



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 035 229 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
13.09.2006 Patentblatt 2006/37

(51) Int Cl.:
C23C 18/44 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **00103134.3**

(22) Anmeldetag: **16.02.2000**

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

Rhodium bath and process for rhodium deposition

Bain de rhodium et procédé pour le dépôt du rhodium

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.09.2000 Patentblatt 2000/37

(73) Patentinhaber: **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)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 4 402 802 **US-A- 4 789 437**

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 008, no. 046
(C-212), 29. Februar 1984 (1984-02-29) & JP 58
204168 A (KOGYO GIJUTSUIN; OTHERS: OJ), 28.
November 1983 (1983-11-28)

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 1 035 229 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Stand der Technik

- 5 **[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.
- 10 **[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 vereinzelt 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
- 15 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
- 20 eingesetzten Badbestandteile.
- [0005]** Bekannte Rhodiumbäder verwenden zudem bevorzugt chlorhaltige Rhodiumausgangsverbindungen, die bei Anwendungen in der Sensorik vielfach zu Störungen führen.

Vorteile der Erfindung

- 25 **[0006]** Das erfindungsgemäße Rhodiumbad und das damit durchgeführte Verfahren zum Abscheiden gemäß den Ansprüchen 1 und 5 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
- 30 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.
- 35 **[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
- 40 pH-Wert, Temperatur, Konzentrationen der einzelnen Badbestandteile und Zeitpunkt, Art und Konzentration eines zutropften 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
- 45 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
- 50 zur Beschleunigung der stromlosen Abscheidung vorteilhaft ein Reduktionsmittel, insbesondere eine 10%-ige Hydrazinlösung zugegeben.

Ausführungsbeispiele

- 55 **[0014]** Für das Rhodiumbad wird zunächst als gut wasserlösliche Rhodiumverbindung Ammonium-di(Pyridin-2,6-dicarboxylat)-Rhodium(III), oder ein Rhodiumacetat 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 der o.g. gut wasserlöslicher Rhodiumverbindungen ist möglich.

[0015] 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.

[0016] 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 löslichen Rhodiummenge liegt in den für Erfindung relevanten Fällen bei ca. 50 g/l.

[0017] 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.

[0018] 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.

[0019] 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.

[0020] 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.

[0021] 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.

[0022] 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 Abscheidenvorganges 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, wobei das Rhodiumbad mindestens eine gut wasserlösliche Rhodium-Verbindung sowie Wasser als Lösungsmittel enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** die gut wasserlösliche Rhodium-Verbindung Ammonium-di(Pyridin-2,6-dicarboxylat)-Rhodium (III) oder ein Rhodiumacetat ist, und dass der pH-Wert des Bades zwischen 8,5 und 10,5 liegt.
2. Rhodiumbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Rhodiumbad ein Benetzungsmittel, insbesondere ein Tensid wie ein Fluoralkohol, zugesetzt ist.
3. Rhodiumbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert des Bades zwischen 9 und 10 liegt.
4. 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.
5. Verfahren zum Abscheiden von Rhodium auf einem Substrat mit einem Rhodiumbad nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Abschluss einer Beschichtung des Substrates durch eine Entfärbung des Rhodiumbades angezeigt wird.
6. Verwendung eines Rhodiumbades zum stromlosen Abscheiden von Rhodium auf Substraten, wobei das Rhodiumbad mindestens eine gut wasserlösliche Rhodium-Verbindung sowie Wasser als Lösungsmittel enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** die gut wasserlösliche Rhodium-Verbindung Ammonium-di(Pyridin-2,6-dicarboxylat)-Rhodium(III) oder ein Rhodiumacetat ist.

Claims

1. Rhodium bath, in particular for the electroless deposition of rhodium on substrates, the rhodium bath containing at least one rhodium compound which is readily soluble in water and water as solvent, **characterized in that** the rhodium compound which is readily soluble in water is ammonium-di(pyridine-2, 6-dicarboxylate)-rhodium(III) or a rhodium acetate, and **in that** the pH of the bath is between 8.5 and 10.5.
2. Rhodium bath according to Claim 1, **characterized in that** a wetting agent, in particular a surfactant, such as a fluoroalcohol is added to the rhodium bath.
3. Rhodium bath according to Claim 1, **characterized in that** the pH of the bath is between 9 and 10.
4. Rhodium bath according to Claim 1, **characterized in that** from 1 to 50 g/l, in particular from 5 to 15 g/l, of rhodium can be dissolved in the rhodium bath.
5. Process for depositing rhodium on a substrate using a rhodium bath according to at least one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the end of coating of the substrate is indicated by the rhodium bath losing its colour.
6. Use of a rhodium bath for the electroless deposition of rhodium on substrates, the rhodium bath containing at least one rhodium compound which is readily soluble in water and water as solvent, **characterized in that** the rhodium compound which is readily soluble in water is ammonium-di(pyridine-2, 6-dicarboxylate)-rhodium(III) or a rhodium acetate.

Revendications

1. Bain de rhodium, en particulier pour le dépôt sans courant de rhodium sur des substrats, et qui contient au moins un composé de rhodium bien soluble dans l'eau ainsi que de l'eau comme solvant, **caractérisé en ce que** le composé de rhodium bien soluble dans l'eau est l'ammoniumdi(pyridine-2,6-dicarboxylate)-rhodium(III) ou un acétate de rhodium, et le pH du bain se situe entre 8,5 et 10,5.
2. Bain de rhodium selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'** au bain de rhodium est ajouté un agent d'imprégnation, en particulier un agent tensioactif comme un fluoroalcool.
3. Bain de rhodium selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le pH du bain se situe entre 9 et 10.
4. Bain de rhodium selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'** une quantité de rhodium allant de 1 à 50 g/l, en particulier de 5 à 15 g/l, est solubilisable dans le bain de rhodium.
5. Procédé de dépôt de rhodium sur un substrat avec un bain de rhodium selon au moins une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'achèvement du revêtement du substrat est indiqué par une décoloration du bain de rhodium.
6. Utilisation d'un bain de rhodium, en particulier pour le dépôt sans courant de rhodium sur des substrats, et qui contient au moins un composé de rhodium bien soluble dans l'eau ainsi que de l'eau comme solvant, **caractérisée en ce que** le composé de rhodium bien soluble dans l'eau est l'ammoniumdi(pyridine-2,6-dicarboxylate)-rhodium(III) ou un acétate de rhodium,