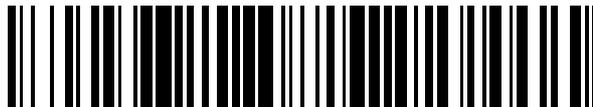


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 055**

51 Int. Cl.:

C25D 3/52 (2006.01)

C25D 3/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08758401 .7**

96 Fecha de presentación: **07.05.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2283170**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2011**

54 Título: **Baños de electrolitos de Pd y Pd-Ni**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.09.2012

73 Titular/es:
**Umicore Galvanotechnik GmbH
Klarenbergstrasse 53-79
73525 Schwäbisch Gmünd, DE**

72 Inventor/es:
**BERGER, Sascha;
OBERST, Frank;
SIMON, Franz;
MANZ, Uwe;
WEYHMUELLER, Bernd y
BRONDER, Klaus**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 387 055 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Baños de electrolitos de Pd y Pd-Ni

5 La presente invención se refiere a un electrolito para la deposición galvánica de paladio o aleaciones de paladio sobre sustratos metálicos o bien conductores. En particular, en este caso se trata de un electrolito de Pd que contiene, eventualmente, otros metales y una oligoamina orgánica en calidad de formador de complejos, con el cual pueden depositarse revestimientos de aleaciones, p. ej. con 80% de Pd para aplicaciones técnicas y decorativas. Igualmente, la invención se dirige a un correspondiente procedimiento galvanotécnico con el empleo de este
10 electrolito y sales de paladio especiales, empleables de manera ventajosa para este procedimiento.

La deposición galvanotécnica de paladio o aleaciones de paladio sobre sustratos metálicos tiene múltiples sectores de aplicación decorativos y técnicos. Paladio puro depositado por medios galvánicos, así como capas de paladio-níquel, eventualmente en cada caso con laminilla de oro, son materiales reconocidos, p. ej., para contactos de corriente débil o contacto de clavija (p. ej. en placas conductoras) y pueden considerarse como reemplazo del oro duro [Galvanotechnik 5 (2002), 1210 y siguientes, Simon y Yasumura. "Galvanische Palladiumschichten für technische Anwendungen in der Elektronik"]. También deposiciones de paladio con un espesor de capa muy pequeño sobre los denominados marcos de plomo pueden reemplazar en la fabricación de los semiconductores a la plata utilizada en la zona de la unión [Galvanotechnik 6 (2002), 1473 y siguientes, Simun y Yasumura: "Galvanische Palladiumschichten für technische Anwendungen in der Elektronik"].
15
20

Electrolitos de paladio-níquel habituales contienen amoníaco y cloruro y, por lo tanto, representan un riesgo potencial para la salud del personal operario y son nocivos en relación con la corrosión del material de la instalación. El amoníaco tiende a evaporarse a la temperatura ambiente. Muchos electrolitos comerciales trabajan a 40°C hasta 60°C y, por lo tanto, provocan fuertes emisiones que no sólo son irritantes para las vías respiratorias, sino también conducen a una disminución del valor del pH debido al amoníaco que se evapora. Por lo tanto, el electrolito debe ser mantenido constante en su pH mediante una constante adición de amoníaco.
25

Hasta ahora, se conocen algunos procedimientos exentos de amonio y/o cloruro. Por ejemplo, un tipo contiene aminas orgánicas las cuales, sin embargo, en las condiciones de trabajo alcalinas predeterminadas (hasta 65°C, pH 9 a 12) forman muy rápidamente carbonatos y conducen a precipitaciones. Además de ello, la deficiente adherencia sobre sustratos níquelados que se manifiesta en el caso de electrolitos de este tipo debe ser compensada mediante procesos previos con paladio, con lo que se generan costes adicionales (Plating & Surface Finishing, (2002), 8, págs. 57-58, J.A. Abys "Palladium Plating").
30
35

En un artículo recientemente aparecido se describe un electrolito de paladio-níquel exento de cloruro sobre una base de sulfato (Galvanotechnik, 99 (2008) 3" págs. 552-557; Kurtz, O.; Barhtelmes, J.; Rütther, R., "Die Abscheidung von Palladium-Nickel-Legierungen aus chloridfreien Elektrolyten"). Los revestimientos obtenidos a partir del mismo presentan ciertamente las propiedades deseadas, pero se trata de un electrolito amoniacal y débilmente alcalino, con los inconvenientes conocidos.
40

