

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 079**

51 Int. Cl.:

**C23C 18/54** (2006.01)

**C23C 18/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2010 PCT/US2010/054413**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2011 WO11056698**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2010 E 10773811 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2494094**

54 Título: **Chapado de estaño y plata por inmersión en la fabricación de productos electrónicos**

30 Prioridad:

**28.10.2009 US 607375**

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

**09.05.2019**

73 Titular/es:

**MACDERMID ENTHONE INC. (100.0%)  
245 Freight Street  
Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**YAU, YUNG-HERNG;  
WANG, XINGPING;  
WANG, CAI;  
FARRELL, ROBERT;  
YE, PINGPING;  
KUDRAK, EDWARD, J., JR.;  
WENGENROTH, KARL, F. y  
ABYS, JOSEPH, A.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 712 079 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

Chapado de estaño y plata por inmersión en la fabricación de productos electrónicos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general a métodos para el chapado capas de recubrimiento a base de estaño mediante chapado por inmersión.

10 **Antecedentes de la invención**

El estaño recubierto por inmersión se ha utilizado como uno de los acabados finales alternativos para placas de cableado impreso (PCI) porque proporciona un recubrimiento metálico uniforme para mejorar la vida útil de la sonda de prueba en circuito (ICT), la lubricidad para los pasadores de ajuste a presión y una capacidad de soldadura excelente. Debido a la fuerte afinidad entre el cobre y el estaño, se produce espontáneamente la difusión simultánea incluso a temperatura ambiente a través del límite del grano en masa y las vías de difusión de la superficie, lo que da lugar a la formación de compuestos intermetálicos en la interfaz Sn/Cu, así como en los límites del grano de capas de recubrimiento a base de estaño. Véase C. Xu, et al., "Driving Force for the Formation of Sn Whiskers," IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRONICS PACKAGING MANUFACTURING, VOL. 28, NO. 1 de enero de 2005. A temperatura ambiente, el intermetálico primario es la fase  $\eta$  ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) y la difusión del límite del grano es significativamente más rápida que la difusión en masa. Véase B.Z. Lee y D.N. Lee, "Spontaneous Growth Mechanism of Tin Whiskers", Acta Mater., Vol. 46, pp. 3701-3714, 1998. Esto resulta en un crecimiento irregular de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  en los límites de grano del depósito de Sn. La difusión de Cu en los límites de grano del depósito de estaño combinado con la formación de compuestos intermetálicos crea una tensión de compresión dentro del depósito de estaño. Esta tensión de compresión aumenta con el tiempo, y en presencia de defectos de la superficie o desajuste de la tensión, crea condiciones propicias para la rotura del estaño a través de la capa de óxido y la formación de un bigote. Véase K.N. Tu, " Irreversible Processes of Spontaneous Whisker Growth in Bimetallic Cu-Sn Thin-Film Reactions" Phys. Rev. B, vol. 49, pp. 2030-2034, 1994. Los bigotes de estaño representan un gran potencial para fallas de cortocircuitos eléctricos catastróficos entre circuitos de paso fino en sistemas de alta fiabilidad, como marcapasos, naves espaciales o armas y radares militares. Véase F.W. Verdi, "Electroplated Tin and Tin Whiskers in Lead Free Electronics", American Competitiveness Institute, noviembre de 2004.

La formación de compuestos intermetálicos (tanto en la fase  $\eta$  como en la fase  $\delta$  ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) consume el estaño libre en el recubrimiento que es esencial para una buena capacidad de soldadura. Por lo tanto, para garantizar una cantidad suficiente de estaño "libre" en el ensamblaje, IPC-4554 especifica el espesor mínimo del depósito de estaño por inmersión de 1 micrómetro. Véase IPC-4554 "Specification for Immersion Tin Plating for Printed Circuit Boards," 2007, IPC Bannockburn, IL. A medida que la temperatura de soldadura aumenta con el uso de soldaduras sin plomo, algunos fabricantes OEM incluso solicitan un mínimo de 1,2 micrómetros. La patente US 3.303.029 A describe un método en el que se recubre una superficie cuprosa por reemplazo con estaño que comprende un tratamiento con una solución ácida acuosa que contiene tiourea y una sal de estaño soluble en ácido y que tiene un pH no sustancialmente mayor que 2,0. La patente EP 1 947 215 A2 describe un método para formar una película revestida de aleación de estaño por desplazamiento, sobre un cobre o una aleación de cobre sobre un sustrato, una película de aleación de estaño que contiene al menos un metal aditivo seleccionado entre plata, bismuto, paladio, indio, zinc y antimonio, el método que incluye las etapas de: formar una capa inferior sobre el cobre o la aleación de cobre en un baño de chapado de aleación de estaño a baja temperatura a una temperatura de 10 a 50 °C; y formar una capa superior sobre la capa inferior en un baño de chapado de aleación de estaño a alta temperatura a una temperatura de 40 a 80 °C para formar la película revestida de aleación de estaño por desplazamiento formada por la capa inferior y la capa superior. La patente JP 2009155703 A describe un proceso para inhibir el bigote de estaño a través de un chapado no electrolítico en el que se deposita una película de chapado de estaño no electrolítico (una película superior) sobre una película base después de depositar la película base que consiste en una película de chapado no electrolítico de aleación de estaño-plata sobre un objeto a ser plateado, con el espesor de la película base que es de 0,025-0,5  $\mu\text{m}$ , el espesor total de la película base y la película de la capa superior es de 0,1-6  $\mu\text{m}$ , la relación de composición de plata en la película base es del 5-90 % en peso, y el objeto a ser plateado es el sustrato de capas de cobre recubierto. La patente JP 200309876 A describe una solución acuosa que contiene un compuesto de estaño soluble en agua bivalente, tal como óxido de estaño de 1 a 50 g/l (la cantidad de estaño metálico), un compuesto de plata soluble en agua, tal como óxido de plata de 0,001 a 10 g/l (la cantidad de plata metálica), un compuesto orgánico que contiene azufre soluble en agua con dos grupos monosulfuro en la molécula de 0,1 a 150 g/l y un compuesto hipofosforoso de 5 a 130 g/l, el pH se controla a  $\leq 7$  con un ácido tal como ácido hidrobórico y ácido metanosulfónico de 1 a 400 g/l para obtener una solución de chapado de aleación de estaño y plata no electrolítica de tipo sustitución de buena estabilidad del baño. Añadiendo la solución de chapado también con 1 a 150 g/l de compuestos de tiourea, se mejora la velocidad de precipitación, por lo que se hace posible un recubrimiento grueso.

**Sumario de la invención**

65 Brevemente, la presente invención se refiere a un método para depositar una capa de recubrimiento a base de estaño resistente a los bigotes sobre una superficie de un sustrato de cobre. El método comprende poner en

contacto la superficie del sustrato de cobre con una composición de chapado a base de estaño por inmersión. La composición comprende una fuente de iones Sn<sup>n</sup> suficiente para proporcionar una concentración de iones Sn<sup>n</sup> entre aproximadamente 5 g/l y aproximadamente 20 g/l; una fuente de iones Ag<sup>+</sup> suficiente para proporcionar una concentración de iones Ag<sup>+</sup> entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 24 ppm; una fuente de agente complejante a base de azufre suficiente para proporcionar una concentración de agente complejante a base de azufre entre aproximadamente 60 g/l y aproximadamente 120 g/l; una fuente de ion hipofosfito suficiente para proporcionar una concentración de ion hipofosfito entre aproximadamente 30 g/l y aproximadamente 100 g/l; una fuente de antioxidante suficiente para proporcionar una concentración de antioxidante entre aproximadamente 30 g/l y aproximadamente 110 g/l; una fuente de pirrolidona suficiente para proporcionar una concentración de pirrolidona de al menos aproximadamente 12 g/l; y un ácido en una concentración suficiente para disminuir el pH de la composición entre aproximadamente 0 y aproximadamente 5.

En el presente documento también se describe un artículo que comprende un sustrato de cobre que tiene una superficie; y una capa de recubrimiento a base de estaño en la superficie del sustrato, en donde la capa de recubrimiento a base de estaño tiene un espesor entre 0,5 micrómetros y 1,5 micrómetros y tiene una resistencia a la formación de compuestos intermetálicos de cobre-estaño, en donde dicha resistencia a la formación de intermetálicos de cobre-estaño se caracteriza porque al exponer el artículo a al menos siete ciclos de calentamiento y enfriamiento en los que cada ciclo comprende someter el artículo a una temperatura de al menos 217 °C seguido de enfriamiento a una temperatura entre aproximadamente 20 °C y 28 °C, queda una región de la capa de recubrimiento a base de estaño que está libre de cobre que tiene un espesor de al menos 0,25 micrómetros.

Otros objetos y características serán en parte evidentes y en parte se señalarán a continuación.

#### Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una representación gráfica de la clasificación de densidad de los bigotes de las capas de recubrimiento a base de estaño depositadas de acuerdo con varios de los Ejemplos.

Las Figuras 2A y 2B son fotomicrografías de SEM de capas de recubrimiento a base de estaño a 1000 aumentos después de 2000 horas de almacenamiento a temperatura ambiente.

Las Figuras 3A, 3B, y 3C son fotomicrografías de SEM (1000 aumentos) que muestran los bigotes más largos en diferentes tiempos de almacenamiento. Las imágenes se obtuvieron de acuerdo con el método del Ejemplo 2.

La Fig. 4 es una fotomicrografía de SEM en sección transversal del recubrimiento de estaño depositado en cobre utilizando la composición 68D, que se obtuvo como se describe en el Ejemplo 3.

La Fig. 5 es una representación gráfica de la relación atómica de Sn/Cu en una capa de recubrimiento a base de estaño, que se obtuvo como se describe en el Ejemplo 3.

Las Figuras 6A (200 aumentos) y 6B (1000 aumentos) muestran una capa de recubrimiento a base de estaño depositada de la Composición 69B que tenía una alta densidad de los bigotes (> 45 bigotes/mm<sup>2</sup>). Estas imágenes se obtuvieron de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 11.

Las Figuras 7A (200 aumentos) y 7B (1000 aumentos) muestran una capa de recubrimiento a base de estaño depositada de la Composición 69A que tenía una densidad media de bigotes (10-45 bigotes/mm<sup>2</sup>). Estas imágenes se obtuvieron de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 11.

Las Figuras 8A (200 aumentos) y 8B (1000 aumentos) muestran una capa de recubrimiento a base de estaño depositada de la Composición 77C que tenía una baja densidad de los bigotes (1-10 bigotes/mm<sup>2</sup>). Estas imágenes se obtuvieron de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 11.

Las Figuras 9A (200 aumentos) y 9B (1000 aumentos) muestran una capa de recubrimiento a base de estaño depositada de la Composición 73A que estaba libre de bigotes (0/mm<sup>2</sup>). Estas imágenes se obtuvieron de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 11.

Las Figuras 10A y 10B son microfotografías SEM a 1000 aumentos, que muestran la ausencia de bigotes de estaño después de 3000 ciclos térmicos y un reflujo sin plomo (Fig. 10 A) y dos reflujo sin plomo (Fig. 10B). Estas imágenes se obtuvieron de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 13.

La Fig. 11 es una representación gráfica del efecto de la concentración de ion de plata en la densidad de los bigotes de las capas de recubrimiento a base de estaño depositadas según el método de la presente invención.

Los caracteres de referencia correspondientes indican partes correspondientes en todos los dibujos.

#### Descripción de la realización de la invención

La presente invención está dirigida a un método para depositar una capa de recubrimiento a base de estaño sobre un sustrato metálico mediante chapado por inmersión. En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a un método para depositar una capa de recubrimiento de aleación de estaño-plata sobre un sustrato metálico mediante chapado por inmersión. En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a un método para depositar una aleación de estaño-plata como acabado final sobre un sustrato de cobre en una placa de cableado impreso, el acabado final que comprende una aleación de estaño-plata depositada de una composición mediante un chapado por inmersión.

