

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 430**

51 Int. Cl.:

C23C 18/32 (2006.01)

C23C 18/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2015 PCT/EP2015/076822**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.06.2016 WO16083195**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2015 E 15797992 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 3224388**

54 Título: **Baño de chapado y método para la deposición no electrolítica de capas de níquel**

30 Prioridad:

26.11.2014 EP 14194890

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.03.2019

73 Titular/es:

ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)

Erasmusstraße 20

10553 Berlin, DE

72 Inventor/es:

PICALEK, JAN;

BERA, HOLGER;

AKHTAR, SHAKEEL;

BEJAN, IULIA y

PINNAU, JENNIFER

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 705 430 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

Baño de chapado y método para la deposición no electrolítica de capas de níquel

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de baño de chapado acuosas para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel. La presente invención se refiere además a un método que utiliza las composiciones de baño de chapado acuosas para depositar no electrolíticamente níquel y aleaciones de níquel. Las composiciones de baño de chapado acuosas tienen alta estabilidad contra la indeseada descomposición. Los revestimientos de níquel y de aleación de níquel obtenidos por medio de la invención muestran altas resistencias a la corrosión y adhesión al sustrato subyacente.

10 Tales revestimientos son apropiados como un revestimiento funcional en las industrias aeroespacial, automovilística, electrónica y química. Las capas de metal depositadas por tales composiciones de baño de chapado acuosas también son útiles como capas de barrera y de contacto en dispositivos semiconductores, placas de circuito impreso, sustratos IC y similares. Las capas de metal depositadas también son apropiadas como recubrimiento para discos duros o discos de memoria rígidos (RMD).

15 Antecedentes de la invención

Las capas de barrera son usadas en dispositivos electrónicos tales como dispositivos semiconductores, placas de circuito impreso, sustratos IC y similares para separar capas de diferente composición, p. ej., capas de sustrato y otras capas, y, por lo tanto, previenen la indeseada difusión entre tales capas de diferente composición.

20 Otra aplicación de los materiales de capa de barrera en dispositivos electrónicos es como una capa de contacto que es, p. ej., depositada sobre cobre para prevenir la corrosión del cobre.

Los discos de memoria rígidos son usados como medios de almacenamiento de datos magnéticos en discos duros. Los discos están básicamente compuestos de un sustrato, hecho de aluminio, vidrio o cerámica. Un recubrimiento es depositado sobre el sustrato por medio de un proceso de deposición al vacío o un proceso de chapado de metal no electrolítico. El recubrimiento puede constar de varias aleaciones metálicas, en gran parte no magnéticas, una de las cuales puede ser una capa de aleación de níquel-fósforo. El recubrimiento proporciona, p. ej., una superficie lisa sobre la que son depositadas las capas de grabación magnéticas. Otras capas protectoras son revestidas sobre las capas de grabación.

Otra aplicación de los depósitos de níquel y aleación de níquel es la protección anticorrosión para varios sustratos.

30 Las composiciones para soluciones de chapado de níquel no electrolítico son conocidas en la técnica. Por ejemplo, la patente de EE. UU. 2.658.841 revela el uso de sales ácidas orgánicas solubles como tampones para soluciones de chapado de níquel no electrolítico. La patente de EE. UU. 2.658.842 revela el uso de ácidos dicarboxílicos de cadena corta como exaltantes para baños de níquel no electrolítico. La patente de EE. UU. 2.762.723 revela el uso de sulfuro y aditivos que contienen sulfuro para un baño de chapado de níquel no electrolítico para una estabilidad de baño mejorada.

35 La solicitud de patente JP 2005-194562 describe un baño de chapado de níquel no electrolítico que contiene compuestos de indio como estabilizadores de baño. El documento EP2194156 describe un baño para la deposición no electrolítica de níquel que contiene una fuente de iones Ni y dos estabilizadores, en concreto, ion de metal de hierro y yoduro. La patente de EE. UU. 4.189.324 describe una solución de chapado de níquel no electrolítico que incluye una fuente de galio que mejora la estabilidad de la solución. Ninguno de los documentos de la técnica anterior revela una mezcla específica de agentes estabilizantes que tengan un buen efecto estabilizador particular en composiciones de chapado de níquel no electrolítico.

Objeto de la invención

45 El objeto de la presente invención es proporcionar un baño de chapado no electrolítico para la deposición de níquel y aleaciones de níquel que tenga una alta estabilidad contra la indeseada descomposición. Otro objeto más de la presente invención es proporcionar baños de chapado de níquel y aleación de níquel no electrolítico que tengan alta estabilidad durante el uso y durante el almacenamiento. Además, un objeto de la presente invención es proporcionar un baño de chapado no electrolítico para la deposición de níquel y aleaciones de níquel que tenga un buen rendimiento de chapado y genere revestimientos de buena calidad.

Sumario de la invención

50 Este objeto es resuelto proporcionando una composición de baño de chapado acuosa para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel, comprendiendo la composición

(i) una fuente de iones níquel,

caracterizada por que la composición de baño de chapado acuosa comprende además

(ii) una mezcla de agentes estabilizantes que comprende

a) al menos un ion de metal seleccionado de ion indio e ion galio, y

b) al menos uno seleccionado de yodo elemental, compuestos que contienen iones yoduro, compuestos que contienen iones yodato y compuestos que contienen iones peryodato.

La invención se refiere además a un método para la deposición de níquel y aleaciones de níquel contactando el sustrato que se desea enchapar con la composición descrita anteriormente. El término «composición de baño de chapado acuosa para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel» también está abreviada como «composición» en la presente memoria. Además, la invención se refiere a un método para estabilizar cualquier baño de chapado no electrolítico para la deposición de níquel y aleaciones de níquel añadiendo una mezcla de agentes estabilizantes al baño de chapado no electrolítico.

Descripción detallada de la invención

Las composiciones de chapado de níquel no electrolítico para aplicar revestimientos de níquel son bien conocidas en la técnica y los procesos y composiciones de chapado están descritos en numerosas publicaciones tales como las patentes de EE. UU. n.º 2.935.425, 3.338.726, 3.597.266, 3.915.716 y 4.780.342. El chapado no electrolítico describe generalmente métodos sin usar fuentes de corriente externas para la reducción de iones metal. Los procesos de chapado que usan fuentes de corriente externas son comúnmente descritos como métodos de chapado electrolítico o galvánico. En las soluciones de chapado no electrolítico, agentes reductores químicos como hipofosfito, boranos o formaldehído son usados para reducir los iones metal hasta su forma metálica y, por lo tanto, formar un depósito en el sustrato.

Un depósito de aleación de níquel comúnmente usado es la aleación de níquel-fósforo (NiP). En general, las soluciones de deposición de NiP comprenden al menos tres ingredientes disueltos en un disolvente, típicamente agua. Estos son (1) una fuente de los iones níquel, (2) un agente reductor y (3) un agente complejante para iones metal suficiente para prevenir su precipitación en la solución. Un gran número de agentes complejantes apropiados para las soluciones de NiP están descritos en las publicaciones mencionadas anteriormente. Si el hipofosfito es usado como el agente reductor, el depósito contendrá níquel y fósforo. Similarmente, si un aminoborano es empleado, el depósito contendrá níquel y boro tal como se muestra en la patente de EE. UU. n.º 3.953.654.

La composición de baño de chapado acuosa para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel de la presente invención comprende una fuente de iones níquel. La fuente de iones níquel puede estar provista por el uso de cualquier sal soluble tal como sulfato de níquel, cloruro de níquel, acetato de níquel, metilsulfonato de níquel, sulfamato de níquel y mezclas de estos. La concentración de los iones níquel en la composición puede variar ampliamente y, preferiblemente, oscila de 0,01 mol/l a 1 mol/l, más preferiblemente de 0,03 mol/l a 0,8 mol/l, incluso más preferiblemente de 0,06 mol/l a 0,3 mol/l.

