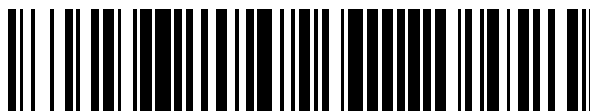


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 547**

51 Int. Cl.:

C23C 18/34 (2006.01)

C23C 18/50 (2006.01)

H01L 21/288 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2013** **PCT/EP2013/061280**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013** **WO13182489**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2013** **E 13728988 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018** **EP 2855732**

54 Título: **Baño de recubrimiento para deposición no electrolítica de capas de níquel**

30 Prioridad:

04.06.2012 EP 12170693

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

05.11.2018

73 Titular/es:

ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstraße 20
10553 Berlin, DE

72 Inventor/es:

BRUNNER, HEIKO;
PICALEK, JAN;
BEJAN, IULIA;
KRAUSE, CARSTEN;
BERA, HOLGER y
RÜCKBROD, SVEN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 688 547 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 recubrimiento para deposición no electrolítica de capas de níquel

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de baño de recubrimiento acuoso para deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel. Los recubrimientos de níquel obtenidos por la invención presentan una gran uniformidad y una gran dureza, buena resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión. Dichos recubrimientos son adecuados como recubrimiento funcional en las industrias aeroespacial, automovilística, eléctrica y química. Las capas metálicas depositadas de dichos baños de niquelado también son útiles como capas de barrera y cubierta en dispositivos semiconductores, placas de circuitos impresos, sustratos IC y similares.

10 Antecedentes de la invención

Las capas de barrera se usan en dispositivos electrónicos tales como dispositivos semiconductores, placas de circuitos impresos, sustratos IC y similares para separar capas de diferente composición y evitar así la difusión no deseada entre dichas capas de diferente composición.

- 15 Los materiales típicos de la capa de barrera son aleaciones de níquel binario tales como aleaciones de Ni-P que normalmente se depositan por galvanizado no electrolítico sobre una primera capa de una primera composición seguida de la deposición de una segunda capa de una segunda composición sobre la capa de barrera. Dicha primera capa puede consistir en cobre o aluminio.

Otra aplicación de los materiales de la capa de barrera en dispositivos electrónicos es como una capa de cubierta que, p. ej., se deposita sobre cobre para evitar la corrosión del cobre.

- 20 Otra aplicación de depósitos de níquel y aleación de níquel es la protección contra la corrosión para diversos sustratos.

Las composiciones para soluciones de niquelado no electrolítico son conocidas en la técnica. Por ejemplo, la patente de EE. n° 2.658.841 da a conocer el uso de sales de ácidos orgánicos solubles como amortiguadores para soluciones de niquelado no electrolítico. La patente de EE.UU. n° 2.658.842 da a conocer el uso de ácidos dicarboxílicos de cadena corta como quelantes para baños EN. La patente de EE.UU. n° 2.762.723 da a conocer el uso de aditivos que contienen sulfuro y azufre para un baño de recubrimiento no electrolítico para mejorar la estabilidad del baño.

- 30 La patente de EE.UU. n° 2.847.327 ha introducido otros medios para estabilizar una solución de niquelado no electrolítico. Estos incluyen el uso de materiales de partida de mayor pureza; estabilizadores más eficaces de la clase de metales pesados tales como Pb, Sb, Bi, Cu y Se; compuestos inorgánicos tales como yodatos y compuestos tio; compuestos orgánicos tales como alquenos y alquinos insaturados y otros.

- 35 El documento US 4.600.609 A describe un método y una composición de niquelado no electrolítico, en donde un compuesto acetilénico soluble está incluido dentro del baño de recubrimiento en pequeñas cantidades eficaces para mejorar la especularidad del depósito de níquel sin disminuir sustancialmente la velocidad de niquelado no electrolítico del baño.

El documento GB 1 315 212 A describe una solución acuosa de níquel y/o cobalto para galvanizado no electrolítico con níquel y/o cobalto que comprende una fuente de iones níquel y/o cobalto, un agente reductor de hipofosfito para ellos, un agente complejante para ellos, un ajustador de pH y como estabilizador iones de mercurio.

- 40 El documento WO 2005/078163 A1 describe un método de galvanizado de una aleación de níquel cobalto que comprende aplicar una corriente a un baño de galvanizado que comprende un ánodo, un cátodo, agua, níquel iónico, cobalto iónico, al menos un abrillantador y metal(es) de aleación iónica.

El documento WO 2010/053540 A1 describe un baño de galvanoplastia que comprende especies iónicas de tungsteno y/o molibdeno, especies iónicas de un segundo metal, y un agente abrillantador que comprende un compuesto alquilalcoxi alcano.

- 45 El documento US 4.435.254 A describe una solución de galvanoplastia ácida acuosa para su uso en la galvanoplastia de níquel de una solución que contiene compuesto de níquel, en donde dicha solución comprende un compuesto de níquel, una amina acetilénica o una amina sustituida y un compuesto acetilénico sulfonado.

- 50 El documento US 4.016.051 A describe un proceso para producir depósitos de níquel, cobalto o aleación de níquel-cobalto brillantes que comprende la galvanoplastia de níquel, cobalto o níquel-cobalto a partir de una solución ácida acuosa de galvanizado de al menos una sal de níquel, cobalto o níquel-cobalto y que contiene de 0,005 a aproximadamente 0,3 gramos por litro de sulfato de dietilaminopropileno.

El documento de patente europea EP 1 489 201 A2 describe alcoxilatos de alquilamina propanosulfonados o 2-

hidroxi-propanosulfonados, su preparación y uso como aditivos para la deposición electrolítica de capas metálicas, en donde el grupo alquilo de la alquilamina tiene una longitud de cadena de 6-32 átomos de carbono y la amina está alcoxilada con 3-50 unidades alcoxi.

- El documento US 2006/283715 A1 describe una composición acuosa de galvanoplastia de cinc-níquel especialmente útil en un método de galvanoplastia para depositar una capa de aleación de cinc-níquel sobre un sustrato, en donde la capa depositada presenta una concentración de níquel uniforme y buena estética en toda una amplia gama de densidades de corriente. La composición de galvanoplastia comprende una composición electrolítica y una composición orgánica. En una realización, la composición electrolítica comprende una fuente de iones de cinc, una fuente de iones de níquel, un agente amortiguador del pH y al menos una sal adicional, y la composición orgánica comprende un abrillantador de níquel de clase I, un abrillantador de níquel de clase II, un ácido carboxílico aromático, un compuesto aldehídico o cetónico, y un tensioactivo no iónico o aniónico. La composición de galvanoplastia está particularmente exenta de quelantes y agentes sin amonio.

