitere, hochinteressante Anwendungsmöglichkeiten für die Projektergebnisse erschlossen werden. Edelmetalle wie Gold und Silber kommen in Flash-Speicherkarten und LED-Frames und damit in Massenprodukten wie Handy, TV und Auto zum Einsatz. Ein Interessent aus China, der pro Monat ca. eine Million LED-Frames produziert, stellt seine Produktion von Silberschichtdicken auf Kupferleitern von bisher 5 µm auf jetzt 4 µm um. Damit dies gelingt, soll das neue Produkt von NanoCraft eingesetzt werden. Zwar könnten sogar noch größere Einsparungen von bis zu 50% erzielt werden, jedoch bevorzugt man in der Massenproduktion eine höhere Sicherheit, da Produktionsparameter schwanken oder Komponenten Toleranzen aufweisen können.

In Deutschland hat die Firma Bosch Interesse an der Beschichtung gezeigt, um Steckkontakte für den Kfz-Bereich mit einer geringen Gleitreibung zu versehen.

Zur Unterstützung von Produktion, Vertrieb und Qualitätssicherung wird bei NanoCraft eine Lehrstelle eingerichtet. NanoCraft wird von der neuen SAM-Beschichtung Konzentrate herstellen und nach Indien und China exportieren.

4 Fazit

Die Entwicklungsarbeiten hatten das Ziel, durch eine nanotechnische Beschichtung als Schutzschicht auf Edelmetallschichten die erforderliche Edelmetallschichtdicke um 50-70% zu reduzieren. Dieses Ziel wurde in Form einer SAM-Beschichtung mit kurzkettigen Molekülen und spezieller Ankergruppe für Edelmetall-Oberflächen, die mit zusätzlichen SAM-Molekülen mit anderen Ankergruppen für oxidische Grundmaterialien vermischt wird, erreicht. Die neue Beschichtung ist unbedenklich für die Umwelt, da sie wasserlöslich und inert ist. Mit Kosten von nur ca. 20% des eingesparten Edelmetalls ist die neue Beschichtung wirtschaftlich sehr interessant.

Im Vorhaben wurden verschiedene Varianten nanotechnologischer Beschichtungen untersucht, wobei sich die SAM-Monolayer unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten und wegen der einfachen Handhabung am besten eignet. Auch die Di-Layer und die SAM-Polymerbeschichtung können im Tauchverfahren aus wasserbasierten Lösungen aufgebracht werden. Allerdings erfordern sie mehrere Tauchvorgänge und der Polymeransatz hat sich in Feldversuchen als nicht produktionsfähig erwiesen, da es bei manchen Teilen, wie z.B. bei feinen Kettengliedern, zu Verklebungen kam.

Mit den erfolgreichen Projektergebnissen liegt eine Win-Win-Situation vor:

- 1) Der Endkunde spart Kosten, indem dünnere Edelmetallaufgaben ermöglicht werden.
- 2) Als Umwelteffekt werden Rohstoffe für nachrückende Generationen eingespart, sowie Galvanikabwässer durch längere Badstandzeiten.
- 3) Die Firma NanoCraft kann sich in einem neuen Markt positionieren. Dabei ist die neue Beschichtung gleichermaßen für den Schmuckbereich, als auch für technische Anwendungen interessant.
- 4) Die Kunden von NanoCraft können durch eine innovative, umweltfreundliche Technik auf sich aufmerksam machen und ihrerseits die Kundenbindung verbessern, nicht zuletzt durch eine kostengünstigere Produktion.

Aus dem Projekt könnte möglicherweise ein Anschlussvorhaben resultieren. Die Firma SANDISK, ein weltweit führender Hersteller von Flash-Speicherkarten, hat Interesse bekundet, Kontakte mit korrosionshemmenden Beschichtungen zu versehen und führt derzeit erste Versuche mit der neuen Beschichtung durch. Allerdings handelt es sich um Kontakte mit sehr geringen Signalstärken, die evtl. von Beschichtungen verfälscht würden. Da im Vorhaben mehr die optische Erscheinung der Beschichtung behandelt wurde, aber weniger Wert auf die elektrischen Eigenschaften gelegt wurde, könnte eine neue Herausforderung darin bestehen, eine Nanoschicht mit hoher Leitfähigkeit für Kontakte zur Übertragung niedriger Ströme und Spannungen zu entwickeln.

Literaturverzeichnis

- [1] Praktische Galvanotechnik, Leuze Verlag

- [2] Albert Klotz: „Edelmetalle und ihre Verfügbarkeit“, Fachzeitschrift Galvanotechnik 11/2007, Eugen G. Leuze Verlag

- [3] Gesellschaft für bedrohte Volker,
<http://www.gfbv.it/2c-stampa/2007/070319de.html>

- [4] Galvanotechnik 12/2004

- [5] D. Kartlüke, R. R. Scholz, M. J. Funk und M. E. Baumgärtner: „Anlaufschutz und Reibminderung mit Thiolen auf Silberoberflächen“, Fachzeitschrift Galvanotechnik, 83/1992

- [6] Kevin Raiber: „Herstellung von Mikrosensoren durch Softlithographie unter Verwendung organischer Monoschichten“, Dissertation Universität Hamburg, 2005

Anhang

- Plenarvortrag von Dr. Akari, Geschäftsführer der NanoCraft Coating GmbH, auf der Messe Indian Surface Finishing ISF in Indien

NANOCOATINGS TECHNOLOGY IN SURFACE FINISHING

**Lecture Presentation during ISF 2011 Exhibition and Conference,
11-13 February 2011, Mumbai, India**

Dr. Sabri Akari
NanoCraft Coating GmbH
Innovationcenter Engen
D-78234 Engen, Germany

Phone: +49 (0) 7733 948445
Fax : +49 (0) 180 3551807733
www.NanoCraft.de
akari@nanocraft.de

Abstract:

One of the emerging areas of nanotechnology is nanocoating technology. Nanocoatings are finding applications for corrosion resistance, anti-tarnishing, passivation, lubricity and as base-coats. The presentation discusses the various types of products already available, the application areas and methods of analysis. Besides, the current market and the projections are discussed. Due to the constantly increasing prices of noble metals, it is becoming important to decrease their consumption while keeping same performance. Nano-technological methods and products with this goal will be described.