La composición de baño de chapado acuosa para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel de la presente invención comprende además al menos un agente reductor. El al menos un agente reductor es preferiblemente un agente reductor químico. Los agentes reductores proporcionan los electrones necesarios para reducir los iones metal hasta su forma metálica y, por lo tanto, formar un depósito de metal en un sustrato. El al menos un agente reductor es preferiblemente una sal hipofosfita o ácido hipofosforoso, más preferiblemente una sal hipofosfita. La sal hipofosfita es suministrada a la composición por cualquier fuente apropiada tal como sodio, potasio, amonio e hipofosfito de níquel. Otros agentes reductores tales como aminoboranos, borohidruros, hidracina y derivados de esta y formaldehído también pueden ser apropiadamente empleados. Dos o más agentes reductores pueden ser empleados como una mezcla en la composición. La concentración del al menos un agente reductor es generalmente en exceso molar de la cantidad suficiente para reducir los iones níquel en la composición. La concentración del agente reductor oscila preferiblemente de 0,01 mol/l a 3,0 mol/l, más preferiblemente de 0,1 mol/l a 1 mol/l.

En el caso de que sea utilizado un compuesto hipofosfito como el agente reductor, es obtenido un depósito de aleación de Ni-P. Tales agentes reductores proporcionan la fuente de fósforo en la aleación depositada. Un compuesto a base de borano como agente reductor conduce a un depósito de aleación de Ni-B y una mezcla de compuestos a base de hipofosfito y borano como los agentes reductores conduce a un compuesto de aleación de Ni-B-P ternaria. Un agente reductor a base de nitrógeno tal como hidracina y derivados de esta, así como formaldehído, como agente reductor conduce a depósitos de níquel.

La composición de baño de chapado acuosa para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel de la presente invención puede ser ácida, neutra o alcalina. Un regulador de pH ácido o uno alcalino puede ser seleccionado de una amplia variedad de materiales tales como hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y similares. El pH de la composición puede oscilar de aproximadamente 2 a 12. En una realización, las composiciones son preferiblemente ácidas. Más preferiblemente, el pH de las composiciones ácidas oscila de 3,5 a 7, incluso más preferiblemente de 3,5 a 6,5, lo más preferiblemente de 3,5 a 5,5. En otra realización,

las composiciones son preferiblemente alcalinas. Más preferiblemente, el pH de las composiciones alcalinas oscila de 7,5 a 12, incluso más preferiblemente de 8 a 10, lo más preferiblemente de 8 a 9.

La composición de baño de chapado acuosa para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel de la presente invención comprende además al menos un agente complejante. Un agente complejante (algunas veces también designado como agente quelante) o mezcla de agentes complejantes está incluido en la composición para el chapado de níquel y aleación de níquel. Un agente complejante mantiene los iones metal disueltos y previene su indeseada precipitación en la solución. El al menos un agente complejante es preferiblemente seleccionado de agentes complejantes para iones níquel y agentes complejantes para iones metal de aleación, más preferiblemente de agentes complejantes para iones níquel.

- 5 El al menos un agente complejante es preferiblemente seleccionado del grupo que comprende aminas alquílicas, amoniaco, ácidos carboxílicos, ácidos carboxílicos hidroxílicos, ácidos aminocarboxílicos, sales de los anteriormente mencionados y mezclas de estos.

En una realización, los ácidos carboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos y sales de los anteriormente mencionados o mezclas de estos pueden ser empleados como el al menos un agente complejante. Los ácidos carboxílicos útiles incluyen los ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos, tricarboxílicos y tetracarboxílicos. Los ácidos carboxílicos pueden ser sustituidos con varias fracciones sustituyentes tales como grupos hidroxilos o aminos y los ácidos pueden ser introducidos dentro de la composición como sus sales de sodio, de potasio o de amonio. Algunos agentes complejantes tales como el ácido acético, por ejemplo, también pueden actuar como un agente tamponante de pH, y la composición apropiada de tales agentes aditivos puede ser optimizada para cualquier composición en consideración de su funcionalidad dual.

- 15 Los ácidos carboxílicos útiles incluyen los ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos, tricarboxílicos y tetracarboxílicos. Los ácidos carboxílicos pueden ser sustituidos con varias fracciones sustituyentes tales como grupos hidroxilos o aminos y los ácidos pueden ser introducidos dentro de la composición como sus sales de sodio, de potasio o de amonio. Algunos agentes complejantes tales como el ácido acético, por ejemplo, también pueden actuar como un agente tamponante de pH, y la composición apropiada de tales agentes aditivos puede ser optimizada para cualquier composición en consideración de su funcionalidad dual.

Ejemplos de tales ácidos carboxílicos que son útiles como agentes complejantes o quelantes en la composición de la presente invención incluyen: ácidos monocarboxílicos tales como ácido acético, ácido hidroxiacético (ácido glicólico), ácido aminoacético (glicina), ácido propanoico, ácido 2-aminopropanoico (alanina), ácido 2-hidroxiopropanoico (ácido láctico); ácidos dicarboxílicos tales como ácido succínico, ácido aminosuccínico (ácido aspártico), ácido hidroxisuccínico (ácido málico), ácido propanodioico (ácido malónico), ácido tartárico, ácido hexano-1,6-dicarboxílico (ácido adípico); ácidos tricarboxílicos tales como ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico (ácido cítrico); y ácidos tetracarboxílicos tales como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Ácidos carboxílicos preferidos son ácido acético, ácido aminoacético, ácido propanoico, ácido 2-hidroxiopropanoico, ácido succínico, ácido hidroxisuccínico, ácido adípico o ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico. En una realización, mezclas de dos o más de los agentes complejantes/quelantes anteriores son utilizadas en la composición según la presente invención.

- 25 Ejemplos de tales ácidos carboxílicos que son útiles como agentes complejantes o quelantes en la composición de la presente invención incluyen: ácidos monocarboxílicos tales como ácido acético, ácido hidroxiacético (ácido glicólico), ácido aminoacético (glicina), ácido propanoico, ácido 2-aminopropanoico (alanina), ácido 2-hidroxiopropanoico (ácido láctico); ácidos dicarboxílicos tales como ácido succínico, ácido aminosuccínico (ácido aspártico), ácido hidroxisuccínico (ácido málico), ácido propanodioico (ácido malónico), ácido tartárico, ácido hexano-1,6-dicarboxílico (ácido adípico); ácidos tricarboxílicos tales como ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico (ácido cítrico); y ácidos tetracarboxílicos tales como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Ácidos carboxílicos preferidos son ácido acético, ácido aminoacético, ácido propanoico, ácido 2-hidroxiopropanoico, ácido succínico, ácido hidroxisuccínico, ácido adípico o ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico. En una realización, mezclas de dos o más de los agentes complejantes/quelantes anteriores son utilizadas en la composición según la presente invención.

Las aminas alquílicas también pueden ser usadas como el al menos un agente complejante, por ejemplo, mono, di y trialquilaminas. Las aminas alquílicas C₁ – C₃, por ejemplo, trietanolamina, son preferidas. Amoniacó también puede ser usado como el al menos un agente complejante.

- 35 La concentración del al menos un agente complejante o, en el caso de que sea usado más de un agente complejante, la concentración de todos los agentes complejantes en total oscila preferiblemente de 0,01 mol/l a 3,0 mol/l, más preferiblemente de 0,1 mol/l a 1,0 mol/l e incluso más preferiblemente de 0,2 mol/l – 0,6 mol/l.

Además, la composición de baño de chapado acuosa para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel comprende una mezcla de agentes estabilizantes según (ii) que comprende

- 40 a) al menos un ion de metal seleccionado de ion indio e ion galio, y
b) al menos uno seleccionado de yodo elemental (I₂), compuestos que contienen iones yoduro, compuestos que contienen iones yodato (IO₃⁻) y compuestos que contienen iones peryodato.

Los agentes estabilizantes, también designados como estabilizadores, son compuestos que estabilizan una solución de chapado de metal no electrolítico contra las indeseadas deposición superficial en la solución a granel y la descomposición espontánea. El término «deposición superficial» significa deposición indeseada y/o incontrolada del metal sobre superficies distintas de las superficies del sustrato.