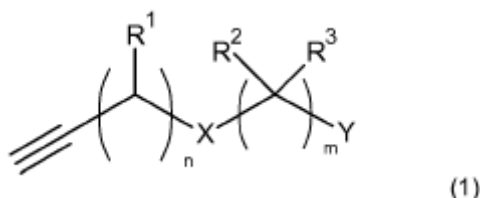
Objeto de la invención

- El objeto de la presente invención es proporcionar un baño de recubrimiento para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel que tiene una gran estabilidad frente a la descomposición no deseada y proporciona recubrimientos uniformes.

Compendio de la invención

Este objeto se resuelve proporcionando una composición para baño acuoso de recubrimiento para la deposición no electrolítica de níquel y de aleaciones níquel, comprendiendo el baño de recubrimiento:

- (i) una fuente de iones de níquel,
- (ii) al menos un agente complejante seleccionado del grupo que consiste en aminas, ácidos carboxílicos, ácidos hidroxilcarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos y sales de los compuestos mencionados anteriormente,
- (iii) al menos un agente reductor seleccionado de hipofosfito, amina-boranos, borohidruros, hidrazina y formaldehído,
- (iv) un agente estabilizante según la fórmula (1):



en donde X se selecciona de entre O y NR^4 , n varía de 1 a 6, m varía de 1 a 8; R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente entre hidrógeno y alquilo C_1 a C_4 ; Y se selecciona entre $-\text{SO}_3\text{R}^5$, $-\text{CO}_2\text{R}^5$ y $-\text{PO}_3\text{R}^5_2$, y R^5 se selecciona entre hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 y un contraión adecuado.

- La invención se refiere además a un método para la deposición de níquel y aleaciones de níquel sumergiendo el sustrato que va a ser niquelado en la solución de niquelado descrita anteriormente.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un sustrato de prueba con almohadillas de cobre para la deposición no electrolítica de níquel.

- La figura 2 muestra la estabilidad de los baños de deposición no electrolítica de níquel que contienen un agente estabilizante de la invención (muestras 1 a 3) o un compuesto comparativo (muestra 6) durante el tiempo de almacenamiento, también denominado tiempo de inactividad.

Descripción detallada de la invención

- Las composiciones de niquelado no electrolítico para aplicar recubrimientos de níquel son bien conocidas en la técnica y los procedimientos y composiciones de galvanizado se describen en numerosas publicaciones tales como las patentes de EE.UU. n° 2.935.425; n° 3.338.726; n° 3.597.266; n° 3.717.482; n° 3.915.716; n° 4.467.067; n° 4.466.233 y n° 4.780.342. El galvanizado no electrolítico generalmente describe métodos que no usan fuentes de corriente externas para la reducción de iones metálicos. Estos últimos se describen generalmente como métodos de galvanizado electrolítico o galvánico. En las soluciones de galvanizado no electrolítico, se utilizan agentes reductores químicos como hipofosfito, boranos o formaldehído para reducir los iones metálicos a su forma metálica y formando así un depósito sobre el sustrato.

- Un depósito de aleación de níquel habitualmente utilizado es la aleación de níquel-fósforo (NiP). En general, las soluciones de deposición de NiP comprenden al menos cuatro ingredientes disueltos en un disolvente, generalmente agua. Éstas son (1) una fuente de iones de níquel, (2) un agente reductor, (3) un ajustador de pH ácido o hidróxido para proporcionar el pH requerido y (4) un agente complejante para iones metálicos suficientes para evitar su precipitación en solución. Se describe una gran cantidad de agentes complejantes adecuados para soluciones de NiP en las publicaciones mencionadas anteriormente. Si se usa hipofosfito como agente reductor, el depósito contendrá níquel y fósforo. De forma similar, si se emplea un amina-borano, el depósito contendrá níquel y boro como se muestra en la patente de EE.UU. nº 3.953.654.
- El ion de níquel puede proporcionarse utilizando cualquier sal soluble tal como sulfato de níquel, cloruro de níquel, acetato de níquel, metilsulfonato de níquel y una de sus mezclas. La concentración de níquel en solución puede variar ampliamente y es de aproximadamente 0,1 a 60 g/l, preferiblemente de aproximadamente 2 a 50 g/l, p. ej., de 4 a 10 g/l.
- Si el ion hipofosfito se utiliza como agente reductor, se suministra al baño por cualquier fuente adecuada tal como hipofosfito de sodio, potasio, amonio y níquel. La concentración del agente reductor generalmente está en exceso molar de la cantidad suficiente para reducir el níquel en el baño. La concentración del agente reductor generalmente varía de 0,05 a 0,35 mol/l.
- Los baños pueden ser ácidos, neutros o alcalinos y el ajustador de pH ácido o alcalino puede seleccionarse de entre una amplia gama de materiales tales como hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, ácido clorhídrico y similares. El pH del baño puede variar de aproximadamente 2 a 12, siendo preferidos los baños ácidos. Se recomienda un intervalo de pH ligeramente ácido preferiblemente de 3,5 a 7, más preferiblemente de 4 a 6,5.
- Se incluye un agente complejante (a veces también denominado agente quelante) o una mezcla de agentes complejantes en la composición de baño de recubrimiento para el niquelado de níquel y aleación de níquel.
- Los ácidos carboxílicos útiles como agentes complejantes incluyen los ácidos mono-, di-, tri- y tetra-carboxílicos. Los ácidos carboxílicos pueden estar sustituidos con diversos restos sustituyentes tales como grupos hidroxilo o amino y los ácidos pueden introducirse en el baño de galvanizado en forma de sus sales de sodio, potasio o amonio. Algunos agentes complejantes tales como el ácido acético, por ejemplo, también pueden actuar como un agente amortiguador del pH, y la concentración apropiada de dichos componentes aditivos puede optimizarse para cualquier baño de galvanizado considerando su doble funcionalidad.
- Los ejemplos de dichos ácidos carboxílicos que son útiles como agentes complejantes o quelantes en el baño de galvanizado de la presente invención incluyen: ácidos monocarboxílicos tales como ácido acético, ácido hidroxiaético (ácido glicólico), ácido aminoacético (glicina), ácido 2-aminopropanoico (alanina); ácido 2-hidroxipropanoico (ácido láctico); ácidos dicarboxílicos tales como ácido succínico, ácido aminosuccínico (ácido aspártico), ácido hidroxisuccínico (ácido málico), ácido propanodioico (ácido malónico), ácido tartárico; ácidos tricarboxílicos tales como ácido 2-hidrox-1,2,3 propano tricarboxílico (ácido cítrico); y ácidos tetracarboxílicos tales como ácido etilendiamintetraacético (EDTA). En una realización, se utilizan mezclas de dos o más de los agentes complejantes/quelantes anteriores en el baño de galvanizado según la presente invención.
- Si las alquilaminas se usan como agentes complejantes, por ejemplo mono-, di- y tri-alquilaminas. Se prefieren alquil C₁-C₃ aminas, por ejemplo trietanolamina.
- La concentración del agente complejante o, en caso de que se use más de un agente complejante, la concentración de todos los agentes complejantes oscila preferiblemente entre 0,01 y 3,0 mol/l, más preferiblemente entre 0,1 y 1,0 mol/l e incluso más preferiblemente entre 0,2 y 0,6 mol/l.
- En caso de que se use como agente reductor un compuesto hipofosfito, se obtiene un depósito de aleación Ni-P. Un compuesto de borano como agente reductor conduce a un depósito de aleación Ni-B y una mezcla de compuestos de hipofosfito y borano ya que los agentes reductores conducen a un depósito de aleación Ni-B-P ternario. Un agente reductor con nitrógeno, tal como hidrazina y sus derivados, así como formaldehído como agente reductor, conduce a depósitos de níquel.
- Pueden estar presentes más iones metálicos en la solución de niquelado, en cuyo caso la aleación de níquel respectiva se obtiene como un depósito.
- Se puede formar una composición de recubrimiento adecuada disolviendo los ingredientes en agua y ajustando el pH al intervalo deseado.
- La pieza que se ha de niquelar con níquel o aleación de níquel puede niquelarse con el espesor deseado y depositar la cantidad sumergiendo la pieza en el baño de recubrimiento que se mantiene en un intervalo de temperatura de aproximadamente 20 a 100°C, preferiblemente de 70 a 95°C o 90°C. Puede emplearse un espesor de depósito de hasta 60 µm o superior, dependiendo de la aplicación.
- Para recubrimientos resistentes a la corrosión, generalmente se desea un espesor mayor de entre 30-60 µm,

