



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 035 229 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
13.09.2000 Patentblatt 2000/37

(51) Int. Cl.⁷: **C23C 18/44**

(21) Anmeldenummer: **00103134.3**

(22) Anmeldetag: **16.02.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **05.03.1999 DE 19909678**

(71) Anmelder: **ROBERT BOSCH GMBH
70442 Stuttgart (DE)**

(72) Erfinder:
• **Weber, Lothar
70499 Stuttgart (DE)**
• **Brinz, Thomas
73266 Bissingen unter der Teck (DE)**
• **Kuttesch, Edith
81549 München (DE)**

(54) **Rhodiumbad und Verfahren zum Abscheiden von Rhodium**

(57) Es wird ein Rhodiumbad und ein Abscheideverfahren von Rhodium auf einem Substrat mit einer hohen Badausbeute vorgeschlagen, das sich insbesondere zum stromlosen Abscheiden von Rhodium auf weitgehend beliebigen Substraten eignet. Das Bad enthält mindestens eine gut wasserlösliche Rhodiumverbindung sowie Wasser als Lösungsmittel. Als Rhodiumverbindung eignet sich besonders Ammoniumdi(Pyridin-2,6-dicarboxylat)-Rhodium(III), $\text{RhCl}_x(\text{NH}_3)_{6-x}$, ein Rhodiumacetat, ein Triethyltetraminkomplex von Rhodiumchlorid oder ein Diethylentriaminkomplex von Rhodiumchlorid. Die Abscheidung erfolgt bevorzugt bei 80°C bis 90°C bei einem pH-Wert von 8 bis 9. In dem Rhodiumbad ist bevorzugt eine Menge von 1 bis 50 g/l der Rhodiumverbindung lösbar.

EP 1 035 229 A1

Beschreibung

Stand der Technik

[0001] Die Erfindung betrifft ein Rhodiumbad und ein Verfahren zum Abscheiden von Rhodium auf einem Substrat, insbesondere zum stromlosen Rhodinieren von Oberflächen, nach der Gattung der Hauptansprüche.

[0002] Stromlose Metallisierungsverfahren oder Metallisierungsbäder werden, im Gegensatz zu galvanischen Verfahren, insbesondere zur Beschichtung von nichtleitenden Oberflächen, von Pulvern oder von Bauteilen oder Substraten eingesetzt, die nicht oder nur unter großem Aufwand einzeln kontaktiert werden können.

[0003] Ein Beispiel für ein derartiges Bad zum stromlosen Vergolden von Oberflächen oder Pulvern ist beispielsweise in DE 197 45 797.5 vorgeschlagen worden.

[0004] Ähnliche Bäder zum stromlosen Abscheiden von Rhodium sind jedoch in der Literatur bisher nur einzeln beschrieben. Eine Fundstelle dazu ist Molloroy & Hajdu, „Electroless Plating: Fundamentals and Applications“, (1990), American Electroplaters and Surface Finishers Society. Die daraus bekannten Bäder zum stromlosen Abscheiden von metallischem Rhodium leiden jedoch an geringen Badausbeuten, d.h. das eingesetzte Rhodium wird unkontrolliert an der Gefäßwand abgeschieden oder fällt während der Metallisierung aus dem Bad aus, so daß nur wenige Prozent der eingesetzten Rhodiumverbindung zur eigentlichen Abscheidung oder Metallisierung genutzt werden und somit eine kontrollierte bzw. definierte Rhodinierung von Substraten kaum möglich ist. Überdies sind bekannte Bäder anfällig gegenüber geringen Schwankungen der Badparameter hinsichtlich Temperatur, pH-Wert und der Konzentrationen der eingesetzten Badbestandteile.

[0005] Bekannte Rhodiumbäder verwenden zudem bevorzugt chlorhaltige Rhodiumausgangsverbindungen, die bei Anwendungen in der Sensorik vielfach zu Störungen führen.

Vorteile der Erfindung

[0006] Das erfindungsgemäße Rhodiumbad und das damit durchgeführte Verfahren zum Abscheiden von Rhodium auf Substraten hat gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, daß die Badausbeute wesentlich erhöht ist und nur ein sehr geringer Teil des eingesetzten Rhodiums ausfällt oder sich an der Gefäßwand niederschlägt. Typische Badausbeuten liegen bei ca. 90% und darüber. Somit wird eine kontrollierte und definierte stromlose Abscheidung von Rhodium auf Substraten wie nichtleitenden Oberflächen, Metallen, Pulvern oder sonstigen schwer zugänglichen oder schwer zu kontaktierenden Bauteilen in einfacher Weise, zuverlässig und kostengünstig möglich.