El método de la presente invención es capaz de depositar una capa de recubrimiento a base de estaño por

inmersión sobre un sustrato metálico, por ejemplo, un sustrato de cobre, en un tiempo razonablemente corto, es decir, en algunas realizaciones, el método deposita una capa de recubrimiento a base de estaño que tiene un espesor de al menos aproximadamente 1 micrómetro en aproximadamente 9 minutos. En algunas realizaciones, el método deposita una capa de chapado a base de estaño que tiene un espesor de al menos aproximadamente 1,2 micrómetros en aproximadamente 9 minutos. Por lo tanto, las velocidades de recubrimiento, utilizando el método de la presente invención, pueden exceder aproximadamente 0,1 micrómetros/minuto, aproximadamente 0,13 micrómetros/minuto, o incluso aproximadamente 0,15 micrómetros/minuto. Minimizar la duración de la exposición del sustrato a la solución de chapado a base de estaño por inmersión es ventajoso ya que la solución de chapado potencialmente puede dañar la máscara de soldadura, especialmente a altas temperaturas de proceso.

Sin embargo, la deposición relativamente rápida no es la única consideración al formular una composición para la deposición por inmersión de una capa de recubrimiento a base de estaño. En realizaciones en las que la capa de recubrimiento a base de estaño se depositará sobre un metal que tiene propiedades físicas y químicas diferentes a las del estaño, por ejemplo, el cobre, la estabilidad a largo plazo y la capacidad de soldadura de la capa de recubrimiento a base de estaño recubierta por inmersión también son consideraciones.

En realizaciones en las que, por ejemplo, la capa de recubrimiento a base de estaño se deposita sobre cobre, los bigotes de estaño pueden formarse con el tiempo debido a la falta de coincidencia en los coeficientes de expansión térmica entre estaño y cobre. Cuando el cobre recubierto de estaño se somete a un cambio de temperatura, el recubrimiento de estaño se expande o contrae de manera diferente al sustrato de Cu debido a la falta de coincidencia en los coeficientes de expansión térmica (CET), es decir,  $22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para el Sn y  $13,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para el Cu. A medida que aumenta la temperatura de un artículo que comprende un sustrato de cobre y una capa de recubrimiento a base de estaño sobre una superficie del mismo, el estaño se expande más que el sustrato de cobre, lo que resulta en una tensión de compresión dentro del recubrimiento de estaño. A medida que la temperatura de un artículo que comprende un sustrato de cobre y una capa de recubrimiento a base de estaño en una superficie del mismo disminuye, el estaño se contrae más que el sustrato de cobre, lo que resulta en una tensión de tracción dentro de la capa de recubrimiento a base de estaño. Un artículo que comprende una capa de recubrimiento a base de estaño sobre una superficie de un sustrato de cobre puede someterse a una tensión de compresión y tensión de tracción alternas durante un ciclo térmico. La tensión de compresión en la capa de recubrimiento a base de estaño se reconoce como una fuerza impulsora para la formación de bigotes.

Otra fuerza impulsora en la formación de bigotes de estaño en una capa de recubrimiento a base de estaño sobre un sustrato metálico es la formación de compuestos intermetálicos en el recubrimiento y el desajuste de los coeficientes de expansión térmica entre el recubrimiento, los compuestos intermetálicos que se forman entre el recubrimiento y el sustrato, y el propio sustrato. La formación de compuestos intermetálicos produce una distribución de la tensión de compresión o un gradiente en el recubrimiento que depende del espesor del recubrimiento. Es decir, la distribución del gradiente se convierte en un importante contribuyente a la formación de bigotes de estaño en un recubrimiento relativamente delgado, pero los recubrimientos gruesos pueden ser resistentes a los bigotes ya que las propiedades de una capa de recubrimiento relativamente gruesa a base de estaño se aproximan a las de un "trozo" de estaño.

En realizaciones de la presente invención en las que la capa de recubrimiento a base de estaño por inmersión, por ejemplo, una capa de aleación de estaño-plata, se deposita como un recubrimiento relativamente delgado sobre un sustrato a base de metal, por ejemplo, un sustrato de cobre, la capa de recubrimiento a base de estaño depositada como un recubrimiento sobre el sustrato metálico de acuerdo con el método de la presente invención permanece libre de bigotes de estaño durante un período prolongado, por ejemplo, al menos aproximadamente 1000 horas de exposición a temperatura ambiente, humedad y el entorno, al menos aproximadamente 2000 horas de exposición a temperatura ambiente, humedad y el entorno, o incluso más, como por lo menos aproximadamente 3000 horas de exposición a temperatura ambiente, humedad y el entorno. La capa de recubrimiento a base de estaño puede tener un espesor de entre aproximadamente 0,5 micrómetros y aproximadamente 1,5 micrómetros, tal como entre aproximadamente 0,7 micrómetros y aproximadamente 1,2 micrómetros, o incluso entre aproximadamente 0,7 micrómetros y aproximadamente 1,0 micrómetros. La capa de recubrimiento a base de estaño relativamente delgada que tiene un espesor dentro de estos intervalos permanece libre de bigotes de estaño durante un período prolongado, por ejemplo, al menos aproximadamente 1000 horas, 2000 horas, al menos 3000 horas, o incluso al menos aproximadamente 4000 horas de exposición a temperatura ambiente, humedad y el entorno.

En realizaciones en las que la capa de recubrimiento a base de estaño recubierta por inmersión, por ejemplo, una capa de aleación de estaño-plata, se deposita como recubrimiento sobre un sustrato a base de metal, por ejemplo, un sustrato de cobre, la capa de recubrimiento a base de estaño depositada según el método de la presente invención permanece libre de bigotes de estaño después de múltiples ciclos térmicos en los que la capa de recubrimiento a base de estaño está expuesta a temperaturas extremas. La capa de recubrimiento a base de estaño puede tener un espesor de entre aproximadamente 0,5 micrómetros y aproximadamente 1,5 micrómetros, tal como entre aproximadamente 0,7 micrómetros y aproximadamente 1,2 micrómetros, o incluso entre aproximadamente 0,7 micrómetros y aproximadamente 1,0 micrómetros. Una capa de recubrimiento a base de estaño depositada como un recubrimiento dentro de estos intervalos de espesor sobre un sustrato metálico de la presente invención permanece libre de bigotes de estaño después de al menos aproximadamente 1000 ciclos térmicos en los que la aleación a base de estaño se expone a  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  durante al menos 10 minutos seguido de la exposición a  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  durante al menos

10 minutos. En algunas realizaciones, la capa de recubrimiento a base de estaño de la presente invención depositada como un recubrimiento dentro de estos intervalos de espesor permanece libre de bigotes de estaño después de al menos aproximadamente 2000 ciclos térmicos en los que la aleación a base de estaño se expone a -55 °C durante al menos 10 minutos seguido de la exposición a 85 °C durante al menos 10 minutos. En algunas realizaciones, la capa de recubrimiento a base de estaño de la presente invención depositada como un recubrimiento dentro de estos intervalos de espesor permanece libre de bigotes de estaño después de al menos aproximadamente 3000 ciclos térmicos en los que la aleación basada en estaño está expuesta a -55 °C durante al menos 10 minutos seguido de la exposición a 85 °C durante al menos 10 minutos.

Además, en algunas realizaciones, el método de la presente invención deposita una capa de recubrimiento a base de estaño en, por ejemplo, un sustrato de cobre que permanece soldable a través de múltiples ciclos de reflujo sin plomo, como al menos aproximadamente 5 ciclos de reflujo sin plomo, al menos aproximadamente 7 ciclos de reflujo sin plomo, al menos aproximadamente 9 ciclos de reflujo sin plomo, al menos aproximadamente 11 ciclos de reflujo sin plomo, al menos aproximadamente 13 ciclos de reflujo sin plomo, o incluso al menos aproximadamente 15 ciclos de reflujo sin plomo.

El colapso de la capacidad de soldadura y la formación de bigotes de estaño son atribuibles a la formación de compuestos intermetálicos (CIM) en la interfaz Sn/Cu. Debido a la interdifusión espontánea entre los átomos de Sn y Cu, la formación de CIM es inevitable. Una vez que el estaño "libre" es consumido por la formación de CIM, el recubrimiento se vuelve insoldable. La formación de CIM es dependiente de la temperatura; la velocidad de formación de CIM aumenta al aumentar la temperatura. Los recubrimientos a base de estaño de la presente invención pueden soportar las altas temperaturas de un proceso de reflujo típico y resistir la formación de CIM y el bigote. Además, el recubrimiento sigue siendo soldable, lo que sugiere la presencia de estaño libre en la superficie después de múltiples reflujos.

En algunas realizaciones, la capacidad de soldadura se mantiene en la capa de recubrimiento a base de estaño de la presente invención mediante el depósito de una capa de recubrimiento a base de estaño en la que una región de superficie que está libre de dichos compuestos intermetálicos de Sn-Cu se extiende al menos aproximadamente 0,1 micrómetros desde la superficie de la capa de recubrimiento a base de estaño hacia el sustrato después de al menos tres ciclos de reflujo sin plomo que se aproximan a las temperaturas de una etapa de ensamblaje típica de PCI. En algunas realizaciones, la capacidad de soldadura se mantiene mediante la deposición de una capa de recubrimiento a base de estaño que resiste la migración de cobre a la capa de recubrimiento a base de estaño durante múltiples ciclos de reflujo sin plomo, por ejemplo, al menos tres ciclos de reflujo sin plomo. Preferiblemente, la región de la superficie que está libre de cobre se extiende al menos aproximadamente 0,1 micrómetros desde la superficie de la capa de recubrimiento a base de estaño hacia el sustrato después de al menos tres ciclos de reflujo sin plomo que se aproximan a las temperaturas de una etapa de ensamblaje típica de PCI. Un ciclo de reflujo sin plomo típico comprende someter el artículo a una temperatura de al menos 217 °C, tal como entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 260 °C, seguido de enfriamiento a aproximadamente temperatura ambiente, por ejemplo, entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 28 °C. Normalmente, la región de la superficie libre del compuesto intermetálico Sn-Cu se extiende al menos aproximadamente 0,1 micrómetros después de al menos cinco ciclos de reflujo sin plomo, después de al menos siete ciclos de reflujo sin plomo, después de al menos nueve ciclos de reflujo sin plomo, después de once de dichos ciclos de reflujo sin plomo, o incluso después de quince de dichos ciclos de reflujo sin plomo. En algunas realizaciones, la capa de recubrimiento a base de estaño resiste la migración de cobre a la capa de recubrimiento a base de estaño y por lo tanto está libre de cobre a través de al menos cinco ciclos de reflujo sin plomo, después de al menos siete ciclos de reflujo sin plomo, después de al menos nueve ciclos de reflujo sin plomo, después de once de dichos ciclos de reflujo sin plomo, o incluso después de quince de dichos ciclos de reflujo sin plomo.

Preferiblemente, la región superficial de la capa de recubrimiento a base de estaño de la presente invención que está libre de compuestos intermetálicos de Cu y/o Sn-Cu extiende un espesor de al menos aproximadamente 0,25 micrómetros desde la superficie de la capa de recubrimiento a base de estaño hacia el sustrato después de al menos tres ciclos de reflujo sin plomo en los que cada ciclo comprende someter el artículo a una temperatura de al menos 217 °C, tal como entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 260 °C, seguido de enfriamiento a aproximadamente temperatura ambiente, por ejemplo, entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 28 °C, después de al menos cinco ciclos de reflujo sin plomo, después de al menos siete ciclos de reflujo sin plomo, después de al menos nueve ciclos de reflujo sin plomo, después de once de dichos ciclos de reflujo sin plomo, o incluso después de quince de dichos ciclos de reflujo sin plomo.

Incluso más preferiblemente, la región superficial de la capa de recubrimiento a base de estaño de la presente invención que está libre de compuestos intermetálicos de Cu y/o Sn-Cu se extiende un espesor de al menos aproximadamente 0,35 micrómetros desde la superficie de la capa de recubrimiento a base de estaño hacia el sustrato después de al menos tres ciclos de reflujo sin plomo en los que cada ciclo comprende someter el artículo a una temperatura de al menos 217 °C, tal como aproximadamente 260 °C seguido de enfriamiento a aproximadamente temperatura ambiente, después de al menos cinco ciclos de reflujo sin plomo, después de al menos siete ciclos de reflujo sin plomo, después de al menos nueve ciclos de reflujo sin plomo, después de once de dichos ciclos de reflujo sin plomo, o incluso después de quince de dichos ciclos de reflujo sin plomo.