mientras que para aplicaciones electrónicas se aplica generalmente un espesor de entre 5-14 μm .

- Los expertos en la técnica apreciarán que la velocidad de niquelado puede estar influenciada por muchos factores incluidos (1) pH de la solución de niquelado, (2) concentración de agente reductor, (3) temperatura del baño de recubrimiento, (4)) concentración de níquel soluble, (5) relación del volumen del baño con respecto al área de superficie niquelada, y (6) el método y diseño de agitación de la solución, y que los parámetros anteriores se proporcionan únicamente para dar una orientación general para poner en práctica la invención.

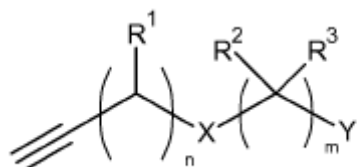
- Una aleación de NiP con alto contenido de fósforo se define en la presente memoria como un recubrimiento metálico que contiene menos del 90% en peso de Ni e igual a o más de 10 % de P en peso, p. ej., 10,5% en peso. Generalmente, las aleaciones con alto contenido de fósforo contienen hasta 15% en peso. % P. Una aleación de níquel-fósforo (NiP) que contiene más de aproximadamente 10,5% de fósforo se conoce como un recubrimiento de NiP con alto contenido de fósforo y es paramagnética (no magnética) niquelada.

Una aleación de NiP de fósforo medio se define aquí como un recubrimiento metálico que contiene entre 5 y 9% en peso de P.

- El baño de galvanoplastia no electrolítico de la presente invención es adecuado para proporcionar recubrimientos de aleación de fósforo-níquel con un amplio intervalo de contenido de P de entre 5-15% en peso de P.

En general, el espesor de los depósitos de NiP puede variar entre 5 y 60 μm . El espesor depende de la aplicación técnica y puede ser mayor o menor para algunas aplicaciones. Por ejemplo, si la capa de NiP se deposita para proporcionar un recubrimiento resistente a la corrosión, generalmente se desea un espesor de entre 30 y 60 μm .

Además, la composición de baño de recubrimiento contiene un agente estabilizante según la fórmula (1):



(1)

20

en donde X se selecciona entre O y NR^4 , n varía de 1 a 6, m varía de 1 a 8; R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente entre hidrógeno y alquilo C_1 a C_4 ; Y se selecciona entre $-\text{SO}_3\text{R}^5$, $-\text{CO}_2\text{R}^5$ y $-\text{PO}_3\text{R}^5_2$, y R^5 se selecciona entre hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 y un contraión adecuado.

- Si R^5 es un contraión adecuado, se puede seleccionar, por ejemplo, entre metales alcalinos como sodio y potasio o níquel y amonio. Si R^5 se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_1 - C_4 , es preferiblemente metilo y etilo.

- Los compuestos según la fórmula (1) en la que n = 1 o 2 son particularmente preferidos. Los compuestos según la fórmula (1) en la que X = O, NH o NCH_3 son particularmente preferidos. Los compuestos según la fórmula (1) en la que R^1 , R^2 , R^3 se seleccionan independientemente de hidrógeno y CH_3 son particularmente preferidos. Los compuestos según la fórmula (1) en donde m = 1, 2, 3 o 4 son particularmente preferidos. Los compuestos según la fórmula (1) en donde Y se selecciona de $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{SO}_3\text{K}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{Na}$ y $-\text{CO}_2\text{K}$ son particularmente preferidos.

Por ejemplo, los siguientes compuestos pueden usarse en una composición para baño de recubrimiento según la presente invención:

- 4-(but-3-iniloxi)-butano-1-sulfonato sódico; 3-(prop-2-iniloxi)-propil-1-sulfonato sódico; ácido 3-(prop-2-inilamino)-propano-1-sulfónico; 2-(prop-2-iniloxi)-acetato sódico; 2-(prop-2-iniloxi)-propanoato sódico; 4-(prop-2-iniloxi)-butano-1-sulfonato sódico.

La concentración del agente estabilizante según la fórmula (1) preferiblemente varía de 0,02 a 5,0 mmol/l, más preferiblemente de 0,05 a 3,0 mmol/l, incluso más preferiblemente de 0,1 a 2,0 mmol/l, incluso más preferiblemente de 0,1 a 5,0 mmol/l, aún más preferible de 0,3 a 5,0 mmol/l e incluso más preferible de 0,5 a 5,0 mmol/l.

- Los agentes estabilizantes de la presente invención proporcionan una gran estabilidad a los baños de deposición de níquel no electrolítico contra la deposición espontánea, indeseada de níquel y niquelado. Los agentes estabilizantes según la presente invención también son adecuados para proporcionar una gran estabilidad del baño de recubrimiento durante un largo período de tiempo y este efecto se consigue incluso si el baño se calienta.

- Además, los agentes estabilizantes de la presente invención no tienen una influencia negativa en la velocidad de deposición del baño de deposición de níquel no electrolítico y la resistencia a la corrosión de la capa de níquel o aleación de níquel depositada.

Los agentes estabilizantes de la presente invención tienen la ventaja adicional de que son menos tóxicos que otros compuestos que contienen un triple enlace carbono-carbono y se sabe que se usan en baños de deposición de níquel no electrolíticos, como alcohol propargílico o etoxilato de alcohol propargílico.

