



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

634 602

⑬ Gesuchsnummer: 7829/77

⑬ Inhaber:
Siemens Aktiengesellschaft, Berlin und München,
München 2 (DE)

⑭ Anmeldungsdatum: 27.06.1977

⑬ Priorität(en): 09.08.1976 DE 2635798

⑬ Erfinder:
Dr. Siegfried Birkle, Höchstadt/A (DE)
Dr. Richard Dötzer, Nürnberg (DE)
Eva Rissel, Forchheim-Buchenhofen (DE)

⑬ Patent erteilt: 15.02.1983

⑬ Vertreter:
Siemens-Albis Aktiengesellschaft, Zürich

⑭ Verfahren zum stromlosen katalytischen Abscheiden von Aluminium.

⑮ Die Oberfläche von isolierenden und leitfähigen Materialien (Substraten) wird (1) unter Ausbildung einer filmbildenden feuchtigkeitsunempfindlichen Schicht mit einer grenzflächenaktiven Verbindung katalysiert durch kurzzeitiges Tauchen in eine verdünnte Lösung (a) eines Esters oder Acylats von Titan, Zirkon oder Vanadin, die am Metallatom mit kurz- und langkettigen organischen Resten substituiert sind oder (b) eines Chlorids der Übergangsmetalle der IV. und V. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente und wasserhaltigen Metallseifen mehrwertiger Metalle, vorzugsweise Aluminiumseifen (2) intensiv gespült in aprotischen Solventien, vorzugsweise solchen mit einem Siedepunkt über 100°C und (3) getaucht in eine 1- bis 4%ige Lösung von Trialkylaminen in einem Lösungsmittelgemisch aus Aromaten und hochviskosen Aliphaten. Die Alu-Schicht scheidet sich haftfest und homogen ab.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum stromlosen katalytischen Abscheiden von Aluminium aus aprotischen Alankomplexbädern auf Oberflächen von isolierenden oder leitfähigen Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der zu aluminierenden Substrate (1) zunächst mittels einer verdünnten Lösung eines grenzflächenaktiven Katalysators aktiviert, (2) das aktivierte Substrat in aprotischen Solventien intensiv gewaschen und (3) nachfolgend in einer 1- bis 4%ige Lösung von Trialkylaminalan in einem Lösungsmittelgemisch aus Aromaten und hochviskosen Aliphaten getaucht wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als grenzflächenaktiver Katalysator eine verdünnte Lösung von Estern oder Acylaten von Titan, Zirkon und Vanadin, die an einem Metallatom durch kurz- und langketige organische Reste substituiert sind, eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als grenzflächenaktiver Katalysator eine Lösung von Chloriden der Übergangsmetalle der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und wasserhaltigen Metallseifen mehrwertiger Metalle eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in hoher Verdünnung eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator gelöst in einem unpolaren Lösungsmittel eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Patentanspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des zu aluminierenden Substrats in einer 2- bis 10%igen aliphatischen Lösung eines gemischten Esters oder Acylats von Titan, Zirkon oder Vanadin aktiviert wird.

8. Verfahren nach Patentanspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des zu aluminierenden Substrats in einer ätherischen Lösung des Katalysators und der Seife im Stoffmengenverhältnis 2000 bis 200:1 aktiviert wird.

9. Aluminierbad zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es eine 1-4%ige Trialkylaminalanlösung von Paraffinöl und Toluol im Volumenverhältnis von 4:1 bis 3:7 ist.

10. Anwendung des Verfahrens nach Patentanspruch 1 zum Beschichten von Beurteilen der Elektrotechnik.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum stromlosen katalytischen Abscheiden von Aluminium aus aprotischen Alankomplexbädern auf Substratoberflächen.