Finalmente, el método de la presente invención también deposita capas de recubrimiento a base de estaño en sustratos de cobre que se caracterizan por una buena adhesión al sustrato medido por una prueba de desprendimiento, una prueba "cualitativa" común utilizada en la industria para evaluar la adhesión del recubrimiento mediante un tirón de cinta adhesiva, en el que se da una calificación de 0 a 5 dependiendo de la cantidad de recubrimiento que se desprenda con la cinta adhesiva.

El alto grado de resistencia de los bigotes de estaño en la capa de recubrimiento a base de estaño sobre un sustrato metálico, tal como un sustrato de cobre, se logra al incluir el ion de plata en el baño de deposición de estaño dentro de un intervalo de concentración particularmente preferido. La presente invención está así dirigida además a la deposición de una capa de recubrimiento a base de estaño que además comprende plata. En algunas realizaciones, la capa de recubrimiento a base de estaño comprende una aleación que comprende tanto estaño como plata. En el contexto de la presente invención, la capa de recubrimiento a base de estaño comprende tanto aleaciones a base de estaño como otros compuestos a base de estaño. Las aleaciones, dentro del contexto de la presente invención, abarcan capas de recubrimiento a base de estaño que comprenden estaño y un metal de aleación, tales como plata, zinc, cobre, bismuto y similares. Normalmente, la concentración de estaño es al menos del 50 % en peso, al menos el 70 % en peso, al menos el 80 % en peso, tal como al menos el 85 % en peso, al menos el 90 % en peso, y en algunas realizaciones, al menos el 95 % en peso. Los materiales compuestos, dentro del contexto de la presente invención, abarcan una capa de recubrimiento a base de estaño que comprende estaño, opcionalmente un metal de aleación, y materiales no metálicos que incluyen elementos no metálicos tales como fósforo, y otros materiales no metálicos, tales como polímeros polifluorados, por ejemplo, politetrafluoroetileno.

La composición para depositar una capa de recubrimiento a base de estaño mediante el chapado por inmersión de la presente invención generalmente comprende una fuente de iones  $\text{Sn}^{2+}$ , una fuente de iones  $\text{Ag}^+$ , un agente de ajuste del pH, un agente complejante, un potenciador de la velocidad, un anti-oxidante, y un agente humectante.

La fuente de iones  $\text{Sn}^{2+}$  puede ser cualquier sal que comprenda un anión que no forme sales sustancialmente insolubles con iones de plata. En este sentido, las fuentes de iones  $\text{Sn}^{2+}$  incluyen sulfato de estaño, metanosulfonato de estaño y otros alcanosulfonatos de estaño, acetato de estaño y otras sales de estaño que son compatibles con los iones de plata. Una fuente preferida es el sulfato de estaño. Dado que la reacción por desplazamiento entre el ion  $\text{Sn}^{2+}$  y el Cu metálico se controla por el potencial del complejo  $\text{Sn}^{2+}(\text{Tiourea})_m$  y el complejo  $\text{Cu}^+(\text{Tiourea})_n$ , es deseable mantener las concentraciones del ion  $\text{Sn}^{2+}$ , ion  $\text{Cu}^+$ , y tiourea dentro de ciertos intervalos preferidos.

En la serie EMF, el Cu es más noble que el Sn, por lo que no se produce la reacción de intercambio entre los iones Sn y el Cu metal. La tiourea invierte efectivamente los potenciales de Sn y Cu para facilitar la reacción de intercambio. Los potenciales de Sn y Cu en solución dependen de las concentraciones de tiourea, iones Sn e iones Cu en la composición de chapado (los iones Cu no están presentes en el baño fresco pero se acumulan gradualmente a medida que se produce la reacción). En general, cuanto mayor sea la concentración de tiourea, mayor será la diferencia de potencial entre el Sn y el Cu, y por lo tanto, más rápida será la tasa de deposición. La concentración de tiourea está limitada por su solubilidad en agua, alrededor de 120 g/l a temperatura ambiente. Cuando menor sea la concentración de iones  $\text{Sn}^{2+}$ , más tiourea estará disponible para los iones de complejo de Cu y generará una fuerza impulsora más alta para que tenga lugar la reacción de intercambio. Sin embargo, se ha observado que cuando la concentración de iones  $\text{Sn}^{2+}$  es inferior a aproximadamente 6 g/l (aproximadamente 10 g/l como  $\text{SnSO}_4$ ), la adhesión del recubrimiento disminuye. Por consiguiente, en algunas realizaciones, la fuente de iones  $\text{Sn}^{2+}$  se añade en una concentración suficiente para proporcionar una concentración de iones  $\text{Sn}^{2+}$  entre aproximadamente 5 g/l y aproximadamente 20 g/l, tal como entre aproximadamente 6 g/l y aproximadamente 12 g/l, o entre aproximadamente 6 g/l y aproximadamente 10 g/l.

La composición para la deposición de una capa de recubrimiento a base de estaño de la presente invención comprende además un agente complejante a base de azufre para iones de estaño e iones de cobre. Preferiblemente, el agente complejante basado en azufre es uno que, como se ha descrito anteriormente, es capaz de revertir los potenciales relativos de CEM del cobre y el estaño. Los agentes complejantes basados en azufre útiles incluyen tiourea, N-alil tiourea, N-alil-N'- $\beta$ -hidroxietil-tiourea ("HEAT") y amidinotiourea, y similares. El agente complejante a base de azufre se puede añadir en una concentración entre aproximadamente 60 g/l y 120 g/l, que está cerca del límite de solubilidad del agente complejante de tiourea preferido. Preferiblemente, el agente complejante basado en azufre está presente en una concentración de al menos aproximadamente 90 g/l, particularmente al comienzo del proceso de deposición, ya que los resultados empíricos hasta la fecha indican que se puede depositar un espesor de recubrimiento deseado de aproximadamente 1 micrómetro o más en aproximadamente nueve minutos a 70 °C cuando la concentración de agente complejante a base de azufre es de al menos aproximadamente 90 g/l. Dado que el mecanismo de reacción de inmersión aumenta gradualmente la concentración de ion cobre en la solución, es preferible aumentar gradualmente la concentración del agente complejante a medida que continúa la deposición. Los resultados empíricos hasta la fecha indican que el agente complejante a base de azufre se debe añadir a la composición de chapado por inmersión a una velocidad de entre aproximadamente 3 g/l y aproximadamente 9 g/l de agente complejante por 1 g de ion cobre depositado por l en la composición de estaño por inmersión de la presente invención, preferiblemente entre aproximadamente 5 g/l y aproximadamente 7 g/l de agente complejante por 1 g de ion cobre depositado por l en la composición de estaño por

inmersión de la presente invención, tal como aproximadamente 6 g/l de agente complejante por 1 g de ion cobre depositado por l en la composición de estaño por inmersión de la presente invención. Además, el efecto del agente complejante a base de azufre en el aumento de la velocidad de deposición relativa también depende en parte de la concentración de iones de estaño. La alta concentración de agente complejante a base de azufre es más efectiva cuando la concentración de ion estaño es relativamente baja, tal como entre aproximadamente 5 g/l y aproximadamente 10 g/l de ion estaño. Sin embargo, la concentración de iones de estaño no debe ser demasiado baja como para afectar adversamente la adhesión de la aleación a base de estaño al sustrato.

Los iones  $\text{Ag}^+$  son apenas solubles en agua con la mayoría de los aniones. Por lo tanto, la fuente de iones  $\text{Ag}^+$  se limita a las sales de sulfato, acetato, metano sulfonato y otros alcanosulfonatos, y otras sales de plata que son sustancialmente solubles en agua. Una fuente preferida es el sulfato de plata. Normalmente, la concentración de la fuente de iones  $\text{Ag}^+$  son suficientes para proporcionar entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 24 ppm de iones de plata, preferiblemente entre aproximadamente 12 ppm y aproximadamente 24 ppm de iones de plata, más preferiblemente entre aproximadamente 12 ppm y aproximadamente 20 ppm de iones de plata, o en algunas realizaciones entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 16 ppm de iones de plata. En este contexto, las unidades de concentración "ppm" están en unidades de masa:vol. Por lo tanto, "ppm" en el presente documento es equivalente a mg/l. Como se verá a partir de los ejemplos a continuación, la concentración mínima de iones de plata de 10 ppm es fundamental para conseguir una reducción de bigotes durante el almacenamiento prolongado a temperatura ambiente, humedad y el entorno. La concentración de plata en la composición es preferiblemente inferior a 24 ppm para evitar un contenido de plata excesivamente alto en el recubrimiento de aleación a base de estaño. Más específicamente, la capa de recubrimiento a base de estaño depositada a partir de una composición de estaño por inmersión de la presente invención que comprende entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 24 ppm está libre de crecimiento de bigotes de estaño cuando se almacena en condiciones ambientales, es decir, temperatura, humedad y la atmósfera durante al menos aproximadamente 1000 horas, al menos aproximadamente 2000 horas, al menos aproximadamente 3000 horas, o incluso al menos aproximadamente 4000 horas.

El baño de chapado por inmersión de la presente invención tiene preferiblemente un pH ácido. Por consiguiente, el pH del baño está preferiblemente entre aproximadamente 0 y aproximadamente 5, preferiblemente entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 1. La elección de ácidos está limitada por la escasa solubilidad o la insolubilidad sustancial de la mayoría de las sales de Ag. Por consiguiente, el pH ácido preferido se puede conseguir usando ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico y otros ácidos alcanosulfónicos, ácido acético y otros ácidos que no forman sales insolubles con iones de plata y combinaciones de dichos ácidos. En una realización preferida, el ácido es ácido sulfúrico. En una realización preferida, la concentración de ácido sulfúrico (98 % o más de solución concentrada) está entre aproximadamente 20 ml/l y aproximadamente 100 ml/l, preferiblemente entre aproximadamente 30 ml/l y aproximadamente 50 ml/l. La concentración de ácido sulfúrico se mantiene preferiblemente dentro de estos intervalos ya que se ha observado que el espesor del recubrimiento disminuye cuando la composición comprende menos de aproximadamente 30 ml/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Se consiguen espesores de recubrimiento estables cuando la composición comprende entre aproximadamente 30 ml/l y aproximadamente 50 ml/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Las concentraciones más altas de ácido no son deseables ya que pueden dañar la máscara de soldadura.

Se puede añadir una fuente de hipofosfito como potenciador de la velocidad. La fuente de hipofosfito actúa como potenciador de la velocidad en la medida en que actúa como catalizador para la deposición de la capa de recubrimiento a base de estaño y no se consume en el proceso de deposición. Esto contrasta con un agente reductor, que normalmente es consumido por una reacción de oxidación ya que reduce los iones metálicos al metal. En este caso, dado que el hipofosfito es un potenciador de la velocidad, no se consume, es decir, se oxida, durante la deposición. Las fuentes de hipofosfito incluyen hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio, hipofosfito de amonio y ácido fosfínico. Las fuentes que pueden alterar el pH de la solución, como el hipofosfito de amonio y el ácido fosfínico, son menos preferidas que las fuentes de hipofosfito que afectan ligeramente el pH de la solución. La fuente de hipofosfito se puede añadir a una concentración de al menos aproximadamente 0,45 M, tal como entre aproximadamente 0,45 M y aproximadamente 1,4 M, que proporciona al menos aproximadamente 30 g/l de iones de hipofosfito, tal como entre aproximadamente 30 g/l y aproximadamente 100 g/l de iones de hipofosfito. El hipofosfito de sodio es el potenciador de la velocidad más preferido. Para funcionar como potenciador de la velocidad, la concentración de hipofosfito de sodio es relativamente alta, tal como al menos aproximadamente 40 g/l, tal como entre aproximadamente 40 g/l y aproximadamente 120 g/l. Los resultados empíricos hasta la fecha indican que las concentraciones de hipofosfito de sodio entre aproximadamente 70 g/l y aproximadamente 100 g/l son particularmente preferidas para conseguir una rápida deposición de estaño y depósitos de estaño gruesos de al menos aproximadamente 1 micrómetro después de aproximadamente 9 minutos de deposición.