- 5 Se pueden incluir otros materiales en el baño de recubrimiento según la presente invención tales como amortiguadores de pH, agentes humectantes, aceleradores, abrillantadores, agentes estabilizantes adicionales, etc. Estos materiales son conocidos en la técnica.

- 10 El baño de galvanoplastia acuoso puede comprender además una sal de metal soluble en agua de un metal de aleación M que no es níquel. Los iones metálicos del metal M de aleación opcional se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en titanio, vanadio, cromo, manganeso, circonio, niobio, molibdeno, hafnio, tántalo, 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, los iones metálicos del metal M de aleación opcional se seleccionan del grupo que consiste en molibdeno, tungsteno, cobre, plata, oro, aluminio, cinc y estaño.

- 15 La concentración de los iones metálicos del metal M de aleación opcional varía preferiblemente entre 10^{-4} y 0,2 mol/l, más preferiblemente entre 10^{-2} y 0,1 mol/l.

Cuando se agregan iones metálicos de un metal M de aleación al baño acuoso de galvanoplastia (dependiendo del tipo de agente reductor presente) se depositan aleaciones terciarias o cuaternarias Ni-M-P, Ni-M-B y Ni-M-B-P.

- 20 En otra realización de la presente invención, se añade una sal hidrosoluble de un metal M de aleación y una sal soluble en agua de un segundo metal M* de aleación al baño acuoso de galvanoplastia. En este caso, se obtienen depósitos de aleación de níquel que comprenden metales M y M* de aleación.

El baño acuoso de galvanoplastia puede comprender además partículas preferiblemente en el intervalo de tamaño de 0,01 a 150 μm , más preferiblemente de 0,1 a 10 μm . Estas partículas son insolubles o poco solubles en el baño de galvanoplastia.

- 25 Las partículas se ponen en suspensión preferiblemente en el baño acuoso de recubrimiento durante el proceso de deposición y se depositan junto con la aleación de níquel durante el recubrimiento. Las partículas depositadas depositadas pueden satisfacer funcionalidades tales como lubricidad, resistencia al desgaste y a la abrasión, protección contra la corrosión y combinaciones de éstas.

- 30 Las partículas se seleccionan del grupo que comprende cerámicas tales como sílice y alúmina, vidrio, talco, plásticos tales como politetrafluoroetileno (Teflon®), diamante (tipos policristalino y monocristalino), grafito, nanotubos de carbono, óxidos, siliciuros, carbonatos, carburos (tales como carburo de silicio y carburo de tungsteno), sulfuros, fosfatos, boruros, silicatos, oxilatos, nitruros, fluoruros de diversos metales, así como metales y aleaciones metálicas de boro, tántalo, acero inoxidable, cromo, molibdeno, vanadio, circonio, titanio, y tungsteno.

La concentración de las partículas opcionales en el baño acuoso de recubrimiento no electrolítico preferiblemente varía de 0,01 a 0,5% en peso.

- 35 El baño de recubrimiento no electrolítico de la presente invención es particularmente adecuado para depositar aleaciones de fósforo-níquel, p. ej., aleaciones de NiP medias y altas como se definió anteriormente. Los agentes reductores de hipofosfito se aplican para la deposición de aleaciones de NiP. Dichos agentes reductores proporcionan la fuente de fósforo en la aleación depositada.

- 40 Las aleaciones con alto contenido en NiP son particularmente preferidas. Dichas aleaciones se obtienen cuando el proceso de niquelado se realiza a una velocidad de niquelado entre 4 y 14 $\mu\text{m}/\text{hora}$, más preferiblemente de 6 a 11 $\mu\text{m}/\text{hora}$. El experto en la técnica puede determinar los parámetros de niquelado para obtener dicha velocidad de niquelado ajustando los parámetros de niquelado (temperatura, concentraciones, etc.) con experimentos rutinarios.

- 45 Las aleaciones con alto contenido en NiP obtenidas por el baño de recubrimiento no electrolítico según la presente invención dan como resultado aleaciones que tienen un estrés compresivo. Los valores de estrés, por ejemplo, oscilan entre -10 y -40 N/mm². Dichos depósitos presentan gran resistencia a la corrosión y buena adherencia al sustrato subyacente, p. ej. sustratos de cobre, sobre los que se niquelan.

- 50 El baño de recubrimiento puede contener además estabilizadores metálicos tales como iones Pb, Cu, Se, Bi o Sb. Los iones Pb generalmente son menos deseables debido a su toxicidad. La concentración de los iones metálicos puede variar y, p. ej., oscila entre 1 y 50 mg/l, preferiblemente entre 3 y 10 mg/l. Además, pueden agregarse yodatos como estabilizador adicional.

La presente invención se refiere además a un método para la deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel que comprende las etapas siguientes:

- (i) proporcionar un sustrato,

- (ii) sumergir el sustrato en el baño de recubrimiento no electrolítico acuoso según la presente invención,
- (iii) y por lo tanto depositar níquel o una aleación de níquel sobre el sustrato.

En una realización, el método de la presente invención utiliza el baño de recubrimiento no electrolítico de la presente invención que contiene hipofosfito como al menos un agente reductor.

- 5 En una realización adicional, la velocidad de niquelado del método según la presente invención varía entre 4 y 14 $\mu\text{m}/\text{hora}$ para obtener un contenido de fósforo de entre 10 y 15% en peso.

Los sustratos a recubrir con una capa de níquel o aleación de níquel del baño de recubrimiento según la presente invención se limpian (pretratan) antes de la deposición del metal. El tipo de pretratamiento depende del material de sustrato a recubrir y es conocido en la técnica.

- 10 Las superficies de cobre o de aleación de cobre se tratan con un método de limpieza por decapado que normalmente se lleva a cabo en soluciones ácidas oxidantes, por ejemplo, una solución de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno. Preferiblemente, esto se combina con otra limpieza en una solución ácida, tal como, por ejemplo, una solución de ácido sulfúrico que se usa antes o después de la limpieza por decapado.

Para un pretratamiento de aluminio y aleaciones de aluminio, están disponibles diferentes cincados, por ejemplo, Xenolyte® ACA, Xenolyte® Etch MA, Xenolyte® CFA o Xenolyte® CF (todos disponibles en Atotech Alemania GmbH) que cumplen con las normas industriales de la química sin cianuro. Dichos métodos de pretratamiento para aluminio y aleaciones de aluminio están descritas, por ejemplo, en la patente de EE.UU. nº 7.223.299 B2.

Los siguientes ejemplos no restrictivos ilustran más la presente invención.

Ejemplos

- 20 Los ejemplos de preparación se refieren a la síntesis del agente estabilizante empleado en los baños de niquelado de la presente invención.