Del documento US4278514 se conoce otro procedimiento con aminas orgánicas y se trabaja a valores del pH de 3 a 7. Baños de este tipo contienen compuestos de imida (p. ej. succinimida) en calidad de aditivo para brillo. Éstos son adecuados predominantemente para fines decorativos, ya que se trata de baños de paladio puro. Las densidades de corriente aplicables se encuentran como máximo en 4 A/dm². Los baños descritos trabajan para el ajuste del valor del pH con tampones fosfato. Sin embargo, la incorporación de fósforo en la capa depositada puede afectar negativamente a la calidad de la deposición.
45

En la patente DE4428966 (documento US5415685) se describe un baño de paladio en el que, junto a un compuesto de paladio (a saber, diaminodinitrito de paladio) y distintas sales de amonio (sulfato, citrato y fosfato) se menciona también una combinación de aditivos para brillo. El procedimiento amoniacal descrito trabaja en un intervalo de pH entre 5 y 12. En el caso de los agentes abrillantadores reivindicados se trata de una combinación de un ácido sulfónico y de un N-heterociclo aromático. Particularmente se mencionan, entre otros, ácido o-formilbencenosulfónico y 1-(3-sulfopropil)-2-vinilpiridinio-betaína. Otros derivados de piridina nombrados particularmente son 1-(3-sulfopropil)piridinio-betaína y 1-(2-hidroxi-3-sulfopropil)piridinio-betaína. Las dos sustancias mencionadas en último lugar muestran, según los autores, un efecto negativo sobre el brillo de los revestimientos obtenidos.
50
55

Ya en 1986 se describió, por parte de Raub y Walz, la deposición galvánica de revestimientos de paladio-níquel a base de un electrolito a base de etilendiamina (Metalloberfläche, 40 (1986), 5, págs. 199-203, D. Walz y Ch. J. Raub, editorial Carl Hanser, München, "Die galvanische Palladium-Nickel-Abscheidung aus ammoniakfreien
60

Grundelektrolyten mit Ethylendiamin als Komplexbildner"). En el mismo se explica que el formador de complejos etilendiamina está en condiciones, de manera ideal, de aproximar los potenciales de deposición de los dos metales en tal medida que sea posible una deposición de la aleación.

5 Un procedimiento conforme al documento US6743346 emplea también etilendiamina en calidad de formador de complejos e incorpora el paladio en forma del compuesto sólido a base de sulfato de paladio y etilendiamina. La sal contiene 31 a 41% de paladio (relaciones molares $[\text{SO}_4]:[\text{Pd}]$ entre 0,9 y 1,15 y $[\text{etilendiamina}]:[\text{Pd}]$ entre 0,8 y 1,2). Esta sal no es soluble en agua, pero se disuelve en el electrolito con un exceso en etilendiamina (Plating & Surface Finishing, (2007), 4, págs. 26-35, St. Burling "Precious Metal Plating and the Environment"). Ciertamente, la sal
10 posibilita incorporar al paladio con una cantidad menor en etilendiamina que la habitual, pero a pesar de ello esto conduce, mediante el enriquecimiento de sulfato, a la salinización del electrolito, y por consiguiente, a un acortamiento de la duración del baño. En calidad de formadores de brillo se agregan en este caso las sustancias ácido 3-(3-piridil)acrílico o bien ácido 3-(3-quinolil)acrílico o sus sales. Se menciona que los formadores de brillo a base de sulfonatos no están en condiciones, en particular en el caso de densidades de corriente de 15 a 150 A/dm²,
15 de garantizar en electrolitos galvánicos el brillo deseado.

En el documento WO 9800652 se dan a conocer complejos de hidróxido de paladio en relación con su aplicación en baños de revestimiento electrolíticos. Como otros reactivos formadores de complejos, estos compuestos pueden presentar oligoaminas. En la presente divulgación no se alude a que puedan pasar a emplearse sistemas formadores
20 de brillo basados en sales internas.

El documento US 5178745 se refiere a electrolitos de paladio de carácter ácido que presentan, en calidad de agente complejante, un compuesto seleccionado del grupo de las diaminas orgánicas. Se exige que el electrolito contenga una proporción adecuada en iones cloruro.
25

Del documento US 4406755 se conoce asimismo una disolución de revestimiento electrolítica, que contiene paladio en forma de sus complejos solubles, entre otros con poliaminas orgánicas. El baño puede presentar sales internas, pero, por norma general, trabaja a un valor del pH ácido.