Se puede añadir un antioxidante para inhibir la oxidación de iones  $\text{Sn}^{2+}$  a iones  $\text{Sn}^{4+}$ . Los ejemplos de antioxidantes adecuados incluyen ácido glicólico (ácido hidroxiacético), ácido glucónico, hidroquinona, catecol, resorcina, floriglucinol, ácido cresolsulfónico y sus sales, ácido fenolsulfónico y sus sales, ácido catecolsulfónico y sus sales, ácido hidroquinona sulfónico y sus sales, hidracina y similares. Dichos antioxidantes pueden usarse individualmente o como una mezcla de dos o más tipos. La concentración del antioxidante puede estar entre aproximadamente 30 g/l y aproximadamente 110 g/l, tal como entre aproximadamente 40 g/l y aproximadamente 80 g/l. Un antioxidante preferido es el ácido glicólico, disponible en el mercado como una solución al 70 % en peso. Para conseguir

resultados adecuados, la solución de ácido glicólico (70 % en peso) se puede añadir a la composición de estaño por inmersión en una concentración entre 50 ml/l y 150 ml/l, con concentraciones preferidas de 70 ml/l a aproximadamente 100 ml/l. La adición de ácido glicólico en una solución de ácido glicólico (70 % en peso) a estas concentraciones de volumen proporciona entre aproximadamente 35 g/l y aproximadamente 105 g/l de ácido glicólico, preferiblemente entre aproximadamente 49 g/l y aproximadamente 70 g/l de ácido glicólico.

Se puede emplear un agente humectante para mejorar la uniformidad del espesor de la aleación a base de estaño a través del sustrato. Una fuente de pirrolidona es un agente humectante preferido. A este respecto, la polivinilpirrolidona es una fuente especialmente preferida de agente humectante. Las fuentes preferidas de polivinilpirrolidona incluyen Luvitec<sup>®</sup> K30 y Luvitec<sup>®</sup> K60 de BASF. La polivinilpirrolidona se puede añadir como un polvo o como una solución pre-disuelta, que normalmente tiene una concentración sólida del 30 % en peso. Para producir un recubrimiento uniforme, la concentración de polivinilpirrolidona es preferiblemente de al menos aproximadamente 12 g/l, tal como entre aproximadamente 12 g/l y aproximadamente 18 g/l, tal como entre aproximadamente 12 g/l y aproximadamente 15 g/l. Otra fuente de agente humectante comprende 1-metil-2-pirrolidona, 5-metil-2-pirrolidona, o una combinación de los mismos. Preferiblemente, el agente humectante comprende 1-metil-2-pirrolidona. En algunas realizaciones, la fuente de agente humectante comprende una fuente de 1-metil-2-pirrolidona, 5-metil-2-pirrolidona, o una combinación de los mismos, en combinación adicional con polivinilpirrolidona. En algunas realizaciones, la fuente de agente humectante comprende 1-metil-2-pirrolidona en combinación con polivinilpirrolidona.

Otros agentes humectantes útiles incluyen copolímeros de EO/PO, tales como los aditivos Pluronic<sup>®</sup>, disponibles en BASF que incluyen Pluronic<sup>®</sup> F127, Pluronic<sup>®</sup> P103, Pluronic<sup>®</sup> 123, Pluronic<sup>®</sup> 104, Pluronic<sup>®</sup> F87, Pluronic<sup>®</sup> F38 y similares. Estos pueden añadirse en concentraciones de al menos 0,01 g/l, tal como de aproximadamente 0,01 g/l a aproximadamente 3 g/l. Otros agentes humectantes útiles incluyen agentes humectantes de tipo betaína, como los aditivos RALUFONS<sup>®</sup>, disponibles en Raschig GmbH, como Ralufon<sup>®</sup> DL y Ralufon<sup>®</sup> NAPE, que se pueden añadir en una concentración de al menos aproximadamente 0,01 g/l, desde aproximadamente 0,01 g/l hasta aproximadamente 1 g/l. También son útiles como agentes humectantes de sulfato, como los aditivos NIAPROOF<sup>®</sup>, disponibles en Niacet Corporation, incluido NIAPROOF<sup>®</sup> 08, que se puede añadir en una concentración de al menos aproximadamente 0,01 g/l, tal como desde aproximadamente 0,01 g/l hasta aproximadamente 1 g/l.

Se puede añadir un agente complejante suplementario a la composición de deposición para alterar la velocidad de chapado y/o el contenido de plata de la aleación a base de estaño. Los agentes complejantes suplementarios pueden seleccionarse entre los aminoácidos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono; ácidos policarboxílicos tales como ácido oxálico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido málico, ácido láctico, ácido adípico, ácido succínico, ácido malónico y ácido maleico; ácidos aminoacéticos tales como ácido nitrilotriacético; ácidos alquilen poliamina poliacéticos como el ácido etilendiaminotetraacético ("EDTA"), el ácido dietilentriamin pentaacético ("DTPA"), ácido N-(2-hidroxiethyl) etilendiamina triacético, ácido 1,3-diamino-2-propanol-N,N,N',N'-tetraacético, ácido bis-(hidroxifenil)-etilendiamina diacético, ácido diaminociclohexano tetraacético, o ácido etilenglicol-bis-((β-aminoetil)-N,N'-tetraacético); poliaminas tales como N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxiopropil) etilendiamina, etilendiamina, 2,2',2"-triaminotrietilamina, trietilentetramina, dietilentriamin y tetraquis (aminoetil) etilendiamina; y N,N-di-(2-hidroxiethyl) glicina. El agente complejante suplementario se puede añadir en una concentración de al menos aproximadamente 1 g/l, tal como entre aproximadamente 1 g/l y aproximadamente 20 g/l.

Los sustratos para depositar sobre ellos una capa de recubrimiento a base de estaño mediante chapado por inmersión normalmente son sustratos metálicos, como el cobre. En una realización preferida, el sustrato incluye cobre en una placa de cableado impreso, y la capa de recubrimiento a base de estaño es un acabado final para PCI. Otros sustratos incluyen marcos y conectores de plomo en dispositivos electrónicos, que también suelen estar recubiertos con cobre. El método de la presente invención también es aplicable para depositar una capa de recubrimiento a base de estaño sobre una almohadilla de matriz en metalización por golpes.

El sustrato metálico se limpia y se graba con métodos convencionales antes del tratamiento. El sustrato está micrograbado para grabar la superficie y obtener la textura de superficie deseada. Las composiciones de micrograbado, como se conocen en la técnica, pueden contener agentes oxidantes tales como peróxido de hidrógeno o persulfato, además de ácido. Como se sabe, la proporción de agente oxidante y ácido determina la textura de la superficie. Los resultados empíricos hasta la fecha indican que las superficies más ásperas son ideales para mejorar el espesor de la aleación a base de estaño. Después de que el sustrato se pone en contacto con la composición de micrograbado (por inmersión, en cascada, pulverización o cualquier otra técnica que logre un grabado adecuado), el sustrato se pone en contacto con una composición de pre-inmersión. Una composición de pre-inmersión para limpiar la superficie y prevenir la contaminación de la solución de chapado de estaño por arrastre puede comprender ácido sulfúrico en una concentración entre aproximadamente el 1 % y aproximadamente el 7 % en peso, tal como entre aproximadamente el 1 % y aproximadamente el 5 % en peso, o incluso entre aproximadamente el 1 % y aproximadamente el 3 % en peso, para el grabado. La evidencia empírica hasta la fecha sugiere que la temperatura de la composición de pre-inmersión debe estar entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 50 °C para conseguir un equilibrio óptimo del espesor de la capa de aleación de estaño y la uniformidad en el sustrato. A temperaturas superiores a aproximadamente 50 °C, se han observado depósitos más gruesos, pero estos depósitos son menos uniformes que las capas de estaño depositadas a temperaturas dentro del intervalo preferido.

Después de que el sustrato se pone en contacto con la composición de pre-inmersión (por inmersión, en cascada, pulverización), el sustrato se pone en contacto con la composición de deposición de aleación de estaño de la invención. Dado que el chapado por inmersión es una técnica autolimitante y debido a que la exposición prolongada a la composición de deposición puede afectar negativamente a la máscara de soldadura, se prefiere depositar la aleación de estaño en un espesor de al menos aproximadamente 1 micrómetro, o incluso al menos aproximadamente 1,2 micrómetros dentro de una duración de exposición relativamente corta del sustrato a la composición de chapado. A este respecto, los resultados empíricos hasta la fecha muestran que un tiempo de chapado de aproximadamente 9 minutos en el método de acuerdo con la presente invención logró el espesor de aleación de estaño deseado. Dado que el espesor deseado es normalmente de 1 micrómetro, el método de la presente invención por lo tanto consigue una velocidad de chapado de al menos aproximadamente 0,11 micrómetros/minuto, tal como de al menos aproximadamente 0,13 micrómetros/minuto, o incluso de al menos aproximadamente 0,15 micrómetros/minuto.

Habiendo descrito la invención en detalle, será evidente que son posibles modificaciones y variaciones sin apartarse del alcance de la invención definida en las reivindicaciones adjuntas.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos no limitantes se proporcionan para ilustrar adicionalmente la presente invención.

#### *Chapado de muestras*

En cada uno de los siguientes ejemplos, se usó una metodología común para depositar capas de recubrimiento a base de estaño en cupones de cobre mediante un mecanismo de inmersión. Los cupones de prueba de cobre se prepararon de acuerdo con los procedimientos de proceso comunes utilizados en la aplicación de acabados finales como la fabricación de PCI, es decir, limpieza, enjuague, micrograbado (convencional de 1 minuto, a menos que se especifique lo contrario), enjuague, pre-inmersión, chapado, enjuague y secado. Para estandarizar las condiciones hidrodinámicas en la solución de chapado, se colocaron cupones de muestra manualmente en vasos de precipitados con un movimiento recíproco a aproximadamente 1 ciclo/segundo. El tiempo de permanencia en la solución de chapado fue de nueve minutos, a menos que se especifique lo contrario.

#### *Medición del espesor del estaño*

El espesor de la capa de recubrimiento a base de estaño se midió utilizando fluorescencia de rayos X (XRF) y análisis de reducción electroquímica secuencial (SERA). La medición de XRF se realizó utilizando el SEA 5210 Element Monitor MX de Seiko Instruments con las líneas de rayos X de la serie L para mejorar la precisión. La prueba SERA se realizó con el SURFACE-SCAN<sup>®</sup> QC-100<sup>™</sup> de ECI Technology, utilizando una solución de trabajo de HCl al 5 % y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Véase P. Bratin et al., "Surface Evaluation of the Immersion Tin Coatings via Sequential Electrochemical Reduction Analysis (SERA)". La densidad de corriente fue de 4500  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  y la abertura de la junta proporcionó un área de prueba expuesta consistente de 0,160 cm de diámetro. El espesor  $\eta$  y  $\epsilon$  se convirtió en un espesor "equivalente" de estaño puro utilizando su densidad y composición respectivas, de modo que se pudiera obtener el espesor "total" equivalente de estaño puro y comparar con el medido por XRF. Se midió un solo punto de prueba en cada uno de los cupones de prueba de balance de humectación, en el extremo opuesto, lejos del área que se sumergió en la soldadura fundida para las pruebas de balance de humectación. De esta manera, los cambios en los espesores relativos del Sn "libre" y los CIM inducidos por ciclos de reflujo sucesivos se pueden detallar y relacionar con las pruebas de balance de humectación correspondientes.