Ejemplo de preparación 1

Preparación de 4-(but-3-inilo)-butano-1-sulfonato de sodio

- 25 En 85 ml de THF se ponen en suspensión 2,0 g (49,9 mmol) de hidruro sódico en argón. A esta mezcla de reacción se añaden gota a gota 3,5 g (49,9 mmol) de but-3-in-1-ol a temperatura ambiente.

Una vez finalizada la evolución de hidrógeno, se añaden gota a gota a temperatura ambiente 6,87 g (49,9 mmol) de 1,2-oxatiano-2,2-dióxido disuelto en 20 ml de THF. Después de la adición, la mezcla de reacción se agitó durante 12 horas más y el THF se eliminó al vacío.

El residuo sólido se extrajo con acetato de etilo y se filtró. El sólido se secó al vacío.

- 30 Se obtuvieron 10,2 g (44,7 mmol) de un sólido amarillento (89% de rendimiento).

Ejemplo de preparación 2

Preparación de 3-(prop-2-inilo)-propil-1-sulfonato de sodio

En 70 ml de THF, se ponen en suspensión 1,997 g (49,9 mmol) de hidruro de sodio en argón. A esta mezcla de reacción se añaden gota a gota 2,830 g (49,9 mmol) de prop-2-in-1-ol a temperatura ambiente.

- 35 Una vez finalizada la evolución de hidrógeno, se añaden gota a gota a temperatura ambiente 6,1 g (49,9 mmol) de 1,2-oxatolano-2,2-dióxido disuelto en 15 ml de THF. Después de la adición, la mezcla de reacción se agitó durante 12 horas más y el THF se eliminó al vacío.

El residuo sólido se extrajo con acetato de etilo y se filtró. El sólido se secó al vacío.

Se obtuvieron 9,0 g (44,9 mmol) de un sólido amarillento (90% de rendimiento).

- 40 Ejemplo de preparación 3

Preparación de ácido 3-(prop-2-inilamino)-propano-1-sulfónico

Se disolvieron 4 g (71,2 mmol) de prop-2-in-1-amina en 75 ml de THF y se enfriaron a 0°C. A esta mezcla se añadieron gota a gota entre 0°C y 5°C 8,87 g (71,2 mmol) de 1,2-oxatolano-2,2-dióxido disuelto en 25 ml de THF. Después de la adición, la mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante 12 horas.

- 45 Los cristales de color beige que se produjeron se filtraron y se lavaron con 10 ml de THF y 10 ml de etanol. El sólido

se secó al vacío.

Se obtuvieron 10,2 g (57,6 mmol) de un sólido de color beige (81% de rendimiento).

Ejemplo de preparación 4

Preparación de 2-(prop-2-iniloxi)-acetato de sodio

- 5 Se pusieron en suspensión 1,8 g (44 mmol) de hidruro sódico en 18,88 g de DMF a temperatura ambiente. A esta suspensión se dosifican 3,5 g (37 mmol) de ácido 2-cloroacético en 10 min a temperatura ambiente.

En un segundo matraz se pusieron en suspensión 1,8 g (44 mmol) de hidruro sódico en 56,6 g de DMF. A esta suspensión se administran 2,08 g (36,74 mmol) de prop-2-in-1-ol a temperatura ambiente.

- 10 Una vez finalizada la evolución del hidrógeno, la solución de la sal de sodio del ácido 2-cloroacético se agrega gota a gota a la solución del prop-2-in-1-olato de sodio a temperatura ambiente en 6 minutos. Después de la adición, la mezcla de reacción se agitó durante 25 horas más a temperatura ambiente y se calentó a 50°C durante 10 horas más.

- 15 La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se hidrolizó con 20 ml de agua. El disolvente se eliminó y el residuo se disolvió en 50 ml de metanol y se filtró. El filtrado se evaporó y el residuo sólido se lavó con 200 ml de éter dietílico.

El sólido resultante se secó al vacío.

Se obtuvieron 4,9 g (36 mmol) de un sólido parduzco (98% de rendimiento).

Ejemplo de preparación 5

Preparación de 2-(prop-2-iniloxi)-propanoato de sodio

- 20 Se pusieron en suspensión 1,6 g (39,11 mmol) de hidruro sódico en 18,88 g de DMF a temperatura ambiente. A esta suspensión se dosifican 3,8 g (33 mmol) de ácido 2-cloropropanoico en 10 minutos a temperatura ambiente.

En un segundo matraz se pusieron en suspensión 1,6 g (39,11 mmol) de hidruro sódico en 56,64 g de DMF. A esta suspensión se administran 1,886 g (363,33 mmol) de prop-2-in-1-ol a temperatura ambiente.

- 25 Una vez finalizada la evolución de hidrógeno, la solución de la sal sódica del ácido 2-cloropropanoico se agrega gota a gota a la solución del prop-2-in-1-olato de sodio a temperatura ambiente en 6 minutos. Después de la adición, la mezcla de reacción se agitó durante 25 horas más a temperatura ambiente y se calentó a 50°C durante 10 horas más.

- 30 La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se hidrolizó con 20 ml de agua. El disolvente se eliminó y el residuo se resolvió en 50 ml de metanol y se filtró. El filtrado se evaporó y el residuo sólido se lavó con 200 ml de éter dietílico.

El sólido resultante se secó al vacío.

Se obtuvieron 4,79 g (32 mmol) de un sólido parduzco (96% de rendimiento).

Ejemplo 6

El etoxilato de alcohol propargílico está disponible en el mercado, p. ej., en BASF AG (Golpanol PME).

- 35 Ejemplo de preparación 7

Preparación de 4-(prop-2-iniloxi)-butano-1-sulfonato de sodio

En 45 ml de THF se ponen en suspensión 1,999 g (50 mmol) de hidruro sódico en argón. A esta mezcla de reacción se añaden gota a gota 2,830 g (50 mmol) de prop-2-in-1-ol a temperatura ambiente.

- 40 Una vez finalizada la evolución del hidrógeno, se añaden 6,87 g (50 mmol) de 1,2-oxatiano-2,2-dióxido disuelto en 20 ml de THF gota a gota a temperatura ambiente. Después de la adición, la mezcla de reacción se agitó durante 12 horas más y el THF se eliminó al vacío.

El residuo sólido se extrajo con acetato de etilo y se filtró. El sólido se secó al vacío.

Se obtuvieron 8,4 g (39,2 mmol) de un sólido amarillento (78% de rendimiento).