Es ist bekannt, dass Titanetrachlorid die Zersetzungstemperatur von Aluminiumwasserstoffverbindungen erheblich herabsetzt. Gemäß dem in der DT-AS 1 621 227 beschriebenen Verfahren kann auf einem Substrat Aluminium in Gegenwart eines Zersetzungskatalysators beispielsweise einer oder mehrerer Verbindungen von Metallen der Gruppe IVB und VB des Periodensystems der Elemente aus einer Aluminiumhydridverbindung, beispielsweise komplexen Alkali-, Erdalkali- oder Magnesiumaluminumhydriden abgeschieden werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass hierbei der Katalysator auf dem Substrat nicht fest haftet. Der Katalysator löst sich im Aluminierbad vom Substrat ab und das Substrat ist uneinheitlich beschichtet. Vielfach ist die Katalysatorschicht zu dick. Statt einer Substrataluminierung erfolgt Ablösung des Katalysators im Aluminierbad vom Substrat

und eine Zersetzung des Tauchaluminierbades. Ein technisch brauchbares Aluminierverfahren ist auf dieser Grundlage in der Praxis nicht verifizierbar. Es fehlen bestimmte Voraussetzungen hinsichtlich der Aktivierung von Substraten und der eigentlichen Aluminiummetallierung. Unter Verwendung der in der DT-AS 1 621 227 angegebenen Katalysatoren kann die zu aluminierende Unterlage nicht mit einem festhaftenden Katalysatorfilm belegt werden, der für die Abscheidung von Aluminium auf der Oberfläche des Substrats erforderlich ist.

10 Die in der DT-AS als Katalysatoren genannten Stoffe sind nicht adsorptiv auf dem Substrat gebunden. Sie lösen sich im Aluminierbad ab.

Aufgabe der Erfindung ist die Herstellung von haftfesten, dichten und homogenen Aluminiumüberzügen auf isolierenden und leitfähigen Materialien durch stromloses 15 Abscheiden von Aluminium in flüssiger Phase in Gegenwart von grenzflächenaktiven Katalysatoren, bei dem die ein- gangs geschilderten Nachteile vermieden sind und bei dem sich das verwendete Aluminierbad selbst bei Temperaturen 20 von ca. 100°C nicht thermisch zersetzt.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Oberfläche von zu aluminierenden Substraten (1) zunächst mittels einer verdünnten Lösung eines grenzflächenaktiven Katalysators aktiviert, (2) das aktivierte Substrat 25 in aprotischen Solventien intensiv gewaschen und (3) nachfolgend in eine 1- bis 4%ige Lösung von Trialkylaminalan in einem Lösungsmittelgemisch aus Aromaten und hochviskosen Aliphaten getaucht wird. Vorzugsweise werden Katalysator- und Spülbäder mit hochsiedenden Lösungsmitteln 30 verwendet.

Die erfindungsgemäß verwendeten grenzflächenaktiven Zersetzungskatalysatoren sind wenig feuchtigkeitsempfindlich und sie haben eine hohe katalytische Wirksamkeit hinsichtlich der Zersetzung von Alanen bei niedrigen Temperaturen. Sie gewähren eine gleichmäßige Aktivierung der Substratoberfläche. Die Abscheidung des Aluminium erfolgt gleichzeitig auf der gesamten Substratoberfläche. Sie ziehen festhaftend aus flüssiger Phase auf das Substrat auf, wobei es für viele Fälle von Vorteil ist, dass sie filmartig auf das Substrat aufziehen. Bei Verwendung der grenzflächenaktiven Zersetzungskatalysatoren gemäß der Erfindung erhält man eine homogene Aluminiumbeschichtung.

Geeignete isolierende Materialien sind beispielsweise Glas, Aluminiumoxidkeramik, hydrophobiertes Teflon, Silicium, Siliciumdioxid, Berylliumoxidkeramik.

Geeignete leitfähige Materialien sind beispielsweise Kupfer, Nickel, Stahl.

Die grenzflächenaktiven Katalysatoren können erfindungsgemäß (a) verdünnte Lösungen von modifizierten Estern oder Acylaten von Titan, Zirkon und Vanadin, die an einem Metallatom durch kurz- und langketige organische Reste substituiert sind, enthalten. Als besonders geeignet haben sich Ester und Acylate der genannten Übergangsmetalle mit kurzkettigen Alkylgruppen wie Isopropyl und Butyl erwiesen. Langkettige Alkylreste mit mindestens 8, vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, stellen die Schutzkomponente gegen Feuchtigkeitsempfindlichkeit dar. Die Schutzwirkung basiert hierbei auf einer Zunahme der hydrophoben Eigenschaften des Übergangsmetallesters bzw. Acylats.