#### *Inspección de bigotes*

Se realizó una inspección inicial bajo el microscopio electrónico de barrido ARMRY 3200C (SEM) con un aumento de 200X en cupones inmediatamente después del chapado. El área total inspeccionada fue de 75  $\text{mm}^2$  de acuerdo con la norma JESD22A121. Véase "Test Method for Measuring Whisker Growth and Tin and Tin Alloy Surface Finishes," JEDEC SOLID STATE TECHNOLOGY ASSOCIATION, JESD22A121.01, Oct. 2005. Los cupones de prueba se expusieron entonces a temperatura/humedad ambiente para la prueba de envejecimiento. Después de cada 1000 horas de envejecimiento, las mismas áreas de los cupones de prueba se volvieron a inspeccionar con un aumento de 200X bajo SEM. Si no se detectan bigotes durante esta inspección de selección, no se requirió una inspección detallada en ese punto de lectura. Si se detectan bigotes durante la inspección de selección, entonces se realizó la inspección detallada en el área con los bigotes de estaño más largos identificados en la inspección de selección con un aumento de 1000x bajo SEM. Se registró el número de bigotes por unidad de área (densidad de los bigotes). De acuerdo con la norma JESD22A121, la densidad de los bigotes de Sn se clasifica en tres categorías, es decir, Baja, Media y Alta. Sin embargo, para distinguir mejor las muestras que no mostraban bigotes, se añadió una cuarta categoría, "Nula".

**Tabla 1. Clasificación de la densidad de los bigotes**

Densidad de los bigotes	Número medio de bigotes por área de cupón inspeccionado ( $\text{mm}^2$ )
-------------------------	---

Nula	0
Baja	1 a 10
Media	10 a 45
Alto	> 45

*Prueba de ciclo térmico*

5 Cuando el cobre recubierto de estaño se somete a un cambio de temperatura, la capa de recubrimiento a base de estaño se expande o contrae de manera diferente que el sustrato de cobre debido a la falta de coincidencia en los coeficientes de expansión térmica (CET), es decir,  $22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para el estaño y  $13,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para el cobre. A alta temperatura, el estaño se expande más que el sustrato de cobre, lo que resulta en una tensión de compresión dentro del recubrimiento de estaño. A baja temperatura, el estaño se contrae más que el sustrato de cobre, lo que resulta en una tensión de tracción dentro del recubrimiento de estaño. Por lo tanto, la capa de recubrimiento a base de estaño se somete a una tensión de compresión y tracción alterna durante un ciclo térmico. La tensión de compresión en la capa de recubrimiento a base de estaño se reconoce como la fuerza impulsora para la formación de bigotes y el ciclo térmico se desarrolló como una prueba acelerada para evaluar la resistencia de la capa de recubrimiento a base de estaño a la formación de bigotes. En este documento, la prueba del ciclo térmico se llevó a cabo en una cámara de elevador SubZero CSZ de Cincinnati. En cada ciclo, la muestra se expuso a  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 minutos, seguido inmediatamente por 10 minutos a  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ . En esencia, se trataba de un "choque" térmico. En lugar de la prueba de "ciclo" térmica tradicional. Antes de la prueba del ciclo térmico, las muestras se acondicionaron con un tratamiento de reflujo sin plomo. Las muestras se retiraron para el examen de bigotes después de 3000 ciclos.

20 *Acondicionamiento de reflujo de ensamblaje simulado*

El acondicionamiento de los cupones de prueba se realizó utilizando una unidad de reflujo transportadora BTS TRS de cinco zonas, utilizando elementos de calefacción por convección e IR. Los cupones de prueba se procesaron a través de una serie de ciclos de reflujo de ensamblaje "sin plomo" simulados. El perfil de rampa recta tuvo una tasa de rampa de  $1,5 \text{ }^\circ\text{C/segundo}$ , con una temperatura máxima entre  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $260 \text{ }^\circ\text{C}$ , y un tiempo por encima del líquido ( $217 \text{ }^\circ\text{C}$ ) de 49 segundos, seguido por enfriamiento a temperatura ambiente antes del siguiente ciclo de reflujo. Un solo ciclo generalmente lleva de 5 a 10 minutos. Se procesaron tres juegos de doce cupones de prueba de equilibrio de humectación recubiertos con cada uno de los recubrimientos de inmersión de Sn a través del horno de reflujo durante un máximo de 15 ciclos de reflujo. Como control, se probaron dos cupones de cada conjunto de recubrimiento sin haber sido sometidos a reflujo.

*Prueba de balance de humectación*

35 La capacidad de soldadura se evaluó mediante la prueba de balance de humectación según la sección 4.3.1 de IPC/EIA J-STD-003A utilizando un 6 Sigma Wetting Balance Solderability Tester de "Robotic Process Systems". Véase el Joint Industry Standard: Solderability Tests for Printed Boards, IPC/EIA J-STD-003A, IPC, Bannockburn, IL. El flujo de colofonia EF-8000 de Alpha Metal que contiene el 6 % de sólidos, y la soldadura SAC 305 se usaron con los parámetros de prueba que se enumeran en la Tabla 2 a continuación. Los cupones de prueba de balance de humectación configurados de forma personalizada están compuestos por un laminado FR-4 revestido con lámina de cobre de doble cara de 0,062 pulgadas y 0,5 onzas a 1,0 onzas con cobre electrolítico. La capacidad de soldadura relativa después del acondicionamiento se determina comparando las curvas de humectación generadas para cada cupón.

**Tabla 2. Condiciones de funcionamiento para la prueba de balance de humectación**

Parámetros	Olla de soldadura	Olla de flujo
Tiempo de suspensión, s	20	2
Temperatura, °C	260	Ambiente
Velocidad de inserción, pulgadas/segundo	0,5	1
Tiempo de permanencia, segundo	10	10
Velocidad de extracción, pulgadas/segundo	0,5	1

45

**Ejemplo 1. Chapado a base de estaño por inmersión y composiciones**

Los cupones de cobre se prepararon y se sometieron a chapado a base de estaño por inmersión durante nueve minutos en cada una de las cuatro composiciones de chapado a base de estaño por inmersión designadas 68A, 68B, 68C y 68D que se prepararon con concentraciones variables de iones de plata añadidos. Antes del chapado a base de estaño, los cupones de cobre se sumergieron previamente en una composición que comprendía ácido sulfúrico (concentración del 2 %) a una temperatura de  $24 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las composiciones de chapado a base de estaño por inmersión se mantuvieron a una temperatura de aproximadamente  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  durante el chapado de plata en estaño por inmersión. Cada una de las cuatro composiciones de chapado a base de estaño por inmersión contenía los siguientes componentes en las concentraciones mostradas:

55

Sulfato de estaño (12 g/l, para proporcionar aproximadamente 6,6 g/l de iones  $\text{Sn}^{2+}$ )

Ácido sulfúrico (concentrado, solución al 98 %, 40 ml/l)

Hipofosfito de sodio (80 g/l)

5 Tiourea (80 g/l)

Polivinilpirrolidona (PVP K30, 12 g/l del polvo sólido; se puede añadir como polvo o como 40 ml de una solución al 30 % en peso)

10 Las cuatro composiciones de chapado a base de estaño por inmersión contenían sulfato de plata en una concentración suficiente para producir iones de plata en las concentraciones que se muestran en la siguiente tabla. La Tabla 3 también muestra el espesor de la capa de recubrimiento de estaño y la densidad de los bigotes después de 3000 horas de almacenamiento a temperatura ambiente y el entorno.

**Tabla 3. Efecto de la concentración de plata en la densidad de los bigotes**

Composición	[ $\text{Ag}^+$ ] en ppm	Espesor (micrómetros)	Densidad de los bigotes
68A	0	0,91	Alta
68B	6,1	1,03	Media
68C	12	0,95	Nula
68D	18	0,92	Nula

15 Los datos de densidad de los bigotes muestran que la inclusión de bajas concentraciones de plata disminuyó la densidad de los bigotes incluso después de 3000 horas de envejecimiento en condiciones ambientales. Si bien no se detectaron bigotes para todas las muestras en las inspecciones iniciales, se puede ver una diferencia significativa después de 1000 horas. La Fig. 1 es una representación gráfica del intervalo de densidad de los bigotes de las  
20 capas de recubrimiento de estaño depositadas de acuerdo con este Ejemplo 1 y varios de los otros Ejemplos de este documento. El intervalo de densidad de los bigotes permanece sin cambios en las condiciones de almacenamiento ambiental hasta 3000 horas, lo que sugiere que la densidad de los bigotes se aproxima al equilibrio después de un período de incubación. Una comparación entre una capa de recubrimiento a base de estaño que tiene bigotes (de la Composición 68A) y una capa de recubrimiento a base de estaño que no tiene bigotes detectables (de 68D) después de 2000 horas de almacenamiento a 1000x aumentos se observa en las Figuras 2A y 2B. La Fig. 2A es una imagen SEM de la capa de recubrimiento de estaño depositada de la Composición 68A después de 2000 horas de almacenamiento a temperatura ambiente. La Fig. 2B es una fotomicrografía de SEM de la capa de recubrimiento de estaño depositada de la Composición 68D después de 2000 horas de almacenamiento a temperatura ambiente.

30 **Ejemplo 2. Longitud del bigote**

La longitud máxima de los bigotes es otro parámetro que se usa a menudo para describir la propensión y el riesgo de los bigotes. Véase B.D. Dunn, "Whisker Formations on Electronic Materials," Circuit World; 2(4):32-40, 1976. Los bigotes más largos se identificaron en las muestras durante la inspección de selección (200 aumentos) y se registraron durante la inspección detallada (a 1000 aumentos). Las Figuras 3A, 3B, y 3C son fotomicrografías de SEM (1000 aumentos) que muestran los bigotes más largos en tiempos de almacenamiento de 1000 horas (Fig. 3A), 2000 horas (Fig. 3B), y 3000 horas (Fig. 3C), respectivamente, en el área fija para el cupón recubierto con la Composición 68A, que mostró una alta densidad de los bigotes. Se puede ver que el bigote "más largo" creció con el tiempo de almacenamiento. Por lo tanto, el riesgo de forma bigotes de estaño se basa no solo en la densidad de los bigotes sino también en la longitud de los mismos.

**Ejemplo 3. Análisis de sección transversal**

45 La sección transversal de la composición 68D que estaba libre de bigotes después de 5100 horas de almacenamiento en condiciones ambientales se preparó mediante haz de iones enfocado (FIB) y se examinó mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS). Como se muestra en la Fig. 4, que es una fotomicrografía de SEM de la capa de recubrimiento de estaño depositada utilizando la composición 68D y después de un envejecimiento de 5100 horas en condiciones ambientales, hay partículas de tamaño nanométrico dispersas en el estaño "libre", y la capa de CIM no es uniforme y muestra una estructura laminar dentro de ella. La relación atómica de Sn/Cu disminuye gradualmente en varios puntos verticalmente a través del recubrimiento de estaño, el CIM y el sustrato de cobre, como se muestra en la Fig. 5, que es una representación gráfica de la relación atómica de Sn/Cu. Sin embargo, debido a que la resolución de EDS fue de aproximadamente 0,5 micrómetros, que es relativamente grande en comparación con el espesor total de aproximadamente 1 micrómetro, y la muestra se inclinó 53°, esta relación de Sn/Cu es solo una estimación cualitativa de la composición.

**Ejemplo 4. Chapado a base de estaño por inmersión y composiciones**

60 Los cupones de cobre se prepararon y se sometieron a chapado a base de estaño por inmersión durante nueve minutos en cada una de las cuatro composiciones de chapado a base de estaño designadas 70A, 70B, 70C y 70D que se prepararon con concentraciones variables de iones de plata añadidos. La concentración de iones de estaño

en la solución disminuyó en comparación con las composiciones del Ejemplo 1, mientras que la concentración de tiourea aumentó. Además, se añadió ácido glicólico a las composiciones. Antes del chapado a base de estaño por inmersión, los cupones de cobre se sumergieron previamente en una composición que comprendía ácido sulfúrico (concentración del 2 %) a una temperatura de 24 °C. Las composiciones de chapado a base de estaño por inmersión se mantuvieron a una temperatura de aproximadamente 70 °C durante el chapado a base de estaño por inmersión. Cada una de las cuatro composiciones de chapado a base de estaño por inmersión contenía los siguientes componentes en las concentraciones mostradas:

- Sulfato de estaño (10,8 g/l, que proporciona aproximadamente 6 g/l de iones Sn<sup>2+</sup>)
- Ácido sulfúrico (concentrado, 40 ml/l)
- Hipofosfito de sodio (80 g/l)
- Tiourea (90 g/l)
- Ácido glicólico (50 ml/l de una solución al 70 %)
- Mezcla de 1-metil-2-pirrolidona (80 % en peso) y polivinilpirrolidona PVP K30 (20 % en peso) (12 g/l, proporcionada por 60 ml/l de una solución al 20 % en peso).