Ejemplo 8

Determinación del número de estabilidad de baños de niquelado no electrolítico

Los respectivos agentes estabilizantes en los ejemplos 1 a 5 (según la presente invención) así como 6 (comparativo) se añadieron a una solución madre acuosa de baño de recubrimiento que comprende:

5	NiSO ₄ •6H ₂ O	26,3 g/l	0,1 mol/l
	Ácido láctico (90% en peso)	24,0 g/l	0,27 mol/l
	Ácido málico	19,8 g/l	0,15 mol/l
	Hipofosfito de sodio monohidratado	30 g/l	0,22 mol/l

Se calentaron 100 ml del baño de recubrimiento en estudio a 80±1°C en un vaso de precipitados de vidrio de 200 ml mientras se agitaba. A continuación, se añadieron al baño de recubrimiento 0,2 ml de una solución de ensayo de paladio (125 mg/l de cloruro de paladio en agua desionizada) cada 60 s. La prueba finaliza cuando se forma un precipitado gris asociado con burbujas de gas en el baño de recubrimiento lo que indica la descomposición no deseada del baño de recubrimiento.

El número de estabilidad alcanzado para el baño de recubrimiento en estudio corresponde al número de soluciones de prueba de paladio añadidas en incrementos de 0,2 ml en un intervalo de un minuto al baño de recubrimiento hasta la formación de un precipitado gris. Los valores dados corresponden a un baño de recubrimiento recién preparado inmediatamente después de calentar a la temperatura de 80°C, después de 120 minutos y después de 240 minutos a 80°C.

La entrada 17 para la muestra 1 (Tabla 1 en la columna n° de estabilidad/tiempo "0"), por ejemplo, corresponde a una adición de 17 veces 0,2 ml de una solución de cloruro de paladio a un baño de recubrimiento que se calentó a 80°C. Después se agregan 3,4 ml (17 veces 0,2 ml/l en intervalos de un minuto) y tras 17 minutos, aparece un precipitado gris. Los números de estabilidad para las entradas en la tabla 1 "120 min" (calentamiento durante 120 minutos a 80°C) y "240 min" (calentamiento durante 240 minutos a 80°C) dan como resultado números de estabilidad de 16 y 15, respectivamente, lo que indica que el baño conserva su gran estabilidad incluso después de calentamiento prolongado.

Tabla 1: Números de estabilidad para varias composiciones de baño

Muestra n°	agente estabilizador	N° de estabilidad/tiempo		
		0 min	120 min	240 min
1	4-(but-3-iniloxi)-butano-1-sulfonato de sodio 150 mg/l	17	16	15
2	3-(prop-2-iniloxi)-propil-1-sulfonato de sodio 100 mg/l	11	11	11
3	Ácido sulfónico 3-(prop-2-inilamino)-propano-1- 300 mg/l	20	20	19
4	2-(prop-2-iniloxi)-acetato de sodio 200 mg/l	16	14	12
5	2-(prop-2-iniloxi)-propanoato de sodio 200 mg/l	10	7	3
6 (comp.)	alcohol propargílico etoxilado 200 mg/l	6	2	1

Como resulta evidente en la tabla 1 y la figura 2 los agentes estabilizantes según la presente invención son adecuados para proporcionar una gran estabilidad en el baño de recubrimiento durante un largo período de tiempo.

Por el contrario, el alcohol propargílico etoxilado, un compuesto comparativo con similitud estructural con los agentes estabilizantes de la invención, a saber, un triple enlace carbono-carbono, tiene un efecto estabilizante inferior en el baño de deposición de níquel no electrolítico y no actúa como agente estabilizante durante un largo periodo de tiempo.

5 Ejemplo 9

La Tabla 2 demuestra que el agente estabilizante no influye negativamente en la velocidad de niquelado.

Los experimentos de niquelado según la tabla 2 se llevaron a cabo en un vaso de precipitados de un litro utilizando un litro de solución de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (26,3 g/l) y trietanolamina como agente complejante, hipofosfito de sodio monohidratado (30 g/l) y diferentes concentraciones del aditivo a una temperatura de 86°C (baño de agua) y un pH de 4,8.

La velocidad de deposición se midió usando una tira de acero inoxidable con un espesor de 0,1 mm que se niqueló durante una hora. La medición fue con un dispositivo micrométrico. Determinación de la tasa de niquelado = $0,5 \times$ (grosor de la placa después del niquelado - espesor de la placa antes del niquelado en μm).

La tensión en el recubrimiento se midió usando una tira de tensión. Las tiras de prueba están hechas de aleación de berilio-cobre químicamente decapada y tienen propiedades similares a las de los resortes. Después del niquelado, la tira de prueba se monta en el soporte de prueba (analizador de tensión de depósito modelo n° 683 de Specialty Testing & Development Co., York, Pa., EE. UU.) que mide la distancia que las patas de la tira de prueba se han extendido después del niquelado. La distancia U está incluida en una fórmula que calcula la tensión de depósito.

$$\text{Tensión} = U/3 \times T \times K$$

U es el número de incrementos distribuidos, T es el espesor del depósito y K es la constante de calibración de la tira.

El espesor del depósito T se determina por el método de ganancia de peso y se determina según la siguiente fórmula: $T = W/D \times A$, en donde W = peso del depósito en gramos, D = gravedad específica del metal depositado en gramos por cm^3 y A = superficie en cm^2 .

Se reconoce que cada lote de tiras de prueba fabricadas responderá con ligeras diferencias cuando se use para la prueba de tensión de depósitos. Este grado de diferencia será determinado por el proveedor cuando cada lote de tiras reactivas s calibre. El valor de K se suministrará con cada lote de tiras de prueba proporcionadas por Specialty Testing & Development Co.

La tensión también se determina por ser de naturaleza compresiva o extensible. Si las patas de la tira de prueba se extienden hacia afuera en el lado que se ha niquelado, la tensión de depósito es de naturaleza tensil. Si las patas de la tira de prueba se extienden hacia adentro en el lado que se ha niquelado, la tensión del depósito es de naturaleza compresiva.

Tabla 2: Velocidad de deposición y tensión en el recubrimiento por diferentes concentraciones del aditivo 3-(prop-2-iniloxi)-propil-1-sulfonato de sodio

Aditivo [mg/l]	Velocidad de dep. [$\mu\text{m}/\text{h}$]	Tensión [N/mm ²]
20	6	-25,18
40	6	-23,48
60	7	-18,69
80	6	-20,13
100	6	-23,48
150	6	-23,64

La Tabla 2 también demuestra que los depósitos obtenidos por niquelado de composiciones de baño según la presente invención presentan una tensión por compresión que se desea ya que influye positivamente en la protección contra la corrosión de la capa de níquel depositada.

Ejemplo 10

Se realizaron más experimentos para probar el baño de recubrimiento según la presente invención para producir

estructuras pequeñas tal como se usan en la industria de semiconductores.

Un baño de baño acuoso de recubrimiento que contiene:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 26,3 g/l 0,1 mol/l

Ácido láctico (90% en peso) 24,0 g/l 0,27 mol/l

5 Ácido málico 19,8 g/l 0,15 mol/l

Hipofosfito de sodio monohidrato 30 g/l 0,22 mol/l

Se prepararon cuatro composiciones diferentes de baño de recubrimiento añadiendo los siguientes agentes estabilizadores a la matriz de baño mencionada anteriormente.