- 45 Los agentes estabilizantes, también designados como estabilizadores, son compuestos que estabilizan una solución de chapado de metal no electrolítico contra las indeseadas deposición superficial en la solución a granel y la descomposición espontánea. El término «deposición superficial» significa deposición indeseada y/o incontrolada del metal sobre superficies distintas de las superficies del sustrato.

El ion indio puede ser seleccionado de cualquier ion indio, preferiblemente del grupo que comprende iones indio (III) e iones indio (I) y mezclas de estos. Más preferiblemente, el ion indio es un ion indio (III). El ion galio puede ser seleccionado de cualquier ion galio, preferiblemente del grupo que comprende iones galio (III), iones galio (I) y mezclas de estos. Más preferiblemente, el ion galio es un ion galio (III). El ion indio o el ion galio pueden ser en la forma de sus sales. Las sales de iones indio o iones galio son preferiblemente seleccionadas del grupo que comprende sulfato de indio (III) (In₂(SO₄)₃), hidróxido de indio (III) (In(OH)₃), óxido de indio (III) (In₂O₃), metanosulfonato de indio (III) (In(CH₃-SO₃)₃), nitrato de indio (III) (In(NO₃)₃), cloruro de indio (III) (InCl₃), bromuro de indio (III) (InBr₃), fluoruro de indio (III) (InF₃), acetato de indio (III) (In(CH₃-COO)₃), cloruro de indio (I) (InCl), bromuro de indio (I) (InBr), sulfato de galio (III) (Ga₂(SO₄)₃), hidróxido de galio (III) (Ga(OH)₃), metanosulfonato de galio (III) (Ga(CH₃-SO₃)₃), nitrato de galio (III) (Ga(NO₃)₃), cloruro de galio (III) ((GaCl₃)₂), bromuro de galio (III) ((GaBr₃)₂), acetato de galio (III) (Ga(CH₃-COO)₃), cloruro de galio (Ga(I)Ga(III)Cl₄), bromuro de galio (Ga(I)Ga(III)Br₄) e hidratos

- 50 El ion indio puede ser seleccionado de cualquier ion indio, preferiblemente del grupo que comprende iones indio (III) e iones indio (I) y mezclas de estos. Más preferiblemente, el ion indio es un ion indio (III). El ion galio puede ser seleccionado de cualquier ion galio, preferiblemente del grupo que comprende iones galio (III), iones galio (I) y mezclas de estos. Más preferiblemente, el ion galio es un ion galio (III). El ion indio o el ion galio pueden ser en la forma de sus sales. Las sales de iones indio o iones galio son preferiblemente seleccionadas del grupo que comprende sulfato de indio (III) (In₂(SO₄)₃), hidróxido de indio (III) (In(OH)₃), óxido de indio (III) (In₂O₃), metanosulfonato de indio (III) (In(CH₃-SO₃)₃), nitrato de indio (III) (In(NO₃)₃), cloruro de indio (III) (InCl₃), bromuro de indio (III) (InBr₃), fluoruro de indio (III) (InF₃), acetato de indio (III) (In(CH₃-COO)₃), cloruro de indio (I) (InCl), bromuro de indio (I) (InBr), sulfato de galio (III) (Ga₂(SO₄)₃), hidróxido de galio (III) (Ga(OH)₃), metanosulfonato de galio (III) (Ga(CH₃-SO₃)₃), nitrato de galio (III) (Ga(NO₃)₃), cloruro de galio (III) ((GaCl₃)₂), bromuro de galio (III) ((GaBr₃)₂), acetato de galio (III) (Ga(CH₃-COO)₃), cloruro de galio (Ga(I)Ga(III)Cl₄), bromuro de galio (Ga(I)Ga(III)Br₄) e hidratos

de los anteriormente mencionados; más preferiblemente sulfato de indio (III) ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$), hidróxido de indio (III) ($\text{In}(\text{OH})_3$), metanosulfonato de indio (III) ($\text{In}(\text{CH}_3\text{-SO}_3)_3$), sulfato de galio (III) ($\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$), hidróxido de galio (III) ($\text{Ga}(\text{OH})_3$), metanosulfonato de galio (III) ($\text{Ga}(\text{CH}_3\text{-SO}_3)_3$) e hidratos de los anteriormente mencionados.

5 La concentración del al menos un ion de metal según (ii)a) oscila preferiblemente de 0,01 mmol/l a 0,5 mmol/l, más preferiblemente de 0,01 mmol/l a 0,1 mmol/l, incluso más preferiblemente de 0,02 mmol/l a 0,08 mmol/l. Mayores concentraciones del al menos un ion de metal según (ii)a) resultan en la deposición de níquel o capas de aleaciones de níquel de apariencia mate y un «chapado por saltos» (*skip plating*). El «chapado por saltos» es un defecto del chapado en el que, indeseablemente, el revestimiento no cubre todas las áreas del sustrato enchapado. La mezcla, esto es, la combinación, de iones metal según (ii)a) con agentes estabilizantes según (ii)b) permite cambiar el bajo límite de concentración de iones metal según (ii)a) a los valores más bajos tal como se describe anteriormente, sin perjudicar la estabilidad de la composición. Así, el rango de concentración de iones metal según (ii)a) apropiado para estabilizar la composición y cualquier baño de chapado no electrolítico de capas de níquel o aleaciones de níquel, y apropiado para depositar capas de níquel o aleaciones de níquel de buena calidad, es ampliado. La ventana de proceso más amplia mejora el control del proceso para el chapado.

15 El al menos un agente estabilizante según (ii)b) es preferiblemente seleccionado del grupo que comprende compuestos que contienen iones yoduro y compuestos que contienen iones yodato; más preferiblemente, compuestos que contienen iones yoduro.

20 Los compuestos que contienen iones yoduro son preferiblemente seleccionados del grupo que comprende yoduro de potasio, yoduro de sodio, yoduro de amonio, yoduro de calcio, yoduro de bario, yoduro de magnesio, yoduro de litio, yoduro de cinc e hidratos de los anteriormente mencionados; más preferiblemente, yoduro de potasio, yoduro de sodio, yoduro de amonio e hidratos de los anteriormente mencionados; incluso más preferiblemente, yoduro de potasio e hidratos de este.

25 Los compuestos que contienen iones yodato son preferiblemente seleccionados de sales de yodato solubles en agua. Las sales de yodato solubles en agua son preferiblemente sales de yodato de metales alcalinos o metales alcalinotérreos. La sal de yodato es preferiblemente seleccionada del grupo que comprende yodato de potasio, yodato de sodio, yodato de amonio, yodato de calcio, yodato de bario, yodato de magnesio, yodato de litio e hidratos de los anteriormente mencionados; más preferiblemente, yodato de potasio, yodato de sodio, yodato de amonio, yodato de litio e hidratos de los anteriormente mencionados; incluso más preferiblemente, yodato de potasio e hidratos de este.

30 Los compuestos que contienen iones peryodato pueden ser seleccionado del grupo que comprende preferiblemente compuestos que contienen iones metaperyodato (IO_4^-) y compuestos que contienen iones ortoperyodato (IO_6^{5-}).

Los compuestos que contienen iones peryodato son preferiblemente seleccionados del grupo que comprende metaperyodato de potasio (KIO_4), metaperyodato de sodio (NaIO_4) y ortoperyodato de sodio ($\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$).

35 La concentración del al menos un agente estabilizante según (ii)b) oscila preferiblemente de 0,05 a 50,0 mmol/l, más preferiblemente de 0,1 a 30,0 mmol/l, incluso más preferiblemente de 0,5 a 10,0 mmol/l, e incluso más preferido de 1,0 mmol/l a 5,0 mmol/l. Mayores concentraciones del al menos un agente estabilizante según (ii)b) resultan en tasas de deposición más bajas, con dificultades para iniciar la deposición en la superficie del sustrato, en la deposición de capas de níquel o aleaciones de níquel que tienen baja adhesión al sustrato subyacente, p. ej., ampollamiento, y menos tensión de compresión. Menores concentraciones del al menos un agente estabilizante según (ii)b) no muestran la estabilidad de baño mejorada deseada contra la indeseada descomposición espontánea.