60 Die gemischten Ester der Übergangsmetalle von Titan, Zirkon und Vanadin können durch Zugabe der gewünschten Menge des höheren Alkohols zum niedrigkettigen Ester hergestellt sein. Hierbei erfolgt eine teilweise Substitution des niederen Alkohols durch den höheren. Es ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass die langketigen Alkylreste der modifizierten Ester die Filmbildung fördern, so dass sie haftfest und einheitlich als transparenter Film auf das Substrat aufziehen.

Das entsprechende gilt auch für die Acylate bzw. für die teilweise acylierten Ester. Es ist ein grosser Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens, dass der Kondensationsgrad der Ester und Acylate keinen dominanten Einfluss auf deren katalytische Wirksamkeit hat.

Wenn auch die Verwendung der reinen Ester zur Aktivierung im Prinzip möglich ist, so hat sich dennoch die Verwendung der genannten Katalysatoren in hoher Verdünnung, nämlich in Konzentrationen im Bereich von vorzugsweise 10^{-4} bis 2 Gew.% als besonders günstig erwiesen.

Auch die Polarität des Lösungsmittels übt einen signifikanten Einfluss auf die Grenzflächenaktivität der Zersetzungskatalysatoren und damit auf eine einheitliche Plattierung mit Aluminium aus. Unpolare Lösungsmittel, vorzugsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 15 C-Atomen haben sich besonders bewährt.

Als besonders geeignet haben sich beispielsweise bei der Aluminierung von Glas Alkylmetallate der obengenannten Übergangsmetalle erwiesen. In anderen Fällen zeichneten sich die Acylate oder acylierten Alkylmetallate der oben erwähnten Übergangsmetalle als besonders vorteilhaft aus.

Ein ganz besonderer Vorteil dieser erfindungsgemäss eingesetzten Katalysatoren ist schliesslich auch darin zu sehen, dass keine Halogenionen bzw. Alkalimetallionen vorhanden sind, welche die elektrischen Eigenschaften von p-n-Übergängen negativ beeinflussen können. Sie eignen sich daher ganz besonders zur Aluminierung von elektronischen Bauteilen.

Gemäss einer weiteren vorteilhaften Ausbildung der Erfindung kann auf der Oberfläche des zu aluminierenden Materials auch eine festhaftende, filmbildende und relativ feuchtigkeitsunempfindliche, aktivierend wirkende Schicht erzeugt werden durch (b) Tauchen des Substrats in eine Lösung von Chloriden der Übergangsmetalle der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, vorzugsweise Titantrachlorid und wasserhaltigen Metallseifen mehrwertiger Metalle, vorzugsweise Aluminiumseifen.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform wird eine ätherische Lösung von wasserhaltigem Aluminiumtripalmitat und Titantrachlorid zur Aktivierung des Substrats verwendet. Geeignet sind ferner auch beispielsweise wasserhaltiges Aluminiumtristearat, Mono- oder Distearinsäuredervative und andere wasserhaltige Seifen.

Die Katalysatoren und die Seifen sind in Lösung in variierenden Verhältnissen vorhanden. Stets ist aber der Gehalt des Katalysators grösser als der des Seifenmoleküls. Die Lösungen enthalten 10^{-5} bis 1 Mol, vorzugsweise 0,001 bis 0,006 Mol Aluminiumseife pro Liter Lösung. Die Menge an Katalysator ist entsprechend. Das Verhältnis der Seife zum Katalysator liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 0,0005 und 0,005. Der Wassergehalt des Katalysatorsystems liegt zwischen 10^{-6} und 3 Gew.%.

Es war überraschend, dass solche Kombinationen grenzflächenaktive Katalysatoren für die Abscheidung von Aluminium aus Alankomplexen sind. Die Katalysatoren ziehen gleichmässig aus Lösungen als transparente hauchdünne Filme auf das Substrat auf. Diese Aktiviermethode ist besonders vorteilhaft bei Substraten, die in Kohlenwasserstoffen löslich oder quellbar sind und daher mit dem erstgenannten Aktivierverfahren nicht sensibilisiert werden können.