Ácido 3-(prop-2-inilamino)-propano-1-sulfónico (Ejemplo 3) 35 mg/l

10 4-(prop-2-iniloxi)-butano-1-sulfonato de sodio (Ejemplo 7) 100 mg/l

4-(but-3-iniloxi)-butano-1-sulfonato de sodio (Ejemplo 1) 150 mg/l

3-(prop-2-inioxi)-propil-1-sulfonato de sodio (Ejemplo 2) 120 mg/l.

Se realizó un ejemplo comparativo usando la matriz de baño mencionada anteriormente sin aditivo.

La deposición de níquel estaba sobre las almohadillas de cobre de un sustrato de prueba como se muestra en la figura 1. Dichos sustratos se utilizan para experimentos de niquelado en la industria de los semiconductores. La figura 1 muestra un número de 16 almohadillas de cobre metalizadas. Los números indican:

50 (diámetro de las almohadillas de cobre en μm),

75 (paso (distancia entre el centro de dos almohadillas de cobre) en μm).

El niquelado se realizó sumergiendo el sustrato en la composición de niquelado descrita anteriormente (pH = 4,9, T = 85°C).

Se pueden obtener resultados de recubrimiento muy buenos aplicando composiciones de baño de recubrimiento que contienen agentes estabilizantes según la presente invención: no se observa sobreniquelado pero sí una distribución de espesor muy homogénea de la aleación de níquel-fósforo depositada.

Con respecto al ejemplo comparativo: Las almohadillas metalizadas del baño de níquel sin estabilizador muestran depósitos de níquel no homogéneos (con respecto a la distribución del espesor sobre la superficie) y pequeños puntos en los bordes de las almohadillas.

Ejemplo 11: según la invención

Determinación del número de estabilidad de los baños de niquelado no electrolíticos para diferentes concentraciones de agentes estabilizantes:

Los respectivos agentes estabilizantes en los ejemplos 1 a 5 y 7 (según la presente invención) se añadieron en diferentes cantidades a la solución madre acuosa del baño de recubrimiento del ejemplo 8 y se mantuvieron a una temperatura de 23°C. Poco después de alcanzar una temperatura constante se determinaron los números de estabilidad como se describe en el ejemplo 8. Las concentraciones de los agentes estabilizadores y los números de estabilidad correspondientes se resumen en la tabla 3.

Tabla 3: Números de estabilidad para diversas concentraciones de agentes estabilizadores

Muestra nº	Agente estabilizador	Concentración en mg/l	nº de estabilidad
1	4-(but-3-iniloxi)-butano-1-sulfonato de sodio	400	12
		600	25
2	3-(prop-2-iniloxi)- propil-1-sulfonato de sodio	400	11
		600	23
		800	25
3	ácido 3-(prop-2-inilamino)-propano-1-	200	10

	sulfónico	300	20
4	2-(prop-2-iniloxi)- acetato de sodio	100	12
		150	15
		200	17
5	2-(prop-2-iniloxi)- propanoato de sodio	200	10
		400	17
7	4-(prop-2-iniloxi)- butano-1-sulfonato de sodio	300	13
		400	15
		500	19
		600	21

Como resulta evidente en la tabla 3, los agentes estabilizantes según la presente invención son adecuados para proporcionar una gran estabilidad del baño de recubrimiento en un amplio intervalo de concentraciones.

Ejemplo 12: según la invención

5 Determinación del número de estabilidad de los baños de niquelado durante tiempo prolongado:

Los respectivos agentes estabilizantes en los ejemplos 2, 3 y 7 (según la presente invención) se añadieron a la solución madre acuoso del baño de recubrimiento del ejemplo 8 y se calentaron a 86°C durante el experimento. En determinados momentos, se transfirieron muestras de 100 ml del baño de recubrimiento en estudio a un vaso de precipitados de vidrio de 200 ml y se calentaron a 80±1°C con agitación. Los números de estabilidad se determinaron como se describe en el ejemplo 8. Las concentraciones de los agentes estabilizantes, los tiempos y los números de estabilidad correspondientes se resumen en la tabla 4.

Tabla 4: Números de estabilidad para diversas composiciones de baño durante un tiempo prolongado

Concentración muestra nº	Nº de estabilidad / tiempo en horas							
	1	2	3	4	5	6	7	8
2 300 mg/l	11	11	11	12	12	12	12	12
3 300 mg/l	20	21	21	21	23	22	22	23
7 600 mg/l	20	20	20	21	20	21	21	21

15 Como resulta evidente en la Tabla 4, los agentes estabilizantes según la presente invención son adecuados para proporcionar gran estabilidad del baño de recubrimiento durante un largo período de tiempo incluso si el baño se calienta.

Ejemplo 13: Ejemplo Comparativo

Determinación del número de estabilidad de baños de niquelado no electrolítico para diferentes concentraciones de agentes estabilizadores:

20 El agente estabilizante en el ejemplo 2 (según la presente invención) así como los compuestos comparativos sal sódica de ácido propargilsulfónico (muestra 8), 3-hexino-2,5-diol (muestra 9) y 2-butino-1-ol (muestra 10) se añadieron en diferentes cantidades a la solución madre acuosa del baño de recubrimiento del ejemplo 8 y se mantuvieron a una temperatura de 23°C. Poco después de alcanzar una temperatura constante, se determinaron los números de estabilidad como se describe en el ejemplo 8. Concentraciones del agente estabilizante, los compuestos

comparativos y los números de estabilidad correspondientes se resumen en la tabla 5. La sal sódica de ácido propargilsulfónico está disponible en el mercado, p. ej., de BASF AG (Golpanol PS). 3-hexino-2,5-diol y 2-butin-1-ol también están disponibles en el mercado.

5 Tabla 5: Números de estabilidad para diversas concentraciones de agentes estabilizantes y compuestos comparativos

Muestra nº	Agente estabilizador	Concentración en mmol/l	Nº de estabilidad
2	3-(prop-2-iniloxi)- propil-1-sulfonato de sodio	0,5	10
		1,25	18
8 (comp.)	sal sódica del ácido propargil sulfónico	0,5	8
		1,25	8
9 (comp.)	3-hexin-2,5-diol	0,5	7
		1,25	13
10 (comp.)	2-butin-1-ol	0,5	6
		1,25	12

10 Como resulta evidente en la tabla 5, los agentes estabilizantes según la presente invención son adecuados para proporcionar una gran estabilidad del baño de recubrimiento en un amplio intervalo de concentraciones. Por el contrario, los compuestos comparativos con similitud estructural con los agentes estabilizantes de la invención, concretamente un triple enlace carbono-carbono, presentan un efecto estabilizante significativamente menor cuando se añaden con la misma concentración a un baño de deposición de níquel no electrolítico.