40 Los agentes estabilizantes de la presente invención, los iones metal según (ii)a) y los agentes estabilizantes según (ii)b) son apropiados para mejorar la estabilidad de la composición de baño de chapado acuosa para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel de la presente invención contra la indeseada descomposición espontánea. La indeseada descomposición espontánea significa formación indeseada de un precipitado negro, deposición superficial indeseada de níquel en la solución a granel o deposición indeseada y/o incontrolada de níquel, por ejemplo, en el fondo de un tanque de chapado o en otras superficies distintas del sustrato.

45 El efecto estabilizador es particularmente pronunciado cuando los agentes estabilizantes son usados como una mezcla, esto es, en combinación. La combinación de iones metal según (ii)a) con agentes estabilizantes según (ii)b) proporciona en particular una larga vida a la composición de la presente invención. La estabilidad de baño impartida por la combinación de agentes estabilizantes es mucho mayor que el efecto estabilizador de uno solo de los agentes estabilizantes. La combinación de agentes estabilizantes de la presente invención tiene un efecto sinérgico sobre la estabilidad de baño.

55 La combinación de agentes estabilizantes de la presente invención también imparte una resistencia mejorada de la composición contra la contaminación con metales catalíticos. La contaminación con metales catalíticos puede estar causada por iones metal que se disuelven del material de sustrato mientras están en contacto con la composición, o iones metal son arrastrados dentro de la composición desde las etapas de pretratamiento o activación. Los metales catalíticos pueden ser paladio, platino, rodio, rutenio o mezclas de estos, preferiblemente paladio.

Por ejemplo, el paladio es usado para métodos de chapado en los que es necesaria la activación de superficie. Esto causa por lo tanto la contaminación del subsiguiente baño de chapado con iones paladio. Un ejemplo es el chapado no electrolítico en sustratos no conductores. Así, la composición de la presente invención que contiene una combinación de agentes estabilizantes, en concreto, iones metal según (ii)a) y agentes estabilizantes según (ii)b), son apropiados para el chapado en sustratos no conductores eléctricamente, en sustratos conductores eléctricamente y en sustratos semiconductores eléctricamente.

La combinación de agentes estabilizantes según la invención tiene un efecto sinérgico sobre la estabilidad de baño y la composición que contiene la combinación de agentes estabilizantes es mucho menos propensa a la contaminación con metales catalíticos.

Simultáneamente, la combinación de agentes estabilizantes según la invención tiene solo un bajo efecto sobre la tasa de deposición, esto es, el incremento de la concentración de los agentes estabilizantes no altera la tasa de deposición y la combinación de agentes estabilizantes no disminuye la tasa de deposición de la composición de la presente invención. Además, las capas de níquel o aleación de níquel depositadas son de buena calidad, esto es, la calidad de las capas de níquel o aleación de níquel no están influenciadas desventajosamente por la combinación de agentes estabilizantes según la invención. Las capas de níquel o aleación de níquel depositadas cubren completamente la superficie de sustrato; no es obtenido ningún «chapado por saltos». Las capas de níquel o aleación de níquel depositadas son de grosor uniforme, se adhieren bien a la superficie de sustrato y tienen una buena apariencia. En la presente memoria, buena apariencia significa que las capas de níquel o aleación de níquel no tienen ninguna corrosión por picadura, ningún ampollamiento, ninguna estructura nodular aumentada y ningún color inusual. Así, la combinación de agentes estabilizantes según la presente invención no tiene ningún efecto negativo sobre el rendimiento de baño de chapado y ningún efecto negativo sobre la calidad del revestimiento.

La composición de baño de chapado acuosa para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel de la presente invención muestra además una alta estabilidad durante los períodos de inactividad. Los períodos de inactividad están definidos como períodos de tiempo en los cuales los parámetros de operación, como la temperatura o el valor pH, de un baño de chapado están ajustados a su valor deseado para la operación de chapado, pero ningún sustrato está inmerso en el baño de chapado. Así, la combinación de agentes estabilizantes según la invención también mantiene la composición estable contra la indeseada descomposición espontánea durante períodos prolongados a alta temperatura mientras no se enchapa. Este efecto es mejor que con agentes estabilizantes conocidos en la técnica, p. ej., iones estaño, iones bismuto o iones antimonio.

Otros materiales pueden ser incluidos en la composición según la presente invención tales como tampones pH, agentes humectantes, abrillantadores, agentes estabilizantes adicionales, etc. La composición puede contener además agentes estabilizantes orgánicos y/o, además, agentes estabilizantes inorgánicos. Estos materiales son conocidos en la técnica.

La composición puede contener además agentes estabilizantes de metal tales como iones Cu, Se, Sn, Bi o Sb. La concentración de iones metal puede variar y, p. ej., oscilar entre 0,1 – 100 mg/l, preferiblemente entre 0,1 – 50 mg/l, más preferiblemente entre 0,1 – 10 mg/l. En una realización, la composición no contiene metales pesados tóxicos. En esta realización, la composición no contiene preferiblemente plomo, cadmio, antimonio, bismuto, arsénico o mercurio.

La composición de baño de chapado acuosa para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel de la presente invención puede comprender además al menos un elemento de aleación. En esta realización, las capas de aleación de níquel que contienen el elemento de aleación son depositadas desde la composición. El al menos un elemento de aleación puede ser seleccionado de fósforo, boro y un metal que no es níquel.

Los elementos de aleación fósforo y boro pueden estar comprendidos en la composición en la forma de una sal hipofosfita, ácido hipofosforoso o un compuesto a base de borano, tales como aminoboranos o borohidruros, tal como se menciona anteriormente como agentes reductores.

El metal que no es níquel (abreviado como M en la presente memoria) puede estar comprendido en la composición en la forma de una sal metálica soluble en agua que contiene los iones metal M de aleación. El metal M de aleación opcional es preferiblemente seleccionado del grupo que consta de titanio, vanadio, cromo, manganeso, circonio, niobio, molibdeno, hafnio, tantalio, tungsteno, cobre, plata, oro, aluminio, hierro, cobalto, paladio, rutenio, rodio, osmio, iridio, platino, cinc, cadmio, galio, indio, estaño, antimonio, talio, plomo y bismuto. Más preferiblemente, el metal M de aleación opcional es seleccionado del grupo que consta de molibdeno, tungsteno, cobre, plata, oro, aluminio, cinc y estaño.

La concentración del metal M de aleación opcional oscila preferiblemente de 10^{-5} a 0,2 mol/l, más preferiblemente de 10^{-4} a 0,2 mol/l, incluso más preferiblemente de 10^{-2} a 0,1 mol/l.

En el caso de que sales metálicas o iones metal adicionales estén presentes en la composición, la aleación de níquel respectiva es obtenida como depósito.

Al añadir un metal M de aleación a la composición (dependiendo del tipo de agente reductor presente), son depositadas aleaciones ternarias o cuaternarias Ni-M-P, Ni-M-B y Ni-M-B-P.

5 En otra realización de la presente invención, una sal soluble en agua de un metal M de aleación y una sal soluble en agua de un segundo metal M* de aleación son añadidas a la composición. En este caso, los depósitos de aleación de níquel que comprenden metales M y M* de aleación son obtenidos.

Una composición apropiada puede ser formada disolviendo los ingredientes en agua y ajustando el pH al rango deseado. Las sales de indio o galio pueden ser disueltas en un ácido antes de añadirlas a la composición.

10 La presente invención se refiere además a un método para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel haciendo contactar el sustrato que se desea enchapar con la anteriormente descrita composición de baño de chapado acuosa para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel.