30 El documento US 20030047460 se refiere a nuevas sales de complejos del sulfato de paladio y de la etilendiamina. Los tres componentes deben estar presentes en el baño en una relación determinada entre sí. También este baño electrolítico trabaja a un valor del pH ácido.

Misión de la presente invención era, con los antecedentes del estado conocido de la técnica citada, proporcionar otro electrolito y un procedimiento que trabaje con este electrolito, los cuales superen los inconvenientes mencionados. En particular, la composición del electrolito indicada o bien el correspondiente procedimiento debería ayudar a generar, también en el caso de densidades de corriente elevadas y procesos de electrolisis que discurran rápidamente, superficies brillantes, lo cual sería particularmente ventajoso, considerado desde un punto de vista económico y ecológico.
35

40 Estos problemas y otros aquí no mencionados, pero que resultan de manera evidente a partir del estado conocido de la técnica, se resuelven mediante la aplicación de un electrolito conforme a las características de la presente reivindicación 1. Ejecuciones preferidas del electrolito de acuerdo con la invención se indican en las reivindicaciones dependientes 2-11, subordinadas de la reivindicación 1. La reivindicación 12 y las reivindicaciones dependientes 12-15 subordinadas de la reivindicación 11 se refieren a un procedimiento de acuerdo con la invención con sus posibilidades de ejecución preferidas. La reivindicación 16 se dirige a un componente del electrolito de acuerdo con la invención empleable de manera ventajosa de acuerdo con la invención.
45

Dado que se emplea un electrolito acuoso para la deposición galvánica de paladio o de una aleación de paladio sobre un sustrato metálico o bien conductor, el cual presenta los iones de metales a depositar, complejados con oligoaminas orgánicas, en forma de sus sales con óxido-hidróxido, hidróxido, hidrógeno-carbonato y/o carbonato en calidad de iones antagonistas y un formador de brillo a base de una sal interna procedente de un grupo amonio cuaternario y un grupo ácido sulfónico, se accede, de manera sorprendentemente sencilla y con éxito, a la resolución del problema planteado. Con el electrolito de acuerdo con la invención o mediante la aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención es ahora posible poder crear, tanto a densidades de corriente bajas como también altas, las superficies brillantes deseadas con un resultado cualitativamente extraordinario. La composición de electrolito de acuerdo con la invención no se sugiere en este caso de modo alguno por el estado conocido de la técnica.
50
55

El electrolito de acuerdo con la invención posibilita depositar el paladio solo o en forma de una aleación, acompañado con otros metales. Como otros metales pueden emplearse los que entran en consideración para este
60

fin por parte del experto en la materia. En el caso de éstos se puede tratar, p. ej., de níquel, cobalto, hierro, indio, oro, plata o estaño, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, los iones de metales a depositar se eligen del grupo consistente en níquel, cobalto, hierro y mezclas de los mismos. El electrolito contiene estos metales en forma de sus sales solubles. En calidad de sales entran en consideración preferiblemente las elegidas del grupo de los fosfatos, carbonatos, hidrógeno-carbonatos, hidróxidos, óxidos, sulfatos, sulfamatos, alcanosulfonatos, pirofosfatos, fosfonatos, nitratos, sales del ácido carboxílico y mezclas de los mismos.

El experto en la materia elige las concentraciones de los metales a emplear en el electrolito con ayuda de su conocimiento técnico general. Se ha demostrado que se pueden alcanzar resultados ventajosos si el paladio está presente en concentraciones de 1-100 g/L, preferiblemente de 2-70 g/L y, de manera extremadamente preferida, de 4-50 g/L y, de manera muy particularmente preferida, de 5-25 g/L, referido al electrolito.

Los otros iones de metales a depositar pueden presentarse en concentraciones de ≤ 50 g/L referido al electrolito. Preferiblemente, la concentración de estos iones en el electrolito es de ≤ 40 g/L, más preferiblemente de ≤ 30 g/L, referido al electrolito. Como ya se ha apuntado al comienzo, una deposición uniforme de los iones de metales en las condiciones de acuerdo con la invención tiene lugar ventajosamente, entre otros, cuando éstos se presentan de forma complejada. Como ligandos adecuados para estos complejos se han manifestado oligoaminas orgánicas. En este caso, es ventajoso el empleo de ligandos polidentados, en particular ligandos a base di-, tri- o tetra-aminas. En este caso, son particularmente preferidas aquellas que presentan 2 a 11 átomos de C. Muy particularmente preferido es el empleo de ligandos seleccionados del grupo consistente en etilendiamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, 1,2-propilendiamina, trimetilentetramina, hexametilentetramina. A este respecto, es extremadamente preferida etilendiamina (EDA).