Durch den nachfolgenden Verfahrensschritt, das erfindungsgemäss intensive Waschen des aktivierten Substrats in aprotischen Solventien werden die lose am Substrat anhängenden Katalysatorteilchen entfernt. Dadurch erreicht man, dass das Aluminierbad beim Eintauchen des aktivierten Substrats nicht zersetzt wird. Durch diesen intensiven Waschvorgang wird es auch möglich, insbesondere Substrate mit Vertiefungen nachfolgend homogen und haftfest durch

Tauchen zu aluminieren. Andererseits wird durch den intensiven Waschvorgang in organischen Solventien die Aktivität der Katalysatoren hinsichtlich der Zersetzung von Aluminiumwasserstoffverbindungen nicht geschmälert.

5 Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens werden die aktivierten Substrate in hochsiedenden Lösungsmitteln, vorzugsweise solchen mit einem Siedepunkt über 100°C intensiv gespült. Nach dem Spülen bleibt ein hydrophober Flüssigkeitsfilm auf der aktivierten Substratoberfläche zurück, der den Katalysator zusätzlich gegen Feuchtigkeit schützt.

10 Anschliessend wird erfindungsgemäss das aktivierte und intensiv gespülte Substrat in das Aluminierbad mit einer Temperatur von 40 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 80°C 15 getaucht. Dabei scheidet sich während 1 bis 2 Minuten eine dichte Aluminiumschicht homogen und haftfest auf dem Substrat ab.

Das Aluminierbad enthält erfindungsgemäss Trialkylaminalan in einem Lösungsmittelgemisch von Aromaten und 20 hochviskosen Aliphaten. Das Bad ist leicht handhabbar und nicht selbstentzündlich. Es wird eine 1- bis 4%ige Lösung von Trialkylaminalen in der das Volumenverhältnis von Paraffinöl zu Toluol 4:1 bis 3:7 ist, verwendet.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können nach 25 spezieller materialgerechter Vorbehandlung isolierende und leitfähige Materialien und Bauteile homogen und haftfest aluminiert werden, so z.B. Elektronikbauteile und Reflexoren.

30 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Verschiedene Unterlagen werden bei Raumtemperatur 1 Minute in ein Katalysatorbad, das pro Liter Diäthyläther, 35 0,045 Mol $TiCl_4$ und 0,0022 Mol wasserhaltiges Aluminiumtristearat enthält, eingetaucht. Das verwendete Aluminiumstearat enthält 0,5% Wasser. Das aktivierte Substrat wird aus der tiefrotbraun gefärbten Katalysatorlösung herausgezogen und bei Raumtemperatur $\frac{1}{2}$ Minute lang intensiv in Diäthyläther gespült. Die so behandelte Unterlage wird 1 Minute in ein Tauchbad von 80°C gesenkt, das 2 g Trimethylaminalan, 40 gelöst in 88 ml eines Lösungsmittelgemisches von Toluol und Präffinöl, DAB 7 im Volumenverhältnis 30:70 enthält. Nach Entnahme aus dem Aluminierbad ist das Substrat gleich- 45 mässig mit einem festhaftenden Überzug beschichtet.

In der folgenden Tabelle sind einige verwendete Unterlagen und das Aussehen des erhaltenen Überzuges zusammengefasst:

50 Unterlage	Aussehen des Aluminiumüberzuges
Glas	spiegelnd
55 Kupfer (poliert)	spiegelnd
Nickel	spiegelnd
Stahlblech (sandgestrahlt)	silberhell, matt
Al ₂ O ₃ -Keramik	spiegelnd
BeO-Sinterkeramik	silberhell, matt
60 Teflon (hydrophiliert)	silberhell, matt

Beispiel 2

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wird ein Glassubstrat in 65 eine 0,0045 m Katalysatorlösung von $TiCl_4$ in Diäthyläther, der 0,0022 Mol Aluminiumhydroxydistearat zugesetzt worden sind, eingetaucht. Nach intensiver Spülung des aktivierten Substrats in Äther bei Raumtemperatur, scheidet sich

im oben beschriebenen, 80°C warmen Tauchaluminierbad spiegelndes, festhaftendes Aluminium gleichmässig auf der Substratoberfläche ab.

Beispiel 3

Ein gleich gutes Ergebnis wird auch erhalten beim Ein-tauchen eines Kupferbleches in eine 0,045 m Katalysatorlösung von $TiCl_4$ in Butyläther, in der zusätzlich 0,001 Mol Aluminiummoleat gelöst worden sind.