El método de deposición comprende las etapas de:

(A) proporcionar un sustrato,

(B) hacer contactar el sustrato con la composición de baño de chapado acuosa para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel según la invención tal como se describe anteriormente,

15 (C) y, por consiguiente, depositar un níquel o aleación de níquel sobre el sustrato.

El sustrato que se desea enchapar con níquel o aleación de níquel puede ser enchapado hasta el grosor y cantidad de depósito deseados haciendo contactar el sustrato con la composición.

La composición inventiva puede ser mantenida por encima de un rango de temperatura de 20 °C a 100 °C, preferiblemente 70 °C a 95 °C, más preferiblemente 85 °C a 95 °C, durante la deposición.

20 Un grosor de depósito de hasta 100 µm, o mayor, puede ser empleado. Preferiblemente, el grosor de los depósitos de níquel o níquel-fósforo (NiP) varía entre 1 – 60 µm. El grosor depende de la aplicación técnica y puede ser mayor o menor para algunas aplicaciones. Por ejemplo, si la capa de níquel o NiP es depositada para proporcionar un revestimiento resistente a la corrosión, un grosor de entre 30 – 60 µm es deseado, mientras que para aplicaciones de electrónica es aplicado un grosor de entre 1 – 15 µm. En el área técnica de los discos de memoria rígidos, el grosor de los depósitos de níquel o níquel-fósforo oscila preferiblemente de 9 a 13 µm. En el área técnica de los semiconductores, el grosor de los depósitos de níquel o níquel-fósforo oscila preferiblemente de 1 a 5 µm. Los grosores de las capas de níquel o aleación de níquel pueden ser medidos con fluorescencia de rayos X (XRF), la cual es conocida en la técnica.

25

30 La presente invención se refiere además a un método para estabilizar cualquier baño de chapado no electrolítico para la deposición de níquel y aleaciones de níquel; el método comprende las etapas de

(D) proporcionar cualquier baño de chapado no electrolítico para la deposición de níquel y aleaciones de níquel, y

(E) añadir una mezcla de agentes estabilizantes, en donde los agentes estabilizantes son los agentes estabilizantes según la invención tal como se describe anteriormente.

Así, la mezcla de agentes estabilizantes comprende

35 (ii)a) al menos un ion de metal seleccionado de ion indio e ion galio, y

(ii)b) al menos uno seleccionado de yodo elemental, compuestos que contienen iones yoduro, compuestos que contienen iones yodato y compuestos que contienen iones peryodato.

40 El baño de chapado no electrolítico puede ser cualquier baño de chapado no electrolítico para la deposición de níquel y aleaciones de níquel. En una realización, el baño de chapado no electrolítico es la composición de baño de chapado acuosa para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel según la presente invención.

En una realización de la presente invención, el baño de chapado no electrolítico puede ser un baño de chapado no electrolítico recién preparado.

En otra realización, el baño de chapado no electrolítico puede estar ya usado durante algún tiempo para enchapar.

45 En otra realización más, el baño de chapado no electrolítico puede ser almacenado durante algún tiempo sin enchapar. Durante el almacenamiento, el baño de chapado no electrolítico puede ser mantenido a una temperatura que oscila de 15 a 100 °C.

En las dos últimas realizaciones, las concentraciones de los agentes estabilizantes de la mezcla inventiva pueden ser determinadas durante el chapado o almacenamiento y ser repuestas si están por debajo de un valor umbral. La

reposición es realizada añadiendo los agentes estabilizantes de la mezcla o combinación inventivas a los baños de chapado no electrolítico.

5 La mezcla de agentes estabilizantes de la presente invención mantiene el baño de chapado no electrolítico estable contra la indeseada descomposición espontánea durante prolongados períodos de chapado, durante prolongados tiempos de almacenamiento y durante prolongados períodos a alta temperatura mientras no se enchapa, p. ej., períodos de inactividad.

10 El consumo general de iones metal según (ii)a) como agentes estabilizantes es más bajo durante el chapado si la mezcla inventiva de agentes estabilizantes es usada. Por lo tanto, la cantidad de iones metal según (ii)a) que debe ser repuesta por recambio de metal (MTO) está disminuida en comparación con los baños de chapado no electrolítico que incluyen solo iones metal según (ii)a) como agentes estabilizantes. Esto es ventajoso, ya que los costes para los caros estabilizantes metálicos son reducidos. Otra ventaja más es que los iones metal según (ii)a) pueden ser empleados en rangos de concentración más bajos, previniendo así la apariencia mate de las capas de níquel y aleación de níquel y el «chapado por saltos» mientras que siguen garantizando la estabilidad de la composición.

15 Los agentes estabilizantes de la mezcla inventiva pueden ser añadidos como un sólido o un polvo o pueden ser disueltos en un disolvente antes de añadirse a los baños de chapado no electrolítico. Preferiblemente, las sales de indio o galio pueden ser disueltas en un ácido antes de añadirlas al baño de chapado no electrolítico.

20 La composición de baño de chapado acuosa para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel y los métodos de la presente invención son apropiados para proporcionar revestimientos de níquel y aleación de níquel que tienen una atractiva apariencia brillante o semibrillante. Ventajosamente, la tensión de compresión de las capas de níquel o aleación de níquel depositadas es mantenida. En contraste con los agentes estabilizantes conocidos en la técnica, la mezcla de agentes estabilizantes de la presente invención no cambia la tensión interna a tensión neutra o de tracción. Las ventajas de las capas de níquel o aleación de níquel que tienen tensión de compresión son una alta resistencia a la corrosión y buena adhesión a la superficie de substrato.

25 Los parámetros anteriores de la composición de baño de chapado acuosa para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel y los métodos de la presente invención solo son proporcionados para ofrecer una guía general para la puesta en práctica de la invención.

30 Una aleación de fósforo NiP alta está definida en la presente memoria como un revestimiento metálico que contiene menos de 91 peso% Ni y más de 9 peso% P, p. ej., 10,5 peso%. Generalmente, las aleaciones de fósforo altas contienen hasta 15 peso% P. Una aleación níquel-fósforo (NiP) que contiene más de aproximadamente 10,5% de fósforo es conocida como un revestimiento de fósforo NiP alto y es paramagnética (no magnética) como enchapada.

Una aleación de fósforo NiP mediana está definida en la presente memoria como un revestimiento metálico que contiene entre 5 – 9 peso% P. Una aleación NiP baja en fósforo está definida en la presente memoria como un revestimiento metálico que contiene entre 1 – 5 peso% P.

35 La composición de baño de chapado acuosa para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel y los métodos de la presente invención son apropiados para proporcionar revestimientos de aleación níquel-fósforo con un amplio rango de contenido P de entre 1 – 15 peso% P. La composición y los métodos de la presente invención son particularmente apropiados para depositar aleaciones níquel-fósforo, p. ej., aleaciones NiP altas, tal como se define anteriormente.

40 La combinación de agentes estabilizantes según la presente invención no cambia el contenido de fósforo de las capas de aleación de níquel depositadas en comparación con los baños de níquel-fósforo no electrolíticos que no contienen ningún estabilizador ni agentes estabilizantes individuales según (ii)a) o (ii)b). Así, la combinación de agentes estabilizantes según la presente invención no tiene ningún efecto negativo sobre el rendimiento de baño y ningún efecto negativo sobre la calidad del revestimiento.

45 El contenido de fósforo de las capas de aleación de níquel y el grosor de las capas de níquel o aleación de níquel fueron medidos por fluorescencia de rayos X (XRF), la cual es bien conocida para las personas experimentadas en la técnica. Las mediciones XRF hacen uso de la radiación de fluorescencia característica emitida de una muestra (substrato, depósito) que es excitada con rayos X. Evaluando la longitud de onda y las intensidades y asumiendo una estructura estratificada de la muestra, pueden ser calculados el contenido de fósforo y los grosores de capa.