El experto en la materia tiene libertad para elegir la cantidad de las oligoaminas empleadas. Para estimar la cantidad se orientará por el hecho de que debe estar presente una cantidad suficiente con el fin de obtener la deposición más uniforme posible del paladio o bien de la aleación de paladio. Por otro lado, al menos consideraciones económicas limitan el empleo de grandes cantidades de oligoaminas. Es ventajosa una cantidad de 0,1 - 5 mol/L de oligoaminas en el electrolito. De manera más preferida, la concentración se encuentra en el intervalo entre 0,3 - 3 mol/L. De manera muy particularmente preferida, la concentración en oligoaminas se encuentra en 0,5 - 2 mol/L de electrolito.

También el valor del pH del electrolito de acuerdo con la invención puede ajustarse por el experto en la materia para el fin de aplicación respectivo en el intervalo de ácido a neutro. Se manifiesta ventajoso un ajuste a un intervalo entre pH 3 y pH 7. Se prefiere, además, un intervalo de pH 3,5 a pH 6,5, de manera particularmente preferida de pH 4 a pH 6 y, de manera muy particularmente preferida, en torno a aprox. pH 5 hasta pH 5,5.

El electrolito de acuerdo con la invención presenta formadores de brillo a base de una sal interna de un grupo de amonio cuaternario y de un grupo ácido. En calidad de compuestos de amonio cuaternario entra en consideración, preferiblemente, uno en el que el átomo de nitrógeno cargado positivamente es parte de un sistema de anillos aromático. Como componentes de la molécula de este tipo entran particularmente en consideración para el experto en la materia los que se refieren a sistemas aromáticos mononucleares o polinucleares tales como, p. ej., derivados de piridinio, pirimidinio, pirazinio, pirrolinio, imidazolinio, tiazolinio, indolinio, carbazolinio, o sistemas sustituidos de este tipo. De manera muy particularmente preferida, se emplean sistemas de piridinio o bien sistemas de piridinio sustituidos con alquilo o alquenilo. Es extremadamente preferida la elección de un formador de brillo que presente como componente de la molécula un compuesto de amonio cuaternario a base de un derivado de piridinio.

Como otro componente de la molécula, el formador de brillo contiene un grupo ácido, de modo que en el caso del formador de brillo en cuestión se trata de una sal interna o bien de una betaína. Por grupo ácido se entiende en este caso un grupo que, bajo las condiciones dadas, se presenta predominantemente en forma desprotonizada en el electrolito. El grupo ácido puede elegirse de aquellos que se derivan del grupo consistente en ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico, ácido sulfónico, ácido carboxílico. El ácido sulfónico es particularmente preferido como componente del formador de brillo.

El grupo ácido y la parte de amonio cuaternario del formador de brillo pueden estar unidos mediante alquileo (C_1-C_8), alquenilo (C_1-C_8), arileno (C_6-C_{18}), los cuales pueden presentarse eventualmente sustituidos. Como compuestos extremadamente preferidos a este respecto, se han manifestado los elegidos del grupo consistente en 1-(3-sulfopropil)-2-vinilpiridinio-betaína, 1-(3-sulfopropil)piridinio-betaína y 1-(2-hidroxi-3-sulfopropil)piridinio-betaína.

El formador de brillo puede emplearse en el electrolito en cantidades evidentes para el experto en la materia. Un límite superior lo forma la cantidad de formador de brillo en el que el coste debido a su empleo no esté ya justificado por el efecto alcanzado. Por consiguiente, es ventajoso el empleo del formador de brillo en cantidades de 1 a 10.000

mg/L de electrolito. De manera particularmente preferida, el formador de brillo se emplea en una concentración de 5 - 5000 mg/L de electrolito, de manera extremadamente preferida en una cantidad de 10 - 1000 mg/L de electrolito.

5 El electrolito de acuerdo con la invención puede contener otros componentes que tengan un efecto positivo en relación con la estabilidad del baño, el comportamiento de deposición de los metales, la calidad del material depositado y las condiciones de la electrolisis. Como tales entran en consideración para el experto en la materia, en particular, agentes para reducir las tensiones internas del revestimiento, agentes humectantes, sales conductoras, otros aditivos para brillo y/o sustancias tampón.