Zum Vergleich zu den vorgenannten Beispielen wird ein Glassubstrat in einer 0,045 m Lösung von $TiCl_4$ in Diäthyläther ohne Zusatz einer der vorgenannten Aluminiumseifen katalysiert. Nach intensivem Spülen der aktivierten Unterlage scheidet sich im Trimethylaminalanbad kaum noch Aluminium auf der Substratoberfläche ab. Nur an einigen Stellen kann man hauchdünnes, nicht kohärentes Aluminium feststellen.

Führt man den gleichen Aluminierversuch ohne Spülen des katalysierten Substrats durch, löst sich der lose auf der Oberfläche der Unterlage anhaftende Katalysator rasch im Aluminierbad ab. Statt eines Aluminiumüberzuges auf dem Substrat tritt eine rasche Zersetzung des Alanbades unter Abscheidung von grauem, pulverigem Aluminium ein. Das gleiche Phänomen tritt auch in anderen Alanbädern auf.

Beispiel 4

Eine hydrophilierte Siliciumscheibe wird in eine 0,045 m Katalysatorlösung von $TiCl_4$ in einem Lösungsmittelgemisch von 60 Vol.% Diäthyläther und 40 Vol.% Hexan, dem 0,002 Mol Aluminiumtristearat zugegeben werden, eingetaucht. Nach intensiver Spülung der aktivierten Scheibe in einem Lösungsmittelgemisch von 50 Vol.% Äther und 50 Vol.% Hexan, überzieht sich das so behandelte Silicium im obengenannten Aluminierbad einheitlich mit spiegelndem Aluminium. Es ist anwendungstechnisch von besonderem Interesse, dass das chemisch abgeschiedene Aluminium wesentlich besser auf dem Silicium haftet als Aluminium, das bei gleicher Substrattemperatur aufgedampft wurde.

Beispiel 5

Analog der in Beispiel 4 geschilderten Verfahrensweise wird eine Aluminiumplattierung mit Eisentripalmitat als Katalysatorkomponente durchgeführt.

Der glänzende Aluminiumüberzug haftet gut auf der Unterlage.

Beispiel 6

Ein anodisch oxidiertes Aluminiumblech wird in eine 0,045 m Lösung von $TiCl_4$ in Diäthyläther, die zusätzlich 0,001 Mol Stearinsäure enthält, getaucht. Das aktivierte Substrat wird intensiv in Äther gespült. Nach dem Tauchen in ein Aluminierbad der oben beschriebenen Zusammensetzung ist es einheitlich mit Aluminium überzogen.

Beispiel 7

Analog der in Beispiel 6 geschilderten Verfahrensweise wird eine Aluminiumplattierung mit Palmitinsäure als Katalysatorzusatz durchgeführt.

Beispiel 8

Analog der in Beispiel 6 geschilderten Verfahrensweise wird eine Aluminiumplattierung mit Ölsäure als Katalysatorzusatz durchgeführt.

Beispiel 9

Ein Glassubstrat wird nach vorheriger Entfettung in Chromschwefelsäure, Spülen in Wasser und Trocknen in einer Katalysatorlösung eingetaucht, welche 0,0045 Mol $TiCl_4$

und 0,001 Mol des Mono-Aluminiumsalzes der Tetradecan-dicarbonsäure in 1 l eines Lösungsmittelgemisches von 60 Vol.% Äther und 40 Vol.% Hexan enthält. Nach intensivem Spülen des aktivierten Substrates in Äther wird das Substrat 1 Minute in das oben beschriebene Aluminierbad bei 80°C eingetaucht. Nach Entnahme aus dem Aluminierbad ist das Substrat einheitlich mit einem festhaftenden Aluminiumüberzug beschichtet.

Beispiel 10

Ein Teflonstreifen, der zuvor mit EX T-9 behandelt wurde, wird nach intensivem Spülen in THF und Wasser und anschliessendem Trocknen in ein Katalysatorbad getaucht, das 0,0005 Mol $TiCl_4$ und 0,0005 Mol 12-Äthoxy-aluminiumtristearat gelöst in 1 l Hexan enthält. Das aktivierte Material wird in Hexan intensiv gespült und anschliessend in das oben beschriebene Aluminierbad getaucht. Das Aluminium scheidet gleichmässig auf der Substratoberfläche ab.