Las cuatro composiciones de chapado a base de estaño por inmersión contenían sulfato de plata en una concentración suficiente para producir iones de plata en las concentraciones que se muestran en la siguiente tabla. La Tabla 4 también muestra el espesor de la capa de recubrimiento de estaño y la densidad de los bigotes después de 3000 horas de almacenamiento a temperatura ambiente y el entorno.

**Tabla 4. Efecto de la concentración de plata en la densidad de los bigotes**

Comp.	[Ag <sup>+</sup> ] en ppm	Contenido de plata en % en peso	Espesor (micrómetros)	Densidad de los bigotes
70A	0	0	0,88	Media
70B	7,9	2,5	1,04	Baja
70C	16	5,0	1,08	Nula
70D	24	8,3	0,99	Nula

Los datos de densidad de los bigotes muestran que la inclusión de concentraciones relativamente bajas de plata disminuyó la densidad de los bigotes incluso después de 3000 horas de envejecimiento en condiciones ambientales. Además, en comparación con las capas de recubrimiento a base de estaño depositadas de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1, la inclusión de ácido glicólico disminuyó la densidad de los bigotes incluso en ausencia de plata del depósito de estaño.

**Ejemplo 5. Chapado a base de estaño por inmersión y composiciones**

Los cupones de cobre se prepararon y se sometieron a chapado a base de estaño por inmersión durante nueve minutos en cada una de las composiciones de chapado a base de estaño por inmersión designadas 71A y 71B. La concentración de iones de estaño en la solución disminuyó en comparación con las composiciones del Ejemplo 1, mientras que la concentración de tiourea aumentó. Además, se añadió ácido dietilentriamin pentaacético (DTPA) a las composiciones. Antes del chapado a base de estaño por inmersión, los cupones de cobre se sumergieron previamente en una composición que comprendía ácido sulfúrico (concentración del 2 %) a una temperatura de 24 °C. Las composiciones de chapado a base de estaño por inmersión se mantuvieron a una temperatura de aproximadamente 70 °C durante el chapado a base de estaño por inmersión. Las dos composiciones de chapado a base de estaño por inmersión contenían los siguientes componentes en las concentraciones mostradas:

- Sulfato de estaño (10,8 g/l, que proporciona aproximadamente 6 g/l de iones Sn<sup>2+</sup>)
- Sulfato de plata (24 ppm de iones Ag<sup>+</sup>)
- Ácido sulfúrico (concentrado, 40 ml/l)
- Hipofosfito de sodio (80 g/l)
- Tiourea (90 g/l)
- Ácido dietilentriamin pentaacético, DTPA (10 g/l)
- Mezcla de 1-metil-2-pirrolidona (80 % en peso) y polivinilpirrolidona PVP K30 (20 % en peso) (12 g/l, proporcionada por 60 ml/l de una solución al 20 % en peso).

La composición 71B además contenía 2,2 g/l de gelatina VEE GEE 100, tipo B (disponible en Vyse Gelatin Company), que actúa como refinador de granos. La Tabla 5 muestra el espesor de la capa de recubrimiento de estaño y la densidad de los bigotes después de 3000 horas de almacenamiento a temperatura ambiente y el entorno.

**Tabla 5. Efecto de la concentración de plata en la densidad de los bigotes**

Composición	Contenido de plata en % en peso	Espesor (micrómetros)	Densidad de los bigotes
71A	17,0	0,84	Nula
71B	11,1	1,01	Nula

Ambas composiciones depositaron capas de recubrimiento a base de estaño que resistieron el crecimiento de los

bigotes incluso después de 3000 horas de envejecimiento en condiciones ambientales. El aditivo VEE GEE aumentó el espesor del recubrimiento, pero disminuyó el contenido de plata de la capa de recubrimiento a base de estaño depositada.

#### 5 Ejemplo 6. Chapado a base de estaño por inmersión y composiciones

Los cupones de cobre se prepararon y se sometieron a chapado a base de estaño por inmersión durante nueve minutos en una composición de chapado a base de estaño por inmersión designada 72A, que contenía ácido cítrico. Este experimento se llevó a cabo para determinar el efecto del ácido cítrico sobre la velocidad de chapado y la concentración de plata en la capa de recubrimiento de estaño. Antes del chapado a base de estaño por inmersión, los cupones de cobre se sumergieron previamente en una composición que comprendía ácido sulfúrico (concentración del 2 %) a una temperatura de 24 °C. Las composiciones de chapado a base de estaño por inmersión se mantuvieron a una temperatura de aproximadamente 70 °C durante el chapado a base de estaño por inmersión. La composición de chapado a base de estaño por inmersión contenía los siguientes componentes en las concentraciones mostradas:

15 Sulfato de estaño (10,8 g/l, que proporciona aproximadamente 6 g/l de iones  $\text{Sn}^{2+}$ )  
 Sulfato de plata (24 ppm de iones  $\text{Ag}^+$ )  
 20 Ácido sulfúrico (concentrado, 98 %, 40 ml/l)  
 Hipofosfito de sodio (80 g/l)  
 Tiourea (90 g/l)  
 Ácido cítrico (10 g/l)  
 Mezcla de 1-metil-2-pirrolidona (80 % en peso) y polivinilpirrolidona PVP K30 (20 % en peso) (12 g/l, proporcionada por 60 ml/l de una solución al 20 % en peso).

25 La capa de recubrimiento a base de estaño depositada de la composición 72A contenía el 15,4 % en peso de plata y tenía un espesor total de 0,92 micrómetros después de nueve minutos de deposición. La capa de recubrimiento a base de estaño resistió la formación de bigotes de estaño después de 3000 horas de almacenamiento en condiciones ambientales.

#### 30 Ejemplo 7. Chapado a base de estaño por inmersión y composiciones

Los cupones de cobre se prepararon y se sometieron a chapado a base de estaño por inmersión durante nueve minutos en una composición de chapado a base de estaño por inmersión designada como 74B. Antes del chapado a base de estaño por inmersión, los cupones de cobre se sumergieron previamente en una composición que comprendía ácido sulfúrico (concentración del 2 %) a una temperatura de 24 °C. Las composiciones de chapado a base de estaño por inmersión se mantuvieron a una temperatura de aproximadamente 70 °C durante el chapado a base de estaño por inmersión. La composición de chapado a base de estaño por inmersión contenía los siguientes componentes en las concentraciones mostradas:

40 Sulfato de estaño (10,8 g/l, que proporciona aproximadamente 6 g/l de iones  $\text{Sn}^{2+}$ )  
 Sulfato de plata (24 ppm de iones  $\text{Ag}^+$ )  
 Ácido sulfúrico (concentrado, 98 %, 40 ml/l)  
 Hipofosfito de sodio (80 g/l)  
 45 Tiourea (90 g/l)  
 Ácido glicólico (100 ml/l de una solución al 70 %)  
 Polivinil pirrolidona (PVP K30, 15 g/l)

50 La capa de recubrimiento a base de estaño depositada de la composición 74B contenía el 12,3 % en peso de plata y tenía un espesor total de 1,14 micrómetros después de nueve minutos de deposición. La aleación de estaño y plata resistió la formación de bigotes de estaño después de 3000 horas de almacenamiento en condiciones ambientales y mostró una excelente adhesión al sustrato mediante una prueba de pelado. La prueba de pelado es una prueba cualitativa utilizada en la industria para evaluar la adherencia del recubrimiento mediante cinta adhesiva sin un patrón real. Se asigna una calificación de 0 a 5 según la cantidad de recubrimiento desprendido con la cinta adhesiva. La aleación de estaño y plata de este ejemplo obtuvo un 5 en la prueba de pelado.

#### Ejemplo 8. Chapado a base de estaño por inmersión y composiciones

60 Los cupones de cobre se prepararon y se sometieron a chapado a base de estaño por inmersión durante nueve minutos en cada una de las tres composiciones de chapado a base de estaño por inmersión designadas 69A, 69B y 69C que se prepararon con concentraciones variables de iones de plata añadidos. Antes del chapado a base de estaño por inmersión, los cupones de cobre se sumergieron previamente en una composición que comprendía ácido sulfúrico (concentración del 2 %) a una temperatura de 24 °C. Las composiciones de chapado a base de estaño por inmersión se mantuvieron a una temperatura de aproximadamente 70 °C durante el chapado a base de estaño por inmersión. Cada una de las composiciones de chapado a base de estaño por inmersión contenía los siguientes componentes en las concentraciones mostradas:

Sulfato de estaño (12 g/l, para proporcionar aproximadamente 6,6 g/l de iones  $\text{Sn}^{2+}$ )

Ácido sulfúrico (concentrado, 98 %, 40 ml/l)

Hipofosfito de sodio (80 g/l)

5 Tiourea (80 g/l)

Mezcla de 1-metil-2-pirrolidona (80 % en peso) y polivinilpirrolidona PVP K30 (20 % en peso) (12 g/l, proporcionada por 60 ml/l de una solución al 20 % en peso).

10 Las composiciones de chapado a base de estaño por inmersión contenían sulfato de plata en una concentración suficiente para producir iones de plata en las concentraciones que se muestran en la siguiente tabla. La Tabla 6 también muestra el espesor de la capa de recubrimiento a base de estaño y la densidad de los bigotes después de 3000 horas de almacenamiento a temperatura ambiente y el entorno. El alto grado de densidad de los bigotes en 69B resultó de un grabado más largo, que fue de 2 minutos, a diferencia del grabado convencional de 1 minuto. Cada depósito exhibió alta resistencia al pelado.

15

**Tabla 6. Efecto de la concentración de plata en la densidad de los bigotes**

Composición	$[\text{Ag}^+]$ en ppm	Espesor (micrómetros)	Densidad de los bigotes
69A	0	0,76	Media
69B	0	0,91	Alto
69C	16	0,88	Nula

### Ejemplo 9. Chapado a base de estaño por inmersión y composiciones

20 Los cupones de cobre se prepararon y se sometieron a chapado a base de estaño por inmersión durante nueve minutos en cada una de las dos composiciones de chapado a base de estaño por inmersión designadas 73A y 73B que se prepararon con concentraciones variables de agente complejante a base de azufre añadido, mientras que el contenido de iones de plata fue el mismo en las dos composiciones. En estas dos soluciones, se añadió N-alil-N'-β-hidroxietil-tiourea ("HEAT" en la Tabla) además de la tiourea. Antes del chapado a base de estaño por inmersión, los cupones de cobre se sumergieron previamente en una composición que comprendía ácido sulfúrico (concentración del 2 %) a una temperatura de 24 °C. Las composiciones de chapado a base de estaño por inmersión se mantuvieron a una temperatura de aproximadamente 70 °C durante el chapado a base de estaño por inmersión. Cada una de las composiciones de chapado a base de estaño por inmersión contenía los siguientes componentes en las concentraciones mostradas:

30

Sulfato de estaño (10,8 g/l, que proporciona aproximadamente 6 g/l de iones  $\text{Sn}^{2+}$ )

Sulfato de plata (23 ppm de iones  $\text{Ag}^+$ )

Ácido sulfúrico (concentrado, 98 %, 40 ml/l)

Hipofosfito de sodio (80 g/l)

35 Tiourea (90 g/l)

Mezcla de 1-metil-2-pirrolidona (80 % en peso) y polivinilpirrolidona PVP K30 (20 % en peso) (12 g/l, proporcionada por 60 ml/l de una solución al 20 % en peso).