10 En calidad de aditivos para reducir la tensión superficial del electrolito pueden emplearse agentes humectantes elegidos de los siguientes grupos consistentes en agentes humectantes aniónicos tales como, p. ej., laurilsulfato de sodio, dodecibencenosulfonato sal sódica, dioctilsulfosuccinato de sodio, agentes humectantes no iónicos tales como, p. ej., ésteres de ácidos grasos de polietilenglicol y/o agentes humectantes catiónicos tales como, p. ej., bromuro de cetiltrimetilamonio.

15 Para mejorar la conductividad y capacidad de dispersión del electrolito pueden utilizarse ventajosamente sales conductoras elegidas del grupo consistente en sulfato, fosfato, nitrato, alcanosulfonato, sulfamato de potasio o bien sodio y sus mezclas.

20 En calidad de sustancias tampón pueden utilizarse ventajosamente las seleccionadas del grupo consistente en ácido bórico o fosfatos o un ácido carboxílico y/o sus sales tales como, p. ej., ácido acético, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido málico, ácido láctico, ácido ftálico.

25 Como otros aditivos para brillo pueden utilizarse ventajosamente los seleccionados del grupo consistente en N,N-dietil-2-propin-1-amina, 1,1-dimetil-2-propinil-1-amina, 2-butin-1,4-diol, 2-butin-1,4-dioletoxilato, 2-butin-1,4-diolpropoxilato, 3-hexin-2,5-diol y 2-butin-1,4-diol sulfopropilado, o una de sus sales. Otros formadores de brillo básicos pueden ser ácido alquilsulfónico y/o ácido vinilsulfónico y/o ácido propargilsulfónico o bien sus sales alcalinas en cantidades de 0,01 a 10 g/L de electrolito.

30 Como agentes para reducir la tensión interna del revestimiento pueden elegirse ventajosamente los del grupo consistente en ácido iminodisuccínico y/o ácido sulfamínico y/o sacarinato de sodio.

35 En cualquier caso, es ventajoso que al electrolito no se le agreguen otras sales de metales de deposición con aniones inorgánicos, a excepción de iones sulfato o bien nitrato, hidrógeno-carbonato o carbonato, u óxido, hidróxido o mezclas de los mismos. Esto ayuda a evitar un enriquecimiento excesivo de distintos aniones en el sistema, dado que las sales de metales de deposición deben completarse mediante adición en el transcurso del proceso de electrolisis. Un modo de proceder de este tipo repercute de nuevo positivamente sobre la duración del electrolito. Particularmente ventajosa es la forma de realización en la que sólo se emplean sales de metales de deposición, cuyos aniones se compongan de iones hidrógeno-carbonato o bien carbonato, u óxido, hidróxido o mezclas de los mismos.

40 Objeto de la presente invención es también un procedimiento para la deposición galvánica de paladio o de una aleación de paladio sobre un sustrato metálico o bien conductor, utilizando un electrolito de acuerdo con la invención.

45 El paladio o la aleación de paladio, puede depositarse electrolíticamente sobre sustratos habituales para este fin para el experto en la materia. Ventajosamente, los sustratos metálicos o bien eléctricamente conductores se eligen del grupo consistente en níquel, aleaciones de níquel, oro, plata, cobre y aleaciones de cobre, hierro, aleaciones de hierro. De manera particularmente preferida, níquel o cobre o bien aleación de cobre es revestida de acuerdo con la invención con la capa de paladio o con contenido en paladio. Sin embargo, también materiales sintéticos conductores pueden revestirse de acuerdo con la invención con este procedimiento.

50 La temperatura en la deposición electrolítica puede elegirse arbitrariamente por parte del experto en la materia. Ventajosamente, la temperatura se ajusta a aquella a la que tiene lugar una deposición correspondientemente deseada. Este es el caso a temperaturas de 20°C a 80°C. Preferiblemente, se ajusta a una temperatura de 30°C a 70°C y, de manera extremadamente preferida, de 40°C a 60°C.

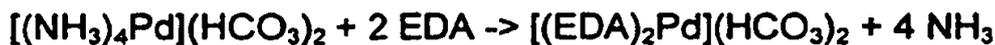
55 Asimismo, la densidad de corriente a ajustar durante la electrolisis de acuerdo con la invención puede elegirse por parte del experto en la materia de manera correspondiente a la disposición de electrolisis en la que se fundamenta. Las densidades de corriente oscilan preferiblemente entre 0,1 y 150 A/dm². Se prefieren particularmente 0,1 - 10,0 A/dm² para aplicaciones de tambor y de bastidor, y 5,0 - 100 A/dm² para aplicaciones a alta velocidad. De manera extremadamente preferida, para aplicaciones a alta velocidad se ajustan 5,0 - 70 A/dm², por el contrario, en el caso

de aplicaciones de tambor y de bastidor de manera extremadamente preferida, 0,2 - 5 A/dm².