Beispiel 11

Ein oxidfreier Kupferstreifen wird 30 Sekunden in eine 2,10⁻⁵ m Katalysatorlösung von Äthyltitannat in Hexan von 20 bis 25°C getaucht und hernach etwa die gleiche Zeit im gleichen Lösungsmittel gespült. Beim Kontakt mit dem in Beispiel 1 beschriebenen Tauchaluminierbad überzieht sich das Substrat einheitlich mit einem äusserst festhaftenden Aluminiumüberzug.

Die gleichen Ergebnisse erzielt man auch, wenn anstelle des Äthyltitannats die entsprechenden Verbindungen des Zirkons oder Vanadins eingesetzt werden.

Beispiel 12

In der gleichen Weise wie in Beispiel 11 wird eine Siliciumdioxidscheibe aktiviert und aluminiert, nur mit dem Unterschied, dass das Lösungsmittel des Katalysators und des Spülades n-Octan ist. Es bleibt hierbei nach den einzelnen Behandlungsschritten das schwerflüchtige Lösungsmittel als flüssiger Film auf dem Substrat zurück und schützt die darunterliegende Katalysatorschicht vor Feuchtigkeit.

Der gleiche Schutzeffekt wird auch erzielt, wenn dem Katalysatorbad und dem Spülbad, die ein niedriger siehendes Lösungsmittel enthalten, 1-2 Tropfen dickflüssiges Paraffinöl DAB 7 zugesetzt werden.

Zum Vergleich zu den Beispielen 11 und 12 werden als Katalysatorsubstanzen Stearylitanat oder Octyltitannat verwendet. Obwohl diese Verbindungen Alanverbindungen katalytisch zersetzen, eignen sie sich wegen ihrer Grenzflächenaktivität nicht als Katalysatoren. Spült man ein Substrat nach dem Eintauchen in das Katalysatorbad in einem organischen Lösungsmittel, so löst sich der Katalysator vollständig im Spülbad. Unterlässt man das Spülen und taucht das mit Katalysator beschichtete Substrat direkt ins Tauchaluminierbad, so löst sich ebenfalls der Katalysator vom Substrat und initiiert augenblicklich die vollständige Selbstzerstörung der Aluminiersubstanz.

Beispiel 13

In gleicher Weise wie in Beispiel 11 wird ein profiliertes Glasteil mit Vertiefung in einer 10⁻⁵ m Katalysatorlösung von Stearyläthyltitannat in Octan aktiviert. Nach intensivem Spülen des Substrates in Octan scheidet sich im Aluminierbad haftfest Aluminium auf der Substratoberfläche ab.

Die Einführung des hydrophoben Stearylrestes anstelle einer Äthylgruppe macht den Katalysator unempfindlich gegen Feuchtigkeit.

Wird das aktivierte Probestück mit seinen Vertiefungen dagegen ohne intensives Spülen direkt ins Tauchaluminierbad gebracht, so läuft die in den Vertiefungen im Über-

schuss vorhandene Katalysatorlösung ins Aluminierbad und initiiert die Selbstzersetzung des Trimethylaminalans. Hierdurch wird das Bad rasch unbrauchbar.

Verwendet man zum Vergleich zu den Beispielen 11 bis 13 koordinativ wirkende Lösungsmittel für den Katalysator bzw. das Spülbad, so geht die Grenzflächenaktivität des Katalysators verloren und man erzielt keine Aktivierung bzw. Aluminierung des Substrates.

Beispiel 14

In gleicher Weise wie in Beispiel 11 wird eine Beryllium-

oxidscheibe in eine 10^{-4} m Katalysatorlösung von Äthyltitannatstearat in Hexan getaucht und nachfolgend in dem gleichen Lösungsmittel gespült. Im Aluminierbad scheidet sich dann gleichmäßig Aluminium auf der Substratoberfläche ab. Die silberhelle und matte Aluminiumschicht lässt sich ohne weitere Vorbehandlung galvanisch mit Aluminium verstärken.

Die gleichen Resultate erhält man auch, wenn man als Katalysatorsubstanz statt der in den Beispielen 13 und 14 beschriebenen Titanverbindungen die entsprechenden Verbindungen des Zirkons und Vanadins einsetzt.