[0007] Das erfindungsgemäße Rhodiumbad ist dabei nahezu universell auf verschiedensten Substraten einsetzbar und überdies unempfindlich gegenüber Schwankungen der Badparameter hinsichtlich des pH-Wertes des Bades, der Badtemperatur und der Konzentrationen der einzelnen eingesetzten Badbestandteile.

[0008] Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist, daß für das erfindungsgemäße Rhodiumbad Wasser als Lösungsmittel verwendet werden kann und die eingesetzten Rhodiumverbindungen gut wasserlöslich sind.

[0009] Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen.

[0010] So läßt sich durch eine gezielte Einstellung der Bad- bzw. Verfahrensparameter bei der Abscheidung hinsichtlich pH-Wert, Temperatur, Konzentrationen der einzelnen Badbestandteile und Zeitpunkt, Art und Konzentration eines zugetropften Reduktionsmittels sehr vorteilhaft und einfach eine Anpassung der Abscheidung oder Metallisierung hinsichtlich der abzuscheidenden Rhodiummenge, der Dicke der Abscheidung und der Abscheidegeschwindigkeit an das eingesetzte Substrat erreichen.

[0011] Besonders vorteilhaft ist weiterhin, wenn der pH-Wert des Rhodiumbades auf einen Wert von 8,5 bis 10,5 und besonders bevorzugt auf 9 bis 10 eingestellt wird. Als Badtemperatur eignet sich vorteilhaft eine Temperatur von 70°C bis 95°C, vorzugsweise von 80°C bis 90°C.

[0012] Weiterhin wird dem Rhodiumbad zur besseren Benetzung eines eingetauchten Substrates vorteilhaft ein Benetzungsmittel, insbesondere ein Tensid wie ein Fluoralkohol zugesetzt.

[0013] Nach der Zugabe des zu metallisierenden bzw. zu rhodinierenden Substrates in das Rhodiumbad wird diesem zur Beschleunigung der stromlosen Abscheidung vorteilhaft ein Reduktionsmittel, insbesondere eine 10%-ige Hydrazinlösung zugegeben.

Ausführungsbeispiele

[0014] Für das Rhodiumbad wird zunächst eine gut wasserlösliche Rhodiumverbindung wie beispielsweise Ammonium-di(Pyridin-2,6-dicarboxylat)-Rhodium(III), $\text{RhCl}_x(\text{NH}_3)_{6-x}$ mit $x = 0$ bis 3, vorzugsweise $x = 1$ bis 3, oder ein Rhodiumacetat d.h. beispielsweise die Verbindung $[\text{Rh}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{CH}_3\text{COO})$ in Wasser als Lösungsmittel gelöst. Auch eine Kombination mehrerer gut wasserlöslicher Rhodiumverbindungen ist möglich.

[0015] Sofern es die später beabsichtigte Verwendung des mit Rhodium beschichteten Substrates erlaubt, können weiterhin als gut wasserlösliche chlorhaltige Rhodiumverbindungen Triethylentetraminkomplexe und Diethylentriaminkomplexe von Rhodiumchlorid eingesetzt werden.

[0016] Unter gut wasserlöslichen Rhodiumverbindungen werden dabei solche Rhodiumverbindungen

verstanden, die sich bei einer Temperatur von 80°C bis 90°C in einer Menge von mindestens 1 g/l in Wasser lösen ohne auszufallen oder sich spontan zu reduzieren.

[0017] Als bevorzugte gut wasserlösliche Rhodiumverbindungen werden solche Rhodiumverbindungen eingesetzt, die sich bei den genannten Temperaturen in einer Menge von typischerweise mindestens 10 g/l in Wasser lösen lassen ohne auszufallen oder sich spontan zu reduzieren. Die Obergrenze der in Wasser gelösten oder lösbaren Rhodiummenge liegt in den für Erfindung relevanten Fällen bei ca. 50 g/l.

[0018] Die im Einzelfall in dem Wasser zu lösende Menge der Rhodiumverbindung richtet sich nach der Größe der zu metallisierenden oder zu beschichtenden Oberfläche bzw. der zu erzielenden Dicke der Beschichtung und kann daher vom Fachmann im konkreten Fall davon ausgehend leicht berechnet werden.

[0019] Zur besseren Benetzung eines im weiteren in das Rhodiumbad eingeführten Substrates wird dem hergestellten Rhodiumbad weiter ein Tensid wie beispielsweise ein Fluoralkohol in einer Konzentration von 0,01 % zugegeben.

[0020] Die Temperatur des Rhodiumbades beträgt 70°C bis 95°C, vorzugsweise 80°C bis 90°C. Der pH-Wert des Bades wird auf einen Wert von 8,5 bis 10,5, vorzugsweise von 9 bis 10 eingestellt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt beispielsweise mittels Ammoniak, NaOH oder KOH.