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de manera ventajosa de modo que la deposición tenga lugar utilizando ánodos no solubles. Particularmente preferido es el empleo de ánodos insolubles a base de titanio platinado o ánodos de óxidos mixtos. En el caso de éstos se trata, de manera muy particularmente preferida, de ánodos no solubles a base de titanio platinado o a base de titanio o niobio o tántalo revestido con óxido mixto de iridio/rutenio/tántalo. Son también posibles ánodos a base grafito o de acero noble estable.

Objeto de la presente invención es asimismo una sal de paladio especial, empleable y adaptada ventajosamente para el procedimiento de acuerdo con la invención. En este caso se trata de un compuesto complejo de paladio consistente en un catión de paladio bivalente, uno o varios ligandos de amina orgánicos con dos, tres o cuatro dientes y aniones carbonato o dos aniones hidrógeno-carbonato o hidróxido, o una mezcla de los mismos. En este caso, es ventajoso el empleo de ligandos polidentados a base de di-, tri- o tetra-aminas. En este caso son particularmente preferidos aquellos que presenten de 2 a 11 átomos de C. Muy particularmente preferido es el empleo de ligandos elegidos del grupo consistente en etilendiamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, 1,2-propilendiamina, trimetilentetramina, hexametilentetramina. A este respecto, es extremadamente preferida etilendiamina (EDA).

La preparación del nuevo compuesto de paladio-etilendiamina puede tener lugar mediante reacción de hidrógeno-carbonato de tetraamina-paladio (II) [Alfa Aesar nº de cat. 45082] con etilendiamina en la relación molar [Pd]:[etilendiamina] = 1:1,0 a 3,0, preferiblemente 1:1,5 a 2,5, de manera particularmente preferida 1:2,0 a 2,1 conforme a la ecuación siguiente. La temperatura de reacción se encuentra preferiblemente entre 20 y 95°C, de manera particularmente preferida entre 40 y 90°C, de manera muy particularmente preferida entre 60 y 80°C.



En este caso tiene lugar un intercambio de ligandos de amoníaco frente a etilendiamina. El amoníaco liberado se desprende en parte directamente de la disolución o bien es expulsado a continuación mediante el insuflado de aire o gas inerte tal como, p. ej., nitrógeno. Para la aceleración del proceso puede aplicarse adicionalmente un vacío. Los otros complejos de acuerdo con la invención pueden prepararse de igual manera.

En un electrolito de la invención aquí descrita, por ejemplo con 20 g/L de paladio en forma de hidrógeno-carbonato de bis(etilendiamino)-paladio (II), 16 g/L de níquel en forma de sulfato de níquel(II) y 50 g/L de etilendiamina, los agentes abrillantadores 1-(3-sulfopropil)piridinio-betaína o bien 1-(2-hidroxi-3-sulfopropil)piridinio-betaína en cantidades de 50 a 500 mg/L posibilitan, ante todo en el intervalo inferior de densidades de corriente, la deposición de revestimientos muy brillantes. Además, mediante el empleo de 1-(3-sulfopropil)piridinio-betaína o bien 1-(2-hidroxi-3-sulfopropil)piridinio-betaína en concentraciones elevadas de hasta 2 g/L de electrolito se amplía el intervalo de densidades de corriente aplicable. Así, es posible aplicar en el electrolito descrito para la deposición a alta velocidad densidades de corriente de hasta 100 A/dm².

Otro indicio del efecto ventajoso, por ejemplo del hidrógeno-carbonato de bis(etilendiamino)paladio(II) en el electrolito descrito se manifiesta en la adición de 1-(3-sulfopropil)-2-vinilpiridinio-betaína en cantidades mínimas. Ya 10 ppm posibilitan la deposición de revestimientos con brillo especular, de baja tensión y, con ello, muy dúctiles – no obstante, también sin el empleo adicional de un ácido sulfónico tal como se describe en el documento US 5415685.

Además de ello, mediante el empleo de aprox. 100-200 ppm de 1-(3-sulfopropil)-2-vinilpiridinio-betaína se posibilita la deposición de revestimientos de paladio o aleaciones de paladio muy gruesos. Las capas de hasta 30 µm de espesor son muy brillantes, están exentas de grietas y son muy dúctiles.