40 La Tabla 7 muestra la concentración de N-alil-N'-β-hidroxietil-tiourea ("HEAT") añadida a cada solución, así como el contenido de plata de las capas de recubrimiento a base de estaño, el espesor de las capas de recubrimiento a base de estaño, y las densidades de los bigotes después de 3000 horas de almacenamiento a temperatura ambiente y el entorno.

**Tabla 7. Efecto de la concentración de plata en la densidad de los bigotes**

Comp.	HEAT, g/l	Contenido de plata en aleación, % en peso	Espesor (micrómetros)	Densidad de los bigotes
73A	3,3	16,0	0,94	Nula
73B	10	9,9	1,00	Nula

45

### Ejemplo 10. Composiciones de chapado a base de estaño por inmersión

Los cupones de cobre se prepararon y se sometieron a chapado a base de estaño por inmersión durante nueve minutos en cada una de las tres composiciones de chapado a base de estaño por inmersión designadas 77A, 77B y 77C que se prepararon variando la concentración del ion plata y añadiendo un polímero de polivinilpirrolidona. Antes del chapado a base de estaño por inmersión, los cupones de cobre se sumergieron previamente en una composición que comprendía ácido sulfúrico (concentración del 2 %) a una temperatura de 24 °C. Las composiciones de chapado a base de estaño por inmersión se mantuvieron a una temperatura de aproximadamente 70 °C durante el chapado a base de estaño por inmersión. Cada una de las composiciones de chapado a base de estaño por inmersión contenía los siguientes componentes en las concentraciones mostradas:

55

Sulfato de estaño (10,6 g/l, que proporciona aproximadamente 5,9 g/l de iones  $\text{Sn}^{2+}$ )

Ácido sulfúrico (concentrado, 98 %, 40 ml/l)  
 Hipofosfito de sodio (80 g/l)  
 Tiourea (90 g/l)  
 Polivinil pirrolidona (PVP K30, 40 g/l)

5 Las composiciones de chapado a base de estaño por inmersión contenían sulfato de plata en una concentración suficiente para producir iones de plata en las concentraciones que se muestran en la siguiente tabla. La Tabla 8 también muestra el contenido de plata de los depósitos de estaño-plata, el espesor de la capa de estaño-plata y la densidad de los bigotes después de 3000 horas de almacenamiento a temperatura ambiente y el entorno. Cada  
 10 depósito exhibió alta resistencia al pelado del sustrato.

**Tabla 8. Efecto de la concentración de plata en la densidad de los bigotes**

Comp.	PVP K60, 30 % de solución, g/l	[Ag <sup>+</sup> ] en ppm	Contenido de plata en aleación, % en peso	Espesor (micrómetros)	Densidad de los bigotes
77A	0	0	0	1,01	Baja
77B	40	0	0	1,43	Baja
77C	40	7,9	1,6	1,43	Baja

### Ejemplo 11. Chapado a base de estaño por inmersión

15 Los cupones de cobre que se recubrieron con capas de recubrimiento de estaño utilizando las composiciones de los Ejemplos 8, 9 y 10 se sometieron a 3000 horas de envejecimiento a temperatura ambiente y el entorno. Las Figuras 6A (200 aumentos) y 6B (1000 aumentos) muestran una capa de recubrimiento a base de estaño depositada de la Composición 69B que tenía una alta densidad de los bigotes (> 45 bigotes/mm<sup>2</sup>). Las Figuras 7A (200 aumentos) y 7B (1000 aumentos) muestran una capa de recubrimiento a base de estaño depositada de la Composición 69B que tenía una densidad media de bigotes (10-45 bigotes/mm<sup>2</sup>). Las Figuras 8A (200 aumentos) y 8B (1000 aumentos) muestran una capa de recubrimiento a base de estaño depositada de la Composición 77C que tenía una baja densidad de los bigotes (1-10 bigotes/mm<sup>2</sup>). Las Figuras 9A (200 aumentos) y 9B (1000 aumentos) muestran una  
 20 capa de recubrimiento a base de estaño depositada de la Composición 69C que estaba libre de bigotes (0/mm<sup>2</sup>).

### Ejemplo 12. Chapado a base de estaño por inmersión y composiciones

25 Los cupones de cobre se prepararon y se sometieron a chapado a base de estaño por inmersión durante nueve minutos en cada una de las dos composiciones de chapado a base de estaño por inmersión designadas 80B y 80C. Antes del chapado a base de estaño por inmersión, los cupones de cobre se sumergieron previamente en una composición que comprendía ácido sulfúrico (concentración del 2 %) a una temperatura de 24 °C. Las composiciones de chapado a base de estaño por inmersión se mantuvieron a una temperatura de aproximadamente 70 °C durante el chapado a base de estaño por inmersión. Las composiciones de chapado a base de estaño por inmersión contenían los siguientes componentes en las concentraciones mostradas:

35 Sulfato de estaño (10,0 g/l, que proporciona aproximadamente 5,5 g/l de iones Sn<sup>2+</sup>)  
 Sulfato de plata (16 ppm de iones Ag<sup>+</sup>)  
 Ácido sulfúrico (concentrado, 98 %, 40 ml/l)  
 Hipofosfito de sodio (80 g/l)  
 40 Tiourea (90 g/l)  
 Polivinil pirrolidona (PVP K30, 13 g/l)

### Ejemplo 13. Resistencia de los bigotes al ciclo térmico

45 Las composiciones de chapado a base de estaño por inmersión del Ejemplo 12 se usaron para depositar capas de recubrimiento a base de estaño hasta un espesor aproximado de 1,10 micrómetros en cupones de cobre. Los cupones de cobre recubiertos de estaño se sometieron a 3000 ciclos térmicos como se ha descrito anteriormente y a continuación a dos reflujos sin plomo, como también se ha descrito anteriormente. Las Figuras 10A y 10B son microfotografías SEM a 1000 aumentos, que muestran la ausencia de bigotes de estaño después de 3000 ciclos  
 50 térmicos y un reflujo sin plomo (Fig. 10 A) y dos reflujos sin plomo (Fig. 10B). Aparte de algunos pequeños nódulos que son característicos del estaño por inmersión, no se encuentran bigotes.

En vista de los resultados empíricos de los ejemplos anteriores, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 55 (1) Se requieren tanto la densidad de los bigotes como la longitud máxima de los bigotes para describir la propensión a los bigotes.  
 (2) Las capas de recubrimiento a base de estaño por inmersión depositadas de acuerdo con el método de la presente invención están libres de bigotes después de 3000 horas de envejecimiento en condiciones ambientales y 3000 ciclos térmicos. En un aspecto, la concentración de iones de plata influyó en el comportamiento del crecimiento del bigote después del envejecimiento, como se muestra en la Fig. 11.  
 60 (3) El espesor de las capas de recubrimiento a base de estaño por inmersión depositadas de acuerdo con el método de la presente invención depende de la rugosidad de la superficie de cobre. A medida que aumenta la

rugosidad, aumenta el tamaño del cristal de estaño y el espesor de los recubrimientos de estaño.

(4) Los recubrimientos de estaño por inmersión depositados según el método de la presente invención son capaces de mantener una capacidad de soldadura robusta después del acondicionamiento a través de quince ciclos de reflujo sin plomo.

5 Cuando se introducen elementos de la presente invención o las realizaciones preferidas de la misma, los artículos "un", "una", "el/la" y "dicho/a" pretenden significar que hay uno o más de los elementos. Los términos "que comprende", "que incluye" y "que tiene" tienen la intención de ser inclusivos y significan que puede haber elementos  
10 adicionales distintos a los elementos enumerados.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para depositar una capa de recubrimiento a base de estaño resistente a los bigotes sobre una superficie de un sustrato de cobre, comprendiendo el método:
- 5 poner en contacto la superficie del sustrato de cobre con una composición de chapado a base de estaño por inmersión que comprende:
- 10 una fuente de iones  $\text{Sn}^{2+}$  suficiente para proporcionar una concentración de iones  $\text{Sn}^{2+}$  de entre 5 g/l y 20 g/l; una fuente de iones  $\text{Ag}^+$  suficiente para proporcionar una concentración de iones  $\text{Ag}^+$  de entre 10 ppm y 24 ppm;
- 15 una fuente de agente complejante a base de azufre para iones de estaño e iones de cobre suficiente para proporcionar una concentración de agente complejante a base de azufre de entre 60 g/l y 120 g/l, siendo dicho agente complejante a base de azufre capaz de revertir los potenciales relativos de CEM del cobre y el estaño;
- una fuente de ion hipofosfito suficiente para proporcionar una concentración de ion hipofosfito de entre 30 g/l y 100 g/l;
- 20 además de la fuente de hipofosfito, una fuente de antioxidante suficiente para proporcionar una concentración de antioxidante de entre 30 g/l y 110 g/l;
- una fuente de pirrolidona suficiente para proporcionar una concentración de pirrolidona de al menos 12 g/l; y un ácido en una concentración suficiente para disminuir el pH de la composición entre 0 y 5,
- en donde el recubrimiento a base de estaño comprende al menos el 80 % en peso de Sn.
- 25 2. El método de la reivindicación 1, en el que la fuente de iones  $\text{Ag}^+$  es suficiente para proporcionar una concentración de iones  $\text{Ag}^+$  de entre 12 ppm y 24 ppm.
3. El método de la reivindicación 1, en el que la fuente de iones  $\text{Ag}^+$  es suficiente para proporcionar una concentración de iones  $\text{Ag}^+$  de entre 12 ppm y 20 ppm.
- 30 4. El método de la reivindicación 1, en el que la fuente de iones  $\text{Ag}^+$  es suficiente para proporcionar una concentración de iones  $\text{Ag}^+$  de entre 10 ppm y 16 ppm.
5. El método de la reivindicación 1, en el que la fuente de iones  $\text{Sn}^{2+}$  es suficiente para proporcionar una concentración de iones  $\text{Sn}^{2+}$  de entre 6 g/l y 12 g/l.
- 35 6. El método de la reivindicación 1, en el que la fuente de iones  $\text{Sn}^{2+}$  es suficiente para proporcionar una concentración de iones  $\text{Sn}^{2+}$  de entre 6 g/l y 10 g/l.
- 40 7. El método de la reivindicación 1, en el que la fuente de pirrolidona comprende polivinilpirrolidona.
8. El método de la reivindicación 1, en el que la fuente de pirrolidona comprende polivinilpirrolidona y 1-metil-2-pirrolidona.
- 45 9. El método de la reivindicación 1, en el que el antioxidante es suficiente para proporcionar una concentración de entre 40 g/l y 80 g/l.
10. El método de la reivindicación 1, en el que se añade agente complejante a base de azufre a la composición de chapado a base de estaño por inmersión a una velocidad de entre 3 g/l y 9 g/l de agente complejante por 1 g de ion cobre depositado por litro.
- 50 11. El método de la reivindicación 1, en el que dicha capa de recubrimiento a base de estaño tiene un espesor de entre 0,5 micrómetros y 1,5 micrómetros.
- 55 12. El método de la reivindicación 1, en el que dicha capa de recubrimiento a base de estaño tiene un espesor de entre 0,7 micrómetros y 1,2 micrómetros.
13. El método de la reivindicación 1, en el que dicha capa de recubrimiento a base de estaño tiene un espesor de entre 0,7 micrómetros y 1,0 micrómetros.
- 60