[0021] In das derart vorbereitete Rhodiumbad wird nun ein Substrat eingeführt oder eingetaucht, auf dem das in dem Bad enthaltene Rhodium in metallischer Form stromlos abgeschieden wird. Als zu metallisierendes Substrat kommt dazu beispielsweise ein nichtleitendes keramisches Pulver, ein keramisches Substrat, ein metallisches Pulver oder ein metallisches Bauteil, insbesondere Al_2O_3 , ZrO_2 oder Pt, in Frage. Vor dem Einführen oder Eintauchen des Substrates kann das Substrat zusätzlich zuvor in an sich bekannter Weise aktiviert werden. Dies geschieht beispielsweise über eine Abscheidung eines Pd-Salzes an der Oberfläche.

[0022] Nach dem Einführen oder Eintauchen des zu metallisierenden Substrates in das Rhodiumbad wird diesem als Reduktionsmittel weiter eine 10%-ige Hydrazinlösung zugetropft, die die Rhodiumabscheidung wesentlich beschleunigt.

[0023] Aus dem Rhodiumbad wurde dabei der weitaus größte Teil des enthaltenen Rhodiums in metallischer Form auf dem zu beschichtenden Substrat abgeschieden. Typische Badausbeuten liegen bei 90% und darüber. Der Abschluß des Abscheidevorganges durch Verbrauch des im Rhodiumbad enthaltenen Rhodiums ist in einfacher Weise an einer Entfärbung des Rhodiumbades erkennbar. Aufgrund der nahezu vollständigen Abscheidung des im Bad enthaltenen Rhodiums auf dem Substrat ist die in das Bad einzusetzende Rhodiummenge somit in einfacher Weise anhand der zu beschichtenden Oberfläche und der Dicke der zu

erzielenden Beschichtung zu errechnen.

Patentansprüche

1. Rhodiumbad, insbesondere zum stromlosen Abscheiden von Rhodium auf Substraten, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Rhodiumbad mindestens eine gut wasserlösliche Rhodiumverbindung sowie Wasser als Lösungsmittel enthält.
2. Rhodiumbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gut wasserlösliche Rhodiumverbindung aus der Gruppe Ammonium-di(Pyridin-2,6-dicarboxylat)-Rhodium(III), $\text{RhCl}_x(\text{NH}_3)_{6-x}$ mit $x = 0$ bis 3, eines Rhodiumacetates, eines Triethylentraminkomplexes von Rhodiumchlorid oder eines Diethylentriaminkomplexes von Rhodiumchlorid ausgewählt ist.
3. Rhodiumbad nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Rhodiumbad ein Benetzungsmittel, insbesondere ein Tensid zugesetzt ist.
4. Rhodiumbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Bades zwischen 8,5 und 10,5, vorzugsweise zwischen 9 und 10 liegt.
5. Rhodiumbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Rhodiumbad eine Rhodiummenge von 1 bis 50 g/l, insbesondere von 5 bis 15 g/l lösbar ist.
6. Verfahren zum Abscheiden von Rhodium auf einem Substrat mit einem Rhodiumbad nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Abscheiden bei einer Temperatur von 70°C bis 95°C, vorzugsweise von 80°C bis 90°C, erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Rhodiumbad nach der Zugabe des mit Rhodium zu beschichtenden Substrates ein Reduktionsmittel, insbesondere eine 10%-ige Hydrazinlösung zugetropft wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das in dem Rhodiumbad enthaltene Rhodium zum weitaus größten Teil, vorzugsweise zu mehr als 90%, in metallischer Form auf dem zu beschichtenden Substrat abgeschieden wird.
9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem Rhodiumbad eingesetzte Rhodiummenge anhand der zu beschichtenden Oberfläche des Substrates und der zu erzielenden Beschichtungsstärke berechnet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, daß ein Abschluß der Beschichtung des Substrates durch eine Entfärbung des Rhodiumbades angezeigt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat eine Metalloberfläche, ein Metallpulver, ein keramisches Pulver, eine keramische Oberfläche oder eine sonstige nichtleitende Oberfläche ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 3134

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 046 (C-212), 29. Februar 1984 (1984-02-29) & JP 58 204168 A (KOGYO GIJUTSUIN;OTHERS: 0J), 28. November 1983 (1983-11-28) * Zusammenfassung *	1-11	C23C18/44
X	US 4 789 437 A (SING MIU W ET AL) 6. Dezember 1988 (1988-12-06) * Anspruch 1 *	1	
X	US 4 402 802 A (KREUTER ERIKA ET AL) 6. September 1983 (1983-09-06) * Anspruch 1 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C23C C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 28. Juni 2000	
		Prüfer De Anna, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 3134

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-06-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 58204168 A	28-11-1983	JP 1258018 C JP 59039504 B	29-03-1985 25-09-1984
US 4789437 A	06-12-1988	KEINE	
US 4402802 A	06-09-1983	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82