Con el nuevo electrolito de paladio-níquel a base de etilendiamina se evitan asimismo amoníaco y cloruro, con lo que se reduce claramente el potencial de riesgo y el mal olor para el hombre y la corrosión de la instalación. Se evitan los inconvenientes de los procedimientos actuales exentos de amonio y cloruros a base de etilendiamina. En particular, el empleo de carbonato o hidrógeno-carbonato en calidad de iones antagonistas al paladio y níquel posibilita una prolongación de la duración. Los aniones empleados no son estables en el intervalo de pH aplicado entre, por ejemplo, 3 y 5,5 y, en el caso de la adición de la sal metálica, se descomponen inmediatamente en dióxido de carbono e hidróxido. El CO₂ ligeramente volátil se desprende del electrolito y, con ello, no coopera al aumento de la densidad del baño. Durante la electrolisis, el valor del pH desciende ligeramente en el electrolito, con lo que se compensa el efecto alcalino del ion hidróxido que resulta durante la descomposición del ácido carbónico. El valor del pH durante el funcionamiento permanece de esta manera automáticamente constante, de forma sorprendente,

mediante la adición de otras sales de paladio de acuerdo con la invención. En contraposición a ello, en particular en el caso del sulfato para completar los contenidos en metales, se aumenta constantemente la densidad del baño en el funcionamiento continuo del baño hasta que finalmente la salinización alcanza un valor máximo y el electrolito ya no es estable.

5

Esto no era evidente ante los antecedentes del estado citado de la técnica.

Ejemplos:

10 Electrolitos de ejemplo

En un vaso de precipitados de 5 L se disuelven en 4 L de agua desionizada los componentes indicados del electrolito. A continuación, sobre una chapa de latón se deposita, bajo las condiciones de electrolisis indicadas, el paladio o la aleación de paladio.

15

1. Ejemplo – electrolito

Composición:

20 Un electrolito para la deposición de capas de Pd-Ni con 80% en peso de paladio puede tener, p. ej., la siguiente composición:

Electrolito para la deposición a alta velocidad:

25

20 g/l de Pd	en forma de hidrógeno-carbonato de bis(etilendiamino)paladio (II)
16 g/l de Ni	en forma de sulfato de níquel (II)
50 g/l de EDA	etilendiamina
500 mg/l de	1-(3-sulfopropil)piridinio-betaína

30

Parámetros de deposición:

35

Temperatura:	60°C
Valor del pH:	5,0
Densidad de corriente:	5 a 70 A/dm ²
Tasa de deposición:	26 mg/amina
Sustrato:	cobre o aleación de cobre, eventualmente subniquelada
Ánodos:	Pt/Ti

40

Los revestimientos obtenidos (2 µm) son homogéneamente brillantes en el intervalo de densidades de corriente mencionado, claros, dúctiles, exentos de grietas y presentan una proporción de Pd relativamente constante de 80 a 83%.

45 2. Ejemplo – electrolito

Electrolito para la aplicación de bastidor:

10 g/l de	Pd en forma de hidrógeno-carbonato de bis(etilendiamino)paladio (II)
8 g/l de	Ni en forma de sulfato de níquel (II)
30 g/l de	etilendiamina
100 mg/l de	1-(3-sulfopropil)2-vinil-piridinio-betaína

50

Parámetros de deposición:

55

Temperatura:	60°C
Valor del pH:	5,0
Densidad de corriente:	0,5 a 5 A/dm ²
Tasa de deposición:	26 mg/amina
Sustrato:	cobre o aleación de cobre, eventualmente subniquelada
Ánodos:	Pt/Ti

60

Los revestimientos obtenidos (2 μm) son homogéneamente muy brillantes en el intervalo de densidades de corriente mencionado, claros-brillantes, muy dúctiles, exentos de grietas y presentan una proporción de Pd relativamente constante de 80 a 83%.