REIVINDICACIONES

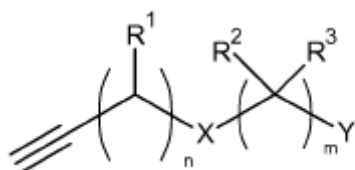
1. Una composición para baño acuoso de recubrimiento para la deposición no electrolítica de níquel y de aleaciones níquel, comprendiendo el baño de recubrimiento:

(i) una fuente de iones de níquel,

5 (ii) al menos un agente complejante seleccionado del grupo que consiste en aminas, ácidos carboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos y sales de los compuestos mencionados anteriormente,

(iii) al menos un agente reductor seleccionado de hipofosfito, amina-boranos, borohidruros, hidrazina y formaldehído,

(iv) un agente estabilizante según la fórmula (1):



(1)

10 en donde X se selecciona de entre O y NR⁴, n varía de 1 a 6, m varía de 1 a 8; R¹, R², R³ y R⁴ se seleccionan independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁ a C₄; Y se selecciona entre -SO₃R⁵, -CO₂R⁵ y -PO₃R⁵₂, y R⁵ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₄ y un contraión adecuado, y en donde la concentración del agente estabilizante según la fórmula (1) oscila entre 0,02 y 5,0 mmol/l.

15 2. El baño acuoso de recubrimiento no electrolítico según la reivindicación 1, en donde R¹, R², R³ y R⁴ se seleccionan de entre hidrógeno, metilo y etilo.

3. El baño acuoso de recubrimiento no electrolítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R⁵ se selecciona de entre hidrógeno, metilo, etilo, sodio, potasio, níquel y amonio.

20 4. El baño acuoso de recubrimiento no electrolítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde Y es SO₃R⁵.

5. El baño acuoso de recubrimiento no electrolítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos una fuente del ion metálico de aleación y en donde al menos un ion metálico de aleación se selecciona del grupo que consiste en titanio, vanadio, cromo, manganeso, circonio, niobio, molibdeno, hafnio, tántalo, tungsteno, cobre, plata, oro, aluminio, hierro, cobalto, paladio, rutenio, rodio, osmio, iridio, platino, 25 cinc, cadmio, galio, indio, estaño, antimonio, talio, plomo y bismuto.

6. El baño acuoso de recubrimiento no electrolítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el baño de recubrimiento tiene un valor de pH de 3,5 a 7.

7. El baño acuoso de recubrimiento no electrolítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la concentración de iones de níquel oscila entre 0,1 y 60 g/l.

30 8. El baño acuoso de recubrimiento no electrolítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la concentración de al menos un agente complejante oscila entre 0,01 y 3,0 mol/l.

9. El baño acuoso de recubrimiento no electrolítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la concentración de al menos un agente reductor oscila entre 0,01 y 3,0 mol/l.

35 10. El baño acuoso de recubrimiento no electrolítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la concentración de al menos un agente reductor es una sal de hiposulfito.

11. Un método de deposición no electrolítica de níquel y aleaciones de níquel que comprende las etapas siguientes:

(i) proporcionar un sustrato

(ii) sumergir el sustrato en el baño acuoso de recubrimiento no electrolítico según la presente invención,

(iii) y por lo tanto depositar níquel o una aleación de níquel sobre el sustrato.

40 12. Método según la reivindicación 11, en donde el baño de recubrimiento no electrolítico de la presente invención contiene hipofosfito como al menos un agente reductor.

13. Método según las reivindicaciones 11 y 12, en donde la velocidad de niquelado varía entre 4 y 14 $\mu\text{m}/\text{hora}$ para obtener un contenido de fósforo de entre 10 y 15% en peso.

Figura 1

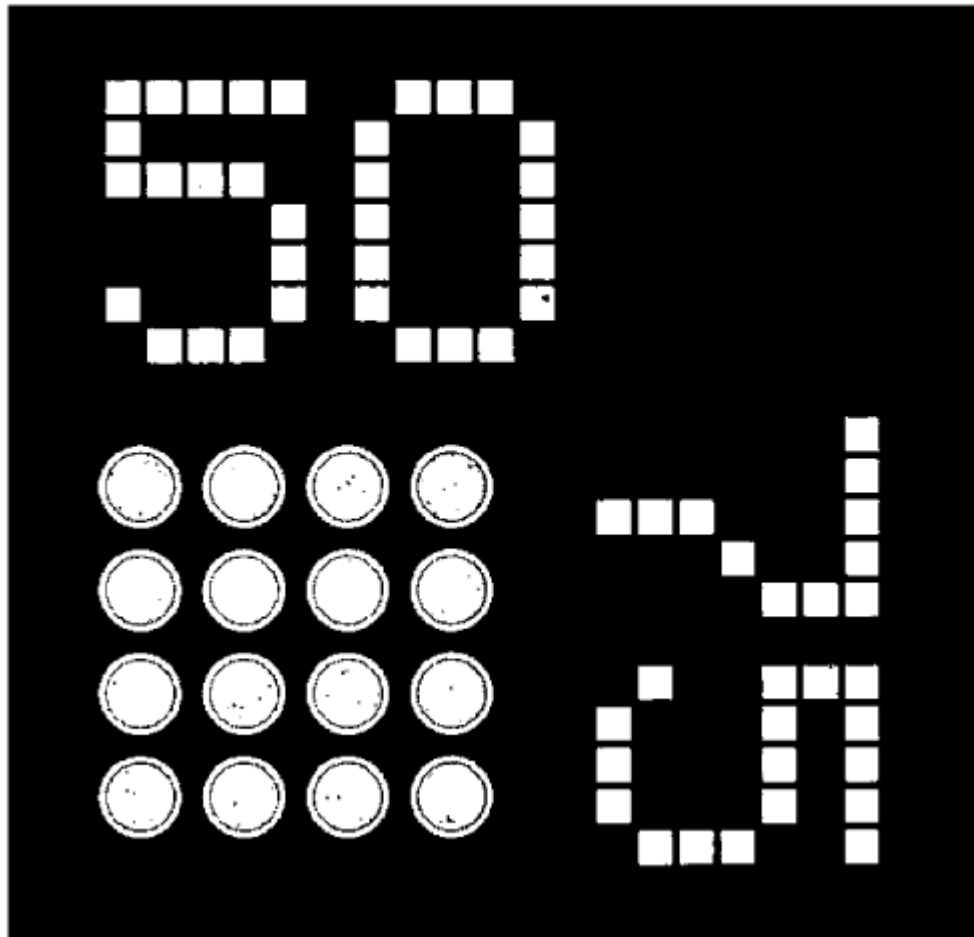


Figura 2