50 Las aleaciones NiP altas son obtenidas cuando el proceso de chapado es realizado a una tasa de chapado de preferiblemente entre 5 – 14 $\mu\text{m}/\text{hora}$, más preferido 6 – 12 $\mu\text{m}/\text{hora}$, incluso más preferido 6 – 10 $\mu\text{m}/\text{hora}$. Tal tasa de chapado puede ser obtenida ajustando los parámetros de chapado, como el pH o la temperatura.

55 Las aleaciones NiP altas obtenidas por medio de la composición según la presente invención contribuyen a la generación de aleaciones que tienen alta tensión de compresión. Los valores de tensión oscilan, por ejemplo, entre 0 a -70 N/mm^2 , preferiblemente entre 0 a -50 N/mm^2 , más preferiblemente entre -30 a -50 N/mm^2 . Tales depósitos

muestran una alta resistencia a la corrosión y una excelente adhesión al sustrato subyacente sobre el que son enchapados.

5 La combinación de agentes estabilizantes según la presente invención tampoco cambia la tensión de la capa de níquel-fósforo depositada en comparación con los baños de níquel-fósforo no electrolíticos que no contienen ningún estabilizador o solo un agente estabilizante individual. Así, la combinación de agentes estabilizantes según la presente invención tampoco tiene ningún efecto negativo sobre la calidad del revestimiento en términos de tensión. Así, la combinación de agentes estabilizantes imparte una estabilidad significativamente mayor a los baños de níquel y aleación de níquel a un rendimiento de baño y calidad del revestimiento comparables.

10 Varios tipos de sustratos pueden ser enchapados con metal con una composición de baño de chapado acuosa para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel y los métodos de la presente invención. Los sustratos que se desea enchapar con metal pueden ser seleccionados del grupo compuesto por sustratos no conductores eléctricos, sustratos conductores eléctricos y sustratos semiconductores eléctricos.

Los sustratos no conductores eléctricos que se desea enchapar con metal pueden ser seleccionados del grupo que comprende vidrio, cerámica y plásticos.

15 Los plásticos pueden ser seleccionados del grupo que comprende copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (copolímero ABS), poliamida, una mezcla de un copolímero ABS y al menos otro polímero que es diferente del copolímero ABS, policarbonato (PC), mezclas ABS/PC, resina epóxica, resina bismaleimida-triazina (BT), resina éster cianato, poliimida, polietileno tereftalato (PET), polibutileno tereftalato (PBT), ácido poliláctico (PLA), polipropileno (PP) y poliéster.

20 Los sustratos conductores eléctricos que se desea enchapar pueden ser seleccionados del grupo compuesto por sustratos metálicos y óxidos de metal conductores.

Los sustratos metálicos que se desea enchapar pueden ser seleccionados del grupo compuesto por cobre, cinc, plata, oro, platino, paladio, hierro, iridio, estaño, aluminio y níquel.

25 Los óxidos de metal conductores que se desea enchapar pueden ser seleccionados de óxido de estaño de indio (ITO), óxido de estaño de antimonio (ATO) y óxido de cinc dopado con aluminio (AZO).

Los sustratos semiconductores eléctricos que se desea enchapar pueden ser seleccionados del grupo compuesto por silicio, germanio, galio, arseniuro y carburo de silicio.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran además la presente invención.

30 Ejemplo 1:

Determinación de la estabilidad de los baños de chapado de níquel no electrolítico

Para la determinación de la estabilidad, fue usada una solución madre de un baño de chapado de níquel no electrolítico, que comprende:

Hexahidrato de sulfato de níquel	22,4 g/l
Ortofosfito de sodio (sal de premaduración)	60,0 g/l
Ácido láctico (90%) (agente complejante/agente quelante)	14,4 g/l
Ácido málico (agente complejante/agente quelante)	19,8 g/l
Ácido succínico (agente complejante/agente quelante)	6,1 g/l
Sodio hipofosfito monohidrato (agente reductor)	24,0 g/l

35 La composición de la solución madre corresponde a la composición del baño de níquel no electrolítico descrito en la solicitud de patente WO 2010/045559 A1 (Ejemplo 4 en esta) con la excepción de que la presente solución madre no contiene nitrato de plomo como un estabilizador. El sodio hipofosfito fue contenido en la solución madre como una sal de premaduración. Las sales ortofosfitas son productos secundarios del proceso de reducción químico cuando hipofosfito es usado como el agente reductor. La cantidad de este producto secundario en un baño de chapado de níquel no electrolítico depende de cuánto tiempo ha sido usado el baño. Esta edad del baño es designada en la industria del chapado como el número de recambios de metal o MTO del baño. Cuando es usado un baño de chapado de níquel no electrolítico, la sal de níquel y un agente reductor deben ser repuestos a medida que el níquel es enchapado, con el fin de prolongar el uso (o vida) efectivo del baño. Cuando la cantidad de la sal de níquel

repuesta es igual a la cantidad inicial de níquel contenido en el baño de chapado original, se dice que el baño ha enchapado un recambio de metal (MTO). La cantidad de ortofosfito usada en la presente memoria corresponde a un nivel de 2,5 MTO. La solución madre no contenía ningún estabilizador.

5 Los iones indio e iones yoduro fueron añadidos como estabilizadores. Los iones indio fueron añadidos en la forma de hidróxido de indio (III) y los iones yoduro fueron añadidos en la forma de yoduro de potasio. Las concentraciones de estabilizadores en el baño de chapado de níquel no electrolítico fueron tal como se describen en la Tabla 2. Un lote del baño de chapado de níquel no electrolítico fue usado sin ningún estabilizador como comparación. El baño de chapado de níquel no electrolítico tenía un valor pH de 4,4.

10 La estabilidad de los baños de chapado de níquel no electrolítico que contienen las respectivas concentraciones de estabilizadores fue medida determinando el número de estabilidad y mediante inspección visual.

Determinación del número de estabilidad:

15 100 ml del baño de chapado investigado fueron calentados a 80 ± 1 °C en un vaso de laboratorio de vidrio de 200 ml mientras se agitaba. Luego, 0,2 ml de una solución de prueba de paladio (125 mg/l de cloruro de paladio en agua desionizada) fueron añadidos cada 60 s al baño de chapado. La prueba fue finalizada cuando un precipitado gris asociado con burbujas de gas fue formado en el baño de chapado, lo cual indicó la indeseada descomposición y, así, la inestabilidad del baño de chapado.

20 El número de estabilidad alcanzado para el baño de chapado investigado corresponde al número de adiciones de solución de prueba de paladio (0,2 ml cada una) dentro de un intervalo de un minuto al baño de chapado hasta la formación de un precipitado gris. La prueba de estabilidad fue realizada dos veces para cada muestra de baño de chapado. El número de estabilidad medio está ofrecido en la Tabla 2.

Por ejemplo, la anotación "5" para un baño de chapado no electrolítico que contiene solamente iones yoduro como estabilizadores (Tabla 2 en la columna "Número de estabilidad") corresponde a una adición de 5 veces 0,2 ml de una solución de cloruro de paladio al baño de chapado. Tras 1 ml (5 veces 0,2 ml/l añadidos en intervalos de un minuto) y 5 minutos, se da un precipitado gris.

25 Determinación de la estabilidad mediante inspección visual:

30 La estabilidad fue además evaluada visualmente en un experimento de chapado separado. Las condiciones de chapado fueron tal como se describen en el Ejemplo 2 de más abajo. En contraste con el Ejemplo 2, el tiempo de chapado fue 90 minutos. El resultado de la prueba es el número total de substratos enchapados sin problemas de estabilidad. Un chapado excesivo en el área de superficie de calentamiento del vaso de laboratorio, esto es, el fondo del vaso de laboratorio, fue observado como un signo de inestabilidad. Antes del chapado, el vaso de laboratorio y el agitador magnético fueron decapados en 50% (v/v) de ácido nítrico durante 30 minutos.