5 3. Ejemplo – Reacción de hidrógeno-carbonato de tetraamina-paladio(II) con etilendiamina mediante recomplejación con etilendiamina (EDA)

Equipo:

10 Matraz de tres bocas, agitador, calefactor, termómetro, refrigerador a reflujo, electrodo de pH.

Eductos:

Componente	Masa [g]	Cantidad de sustancia [mol]	Masa molar [g/mol]	Densidad [g/cm ³]	Volumen [ml]
Paladio	100*	0,940	106,4	-	-
Etilendiamina (EDA)	117	1,947	60,1	0,898	130
* 277 g de hidrógeno-carbonato de tetraamina-paladio(II) TAPHC (36% de Pd)					

15 Relación molar Pd:EDA = 1:2,07

Calidad de los productos químicos utilizados

20 Hidrógeno-carbonato de tetraamin-paladio(II) (producto nº 45082) de Alfa Aesar, etilendiamina al 99% para la síntesis (p. ej. Merck nº 800947)

Tanda para 1 litro de volumen final que contiene 100 g de Pd:

25 1. Disponer 500 ml de agua desionizada.

2. Añadir etilendiamina en agua (pH 11,5 a 12).

30 3. Añadir en porciones hidrógeno-carbonato de tetraamin-paladio(II), la temperatura aumenta hasta más de 50°C. Se forma una disolución amarillo oro. Después de la adición de la cantidad completa de la sal de paladio, el pH se encuentra en aprox. 10,5.

35 4. Calentar hasta 80°C y permitir que reaccione durante 1 h. Durante el calentamiento, el color de la disolución pasa de amarillo oro a amarillo verdoso. Se manifiesta un ligero enturbiamiento por parte de partículas negras.

5. Dejar enfriar la mezcla hasta 50°C.

40 6. Filtración a través del filtro de fibras de vidrio 6: residuo en el filtro menos negro, disolución amarilla pálida que huele intensamente a amoníaco.

7. Introducir aire comprimido para empobrecer el amoníaco.

45 8. Ajustar a un volumen final con agua desionizada.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Electrolito acuoso para la deposición galvánica de paladio o de una aleación de paladio sobre un sustrato metálico o bien conductor que presenta los iones de metales a depositar complejados con oligoaminas orgánicas en forma de sus sales con hidrógeno-carbonato y/o carbonato en calidad de iones antagonistas y un formador del brillo a base de una sal interna de un grupo amonio cuaternario y un grupo ácido.
- 2.- Electrolito según la reivindicación 1, caracterizado porque éste contiene concentraciones de 1-100 g/L de paladio.
- 10 3.- Electrolito según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque éste contiene otros iones de metales a depositar, elegidos del grupo consistente en níquel, cobalto, hierro, indio, oro, plata o estaño, y mezclas de los mismos en forma de sus sales solubles.
- 15 4.- Electrolito según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque contiene otros iones de metales a depositar en concentraciones de ≤ 50 g/L referido al electrolito.
- 5.- Electrolito según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la oligoamina orgánica es un derivado de di-, tri- o tetra-amina con 2 a 11 átomos de C.
- 20 6.- Electrolito según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cantidad de oligoaminas orgánicas en el electrolito varía entre 0,1 - 5 mol/L de electrolito.
- 7.- Electrolito según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el valor del pH del electrolito se encuentra entre 3 y 7.
- 25 8.- Electrolito según la reivindicación 1, caracterizado porque como formador de brillo se utilizan uno o varios compuestos elegidos del grupo consistente en 1-(3-sulfonilpropil)-2-vinilpiridinio-betaína, 1-(3-sulfopropil)piridinio-betaína, 1-(2-hidroxi-3-sulfopropil)piridinio-betaína.
- 30 9.- Electrolito según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los formadores de brillo están presentes en cantidades de 1 a 10000 mg/L de electrolito.
- 10.- Electrolito según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque al electrolito no se le añaden otras sales de metales de deposición con aniones inorgánicos, a excepción de iones sulfato o bien nitrato, hidrógeno-carbonato o bien carbonato, u óxido, hidróxido o mezclas de los mismos.
- 35 11.- Procedimiento para la deposición galvánica de paladio o de una aleación de paladio sobre un sustrato metálico o bien conductor, caracterizado porque se utiliza un electrolito conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 10.
- 40 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el sustrato metálico se elige del grupo consistente en níquel, aleaciones de níquel, oro, plata, cobre y aleaciones de cobre, hierro, aleaciones de hierro.
- 13.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 11 y/o 12, caracterizado porque se trabaja a una temperatura de 20°C a 80°C.
- 45 14.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque para la deposición se ajustan densidades de corriente entre 0,1 y 150 A/dm².
- 50 15.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque la deposición se lleva a cabo utilizando ánodos no solubles.
- 16.- Compuestos complejos de paladio consistentes en un catión de paladio bivalente, uno o varios ligandos de amina de dos, tres o cuatro dientes y un ion carbonato o dos iones hidrógeno-carbonato o una mezcla de los mismos.