35 Los resultados de las determinaciones de la estabilidad están resumidos en la Tabla 2. Tal como se hace aparente en la Tabla 2, la combinación de agentes estabilizantes según la presente invención es apropiada para proporcionar una alta estabilidad de baño de chapado contra la indeseada descomposición. La estabilidad de baño de chapado impartida por la combinación de agentes estabilizantes es mucho más alta de lo que cabría esperar de los efectos estabilizantes de cada agente estabilizante individual. Así, la combinación de agentes estabilizantes tiene un efecto sinérgico sobre la estabilidad del baño de chapado no electrolítico.

40 La prueba para determinar el número de estabilidad no muestra solo una estabilidad mejorada de los baños de chapado de níquel no electrolítico que contienen la combinación de agentes estabilizantes, sino también una resistencia mejorada de tales baños de chapado de níquel no electrolítico contra la contaminación con metales catalíticos, como Pd.

Ejemplo 2:

Deposición a partir de un baño de chapado de níquel no electrolítico

45 Placas de aluminio fueron usadas como substratos para la deposición de capas de aleación de níquel-fósforo. Los substratos fueron pretratados tal como se resume en la Tabla 1 con el fin de limpiar y el cincato doble de la superficie de substrato antes de la deposición de níquel.

Tabla 1: Pretratamiento de substratos

Etapa de pretratamiento	Producto Atotech	Concentración	Temp.(°C)	Tiempo
Limpiador por inmersión	Uniclean 190	50 g/l	50	5 min
Aclarado	Aclarado por inmersión			20 s
Decapado	ALKLEAN AC-2	50 ml/l	T _a	1 min
Aclarado	Aclarado por inmersión			20 s
Desmut	HNO ₃	35% (P/P) (350 ml/l)	T _a	1 min
Aclarado	Aclarado por inmersión			20 s
Cincato 1	Cincato M		T _a	30 s
Aclarado	Aclarado por inmersión			20 s
Decapado cincato	HNO ₃	35% (P/P) (350 ml/l)	T _a	1 min
Aclarado	Aclarado por inmersión			20 s
Cincato 2	EDEN Cincato M		T _a	15 s
Aclarado	Aclarado por inmersión			20 seg

5 Posteriormente, los substratos fueron sumergidos en baños de chapado de níquel no electrolítico de composiciones tal como se describe en el Ejemplo 1. La deposición fue realizada en vasos de laboratorio de 2 l. Cada vaso de laboratorio fue puesto en un calentador y la temperatura fue mantenida a 89,5 °C. Agitación mecánica con 175 RPM fue aplicada por medio de un agitador magnético. La carga de baño fue 1,4 dm²/l correspondiendo a dos substratos por volumen de baño. El tiempo de deposición fue 60 min.

El contenido de fósforo y el grosor de depósito fueron medidos en 5 puntos de cada substrato por XRF usando el instrumento de XRF Fischerscope XDV-SDD (Helmut Fischer GmbH, Alemania).

10 La tasa de deposición fue calculada usando el tiempo de deposición y el grosor de deposición medido. Los resultados están resumidos en la Tabla 2.

Las capas de aleación de níquel-fósforo depositadas cubrieron la superficie de substrato; no fue obtenido ningún chapado por saltos. Las capas de aleación de níquel-fósforo depositadas fueron de grosor uniforme, se adhirieron bien a la superficie de substrato y tuvieron una buena apariencia con brillo técnico y un color gris típico.

15 Tal como se hace aparente en la Tabla 2, la combinación de agentes estabilizantes según la presente invención no disminuyó la tasa de deposición ni cambió el contenido de fósforo de las capas de aleación de níquel depositadas en comparación con los baños de chapado de níquel no electrolítico que no contienen ningún estabilizador o un agente estabilizante individual. Así, la combinación de agentes estabilizantes según la presente invención no tuvo ningún efecto negativo sobre el rendimiento de baño y ningún efecto negativo sobre la calidad del revestimiento.

Ejemplo 3

20 Determinación de la tensión

25 La tensión en el revestimiento de níquel-fósforo fue medida usando un dedo de tira de tensión. Las tiras de la prueba fueron hechas de cobre y tenían propiedades similares a un resorte. Tras el chapado tal como se describe en el Ejemplo 2, la tira de la prueba fue montada sobre el Banco de Pruebas (analyzer de tensión de depósito, n.º de modelo 683 de Specialty Testing & Development Co., York, PA, EE. UU.), que midió la distancia que las patas de la tira de prueba se habían extendido tras el chapado. La distancia U está incluida en la siguiente fórmula, la cual permite que sea calculada la tensión del depósito.

$$\text{Tensión} = U / 3 * T * K$$

U es el número de extensión de los incrementos, T es el grosor de depósito y K es la constante de calibración de la tira.

30 El grosor de depósito T fue determinado por XRF tal como se describe en el Ejemplo 2.

Cada lote de tiras de prueba manufacturado responderá con leves diferencias cuando son usados para la prueba de tensión de depósito. Este grado de diferencia fue determinado por el proveedor cuando cada lote de tiras de prueba fue calibrado. El valor de K fue proporcionado con cada lote de tiras de prueba provisto por Specialty Testing & Development Co.

También fue determinado que la tensión era de naturaleza compresora o tensora. Si las patas de la tira de prueba estaban extendidas hacia fuera por el lado que ha sido enchapado, la tensión de depósito era tensora por naturaleza. Si las patas de la tira de prueba estaban extendidas hacia dentro por el lado que ha sido enchapado, la tensión de depósito era compresora por naturaleza.

- 5 Fue medido que la tensión de la capa de aleación de níquel-fósforo depositada era entre -35 y -45 N/mm² y, así, era compresora. Los resultados están resumidos en la Tabla 2.

10 La Tabla 2 también muestra que la combinación de agentes estabilizantes según la presente invención no cambió la tensión de la capa de níquel-fósforo depositada en comparación con los baños de chapado de níquel no electrolítico que no contienen ningún estabilizador o solo un agente estabilizante individual. Así, la combinación de agentes estabilizantes según la presente invención tampoco tuvo ningún efecto negativo sobre la calidad del revestimiento en términos de tensión. En resumen, la combinación de agentes estabilizantes impartió una estabilidad significativamente más alta a los baños de chapado no electrolítico para la deposición de níquel y aleaciones de níquel a un rendimiento de baño y calidad del revestimiento comparables.

Tabla 2: Resultados de los Ejemplos 1 a 3

Estabilizador	In (III) [μmol/l]	yoduro [mmol/l]	tasa de deposición [μm/h]	contenido de P [peso%]	estabilidad visualmente	Número de estabilidad [minutos]	Tensión [N/mm ²]
Sin estabilizador (comparativo)	0	0	6,6	11,8	0	0,5	-40,2
Solo Yoduro (comparativo)	0	3,0	6,4	12,0	0	4,5	-45,3
	0	12,0	3,7	11,9	1	5,0	-33,5
	0	24,1	3,7	12,1	2	5,0	-31,8
	0	48,2	3,5	12,1	3	5,0	-32,6
Solo Indio (III) (comparativo)	60,3	0	6,3	12,0	1	3,5	-46,8
	75,3	0	5,9	11,7	1	4,5	-35,0
	90,4	0	6,1	11,9	1,5	8,0	-36,1
Indio (III) + Yoduro (según la invención)	60,3	3,0	6,0	12,0	4	12,5	-44,7
	75,3	3,0	5,9	12,0	5	14,5	-38,3
	90,4	3,0	6,0	12,0	5	15,5	-36,7

- 15 Ejemplo 4:

Estabilidad de los baños de chapado de níquel no electrolítico

La estabilidad de los baños de chapado de níquel no electrolítico que contienen iones In (III) e iones yoduro como mezclas de agentes estabilizantes fue medida determinando el número de estabilidad tal como se describe en el Ejemplo 1. Las concentraciones de estabilizadores en los baños de chapado de níquel no electrolítico y los números de estabilidad resultantes están resumidos en la Tabla 3.

20

Tabla 3: Concentraciones de agentes estabilizantes y números de estabilidad

	In (III) [μmol/l]	yoduro [mmol/l]	Número de estabilidad [minutos]
comparativo	0	12,0	5
	0	24,1	5
	0	48,2	5
	60,3	0	3,5
según la invención	60,3	12,0	13
	60,3	24,1	16
	60,3	48,2	18

Ejemplo 5:

Estabilidad de los baños de chapado de níquel no electrolítico

La estabilidad de los baños de chapado de níquel no electrolítico que contienen iones In (III) e iones yodato como mezclas de agentes estabilizantes fue medida determinando el número de estabilidad tal como se describe en el Ejemplo 1.

Los iones indio fueron añadidos en la forma de hidróxido de indio (III) a la solución madre de un baño de chapado de níquel no electrolítico. Los iones yodato fueron añadidos en la forma de yodato de potasio. Las concentraciones de los estabilizadores en el baño de chapado de níquel no electrolítico y los números de estabilidad resultantes están resumidos en la Tabla 4.

Tabla 4: Concentraciones de agentes estabilizantes y números de estabilidad

	In (III) [$\mu\text{mol/l}$]	Yodato [mmol/l]	Número de estabilidad [minutos]
comparativo	0	0,47	21
	60,3	0	3,5
según la invención	60,3	0,47	28

Tal como se hace aparente en las Tablas 3 y 4, la combinación de agentes estabilizantes según la presente invención es apropiada para proporcionar una alta estabilidad de baño de chapado contra la indeseada descomposición. La estabilidad del baño de chapado impartida por la combinación de agentes estabilizantes es mucho más alta de lo que cabría esperar de los efectos estabilizantes de cada agente estabilizante individual. Así, la combinación de agentes estabilizantes tiene un efecto sinérgico sobre la estabilidad del baño de chapado no electrolítico. La prueba para determinar el número de estabilidad también muestra una resistencia mejorada de tales baños de chapado de níquel no electrolítico contra la contaminación con metales catalíticos, como Pd.

Ejemplo 6:

Determinación de la tasa de deposición, el contenido de fósforo y la tensión interna

Las tasas de deposición de los baños de chapado de níquel no electrolítico según la invención y los contenidos de fósforo de las capas de níquel depositadas a partir de estos fueron medidos tal como se describe en el Ejemplo 2. La tensión interna de las capas de níquel depositadas fue medida tal como se describe en el Ejemplo 3. Los iones galio fueron añadidos en la forma de sulfato de galio (III) a la solución madre de un baño de chapado de níquel no electrolítico. Los iones yodato fueron añadidos en la forma de yodato de potasio y los iones yoduro en la forma de yoduro de potasio. Las concentraciones de agentes estabilizantes en los baños de chapado y los resultados están resumidos en la Tabla 5.

Tabla 5: Tasa de deposición, contenido de fósforo y tensión interna

Ga (III) [$\mu\text{mol/l}$]	yoduro [mmol/l]	Yodato [mmol/l]	tasa de deposición [$\mu\text{m/h}$]	contenido de P [peso%]	tensión [N/mm^2]
10	3,0	0	6,6	12,1	-45,4
40	3,0	0	6,1	12,1	-48,0
80	3,0	0	6,1	11,8	-44,9
80	0	0,47	5,8	11,9	-48,6

Las capas de aleación de níquel-fósforo depositadas cubrieron completamente la superficie de sustrato; no fue obtenido ningún chapado por saltos (skip plating). Las capas de aleación de níquel-fósforo depositadas fueron de grosor uniforme, se adhirieron bien a la superficie de sustrato y tuvieron una buena apariencia con brillo técnico y un color gris típico.

Tal como se hace aparece en la Tabla 5, la combinación de agentes estabilizantes según la presente invención tampoco redujo la tasa de deposición ni cambió el contenido de fósforo de las capas de aleación de níquel depositadas en comparación con los baños de chapado de níquel no electrolítico que no contienen ningún estabilizador (véase Tabla 2). Así, la combinación de agentes estabilizantes según la presente invención no tuvo ningún efecto negativo sobre el rendimiento de baño y ningún efecto negativo sobre la calidad del revestimiento.

La Tabla 5 también muestra que las capas de aleación de níquel-fósforo fueron depositadas a partir de los baños de chapado de níquel inventivos que tienen una tensión compresora que oscila de -45 a -49 N/mm^2 . Así, la combinación

de agentes estabilizantes según la presente invención no cambió la tensión de la capa de níquel-fósforo depositada o aumentó ventajosamente la tensión compresora. Así, la combinación de agentes estabilizantes según la presente invención tampoco tuvo ningún efecto negativo sobre la calidad del revestimiento en términos de tensión.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de baño de chapado acuosa para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel, comprendiendo la composición
 - (i) una fuente de iones níquel,
- 5 caracterizada por que la composición de baño de chapado acuosa comprende además
 - (ii) una mezcla de agentes estabilizantes que comprende
 - a) al menos un ion de metal seleccionado de ion indio e ion galio, y
 - b) al menos uno seleccionado de yodo elemental, compuestos que contienen iones yoduro, compuestos que contienen iones yodato y compuestos que contienen iones peryodato.
- 10 2. La composición de baño de chapado acuosa según la reivindicación 1, en donde el ion indio es un ion indio (III).
3. La composición de baño de chapado acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el ion galio es un ion galio (III).
4. La composición de baño de chapado acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente estabilizante según (ii)b) es seleccionado de compuestos que contienen iones yoduro y compuestos que contienen iones yodato.
- 15 5. La composición de baño de chapado acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la concentración del al menos un ion de metal según (ii)a) oscila de 0,01 a 0,5 mmol/l.
6. La composición de baño de chapado acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la concentración del agente estabilizante según (ii)b) oscila de 0,05 a 50,0 mmol/l.
- 20 7. La composición de baño de chapado acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fuente de iones níquel es seleccionada de sulfato de níquel, cloruro de níquel, acetato de níquel, metilsulfonato de níquel, sulfamato de níquel y mezclas de estos.
8. La composición de baño de chapado acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la concentración de iones níquel oscila de 0,01 a 1 mol/l.
- 25 9. La composición de baño de chapado acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de baño de chapado acuosa comprende además al menos un agente complejante.
10. La composición de baño de chapado acuosa según la reivindicación 9, en donde la concentración del al menos un agente complejante oscila de 0,01 a 3,0 mol/l.
11. La composición de baño de chapado acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de baño de chapado acuosa comprende además al menos un agente reductor.
- 30 12. La composición de baño de chapado acuosa según la reivindicación 11, en donde la concentración del al menos un agente reductor oscila de 0,01 a 3,0 mol/l.
13. La composición de baño de chapado acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de baño de chapado acuosa comprende además al menos un elemento de aleación, en donde al menos un elemento de aleación es seleccionado de fósforo, boro, titanio, vanadio, cromo, manganeso, circonio, niobio, molibdeno, hafnio, tantalio, tungsteno, cobre, plata, oro, aluminio, hierro, cobalto, paladio, rutenio, rodio, osmio, iridio, platino, cinc, cadmio, galio, indio, estaño, antimonio, talio, plomo y bismuto.
- 35 14. Un método para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel que comprende las etapas de
 - (A) proporcionar un substrato,
 - (B) hacer contactar el substrato con la composición de baño de chapado acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13,
 - (C) y, por lo tanto, depositar un níquel o aleación de níquel sobre el substrato.
15. Un método para estabilizar cualquier baño de chapado no electrolítico para la deposición de níquel y aleaciones de níquel, el método comprende las etapas de
 - (D) proporcionar cualquier baño de chapado no electrolítico para la deposición de níquel y aleaciones de níquel, y caracterizado por
- 45

(E) la añadidura de una mezcla de agentes estabilizantes, en donde la mezcla de agentes estabilizantes comprende

(ii)a) al menos un ion de metal seleccionado de ion indio e ion galio, y

5 (ii)b) al menos uno seleccionado de yodo elemental, compuestos que contienen iones yoduro, compuestos que contienen iones yodato y compuestos que contienen iones peryodato.