FIG. 1

Densidad de los bigotes

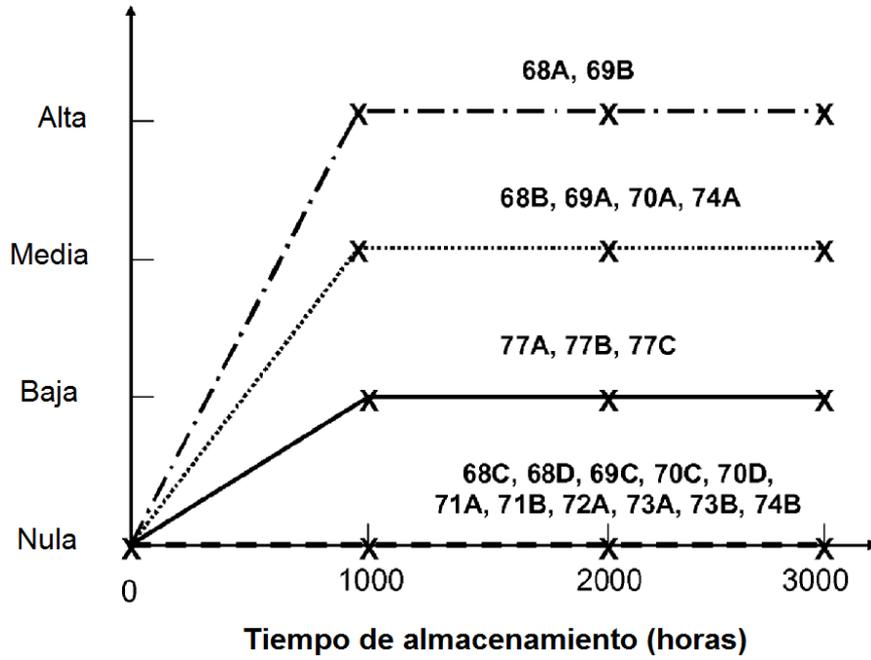


FIG. 2A

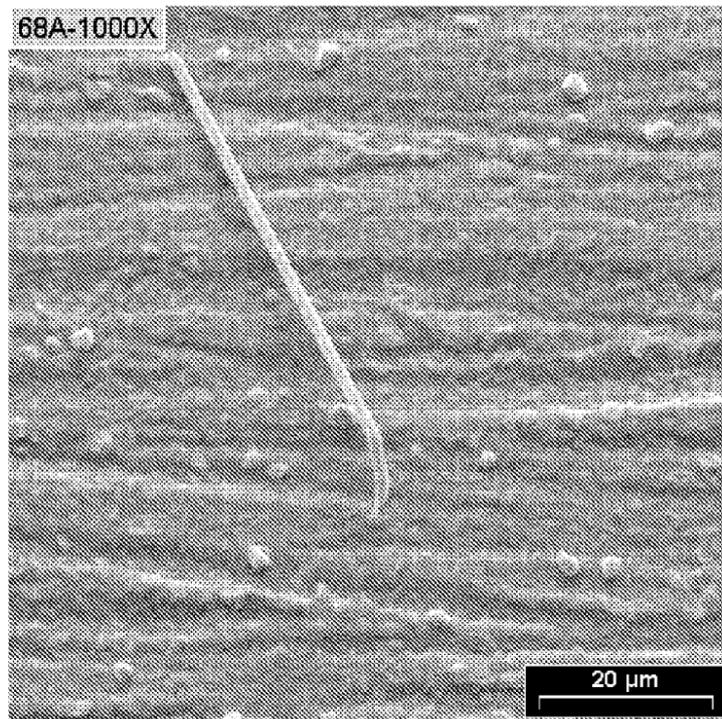


FIG. 2B

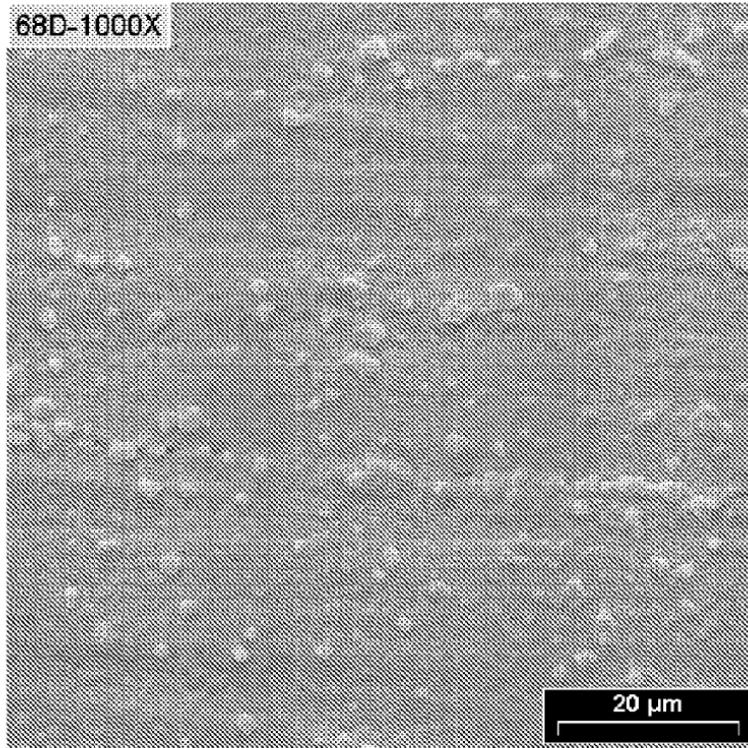


FIG. 3A

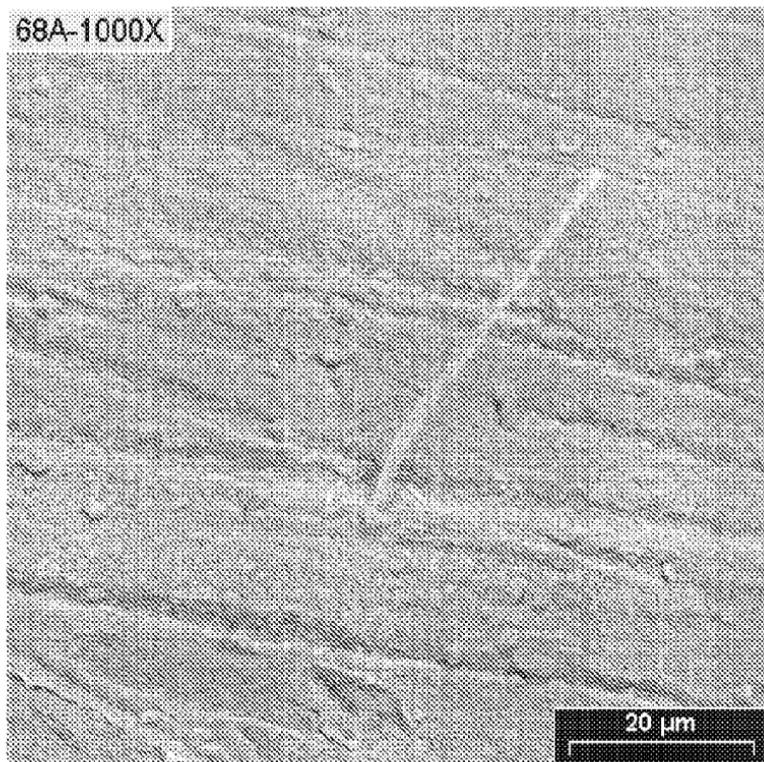


FIG. 3B

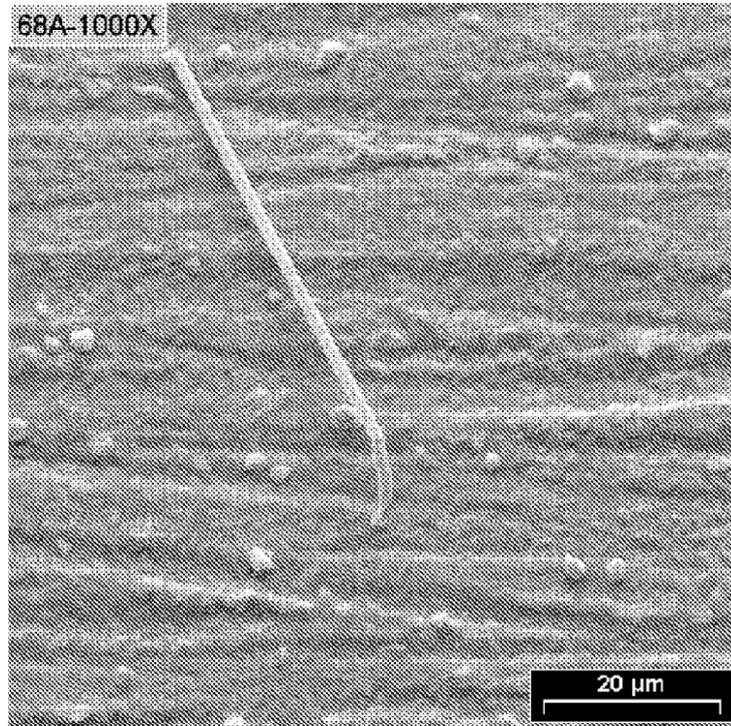


FIG. 3C

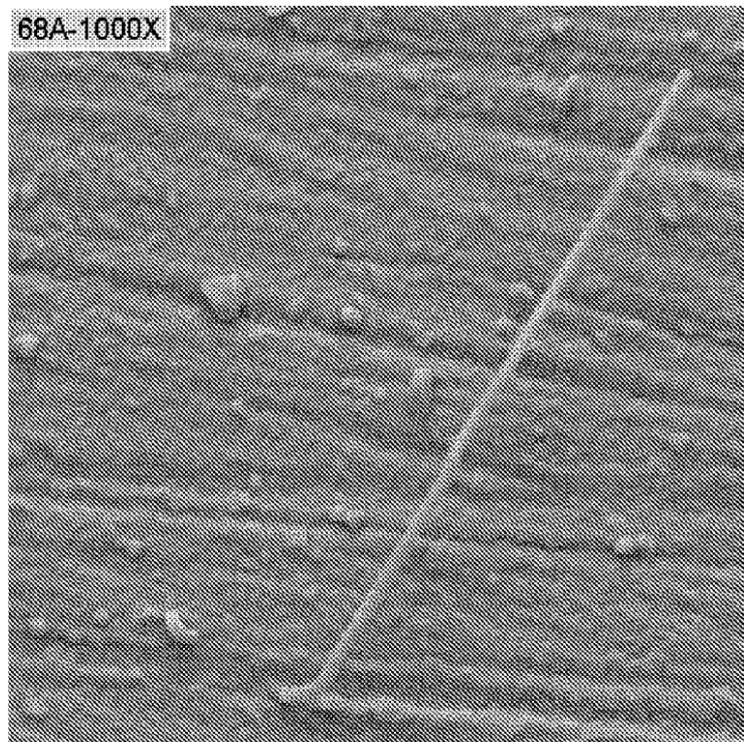


FIG. 4

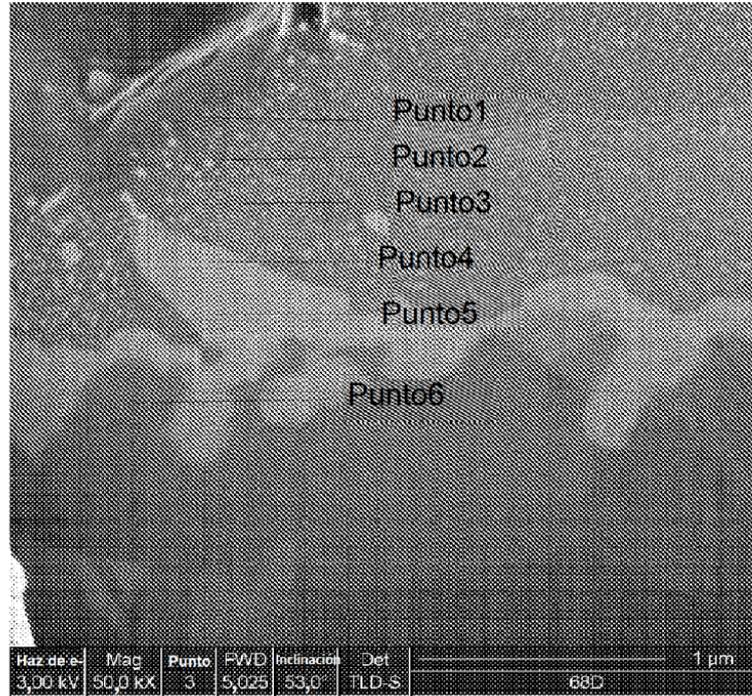


FIG. 5

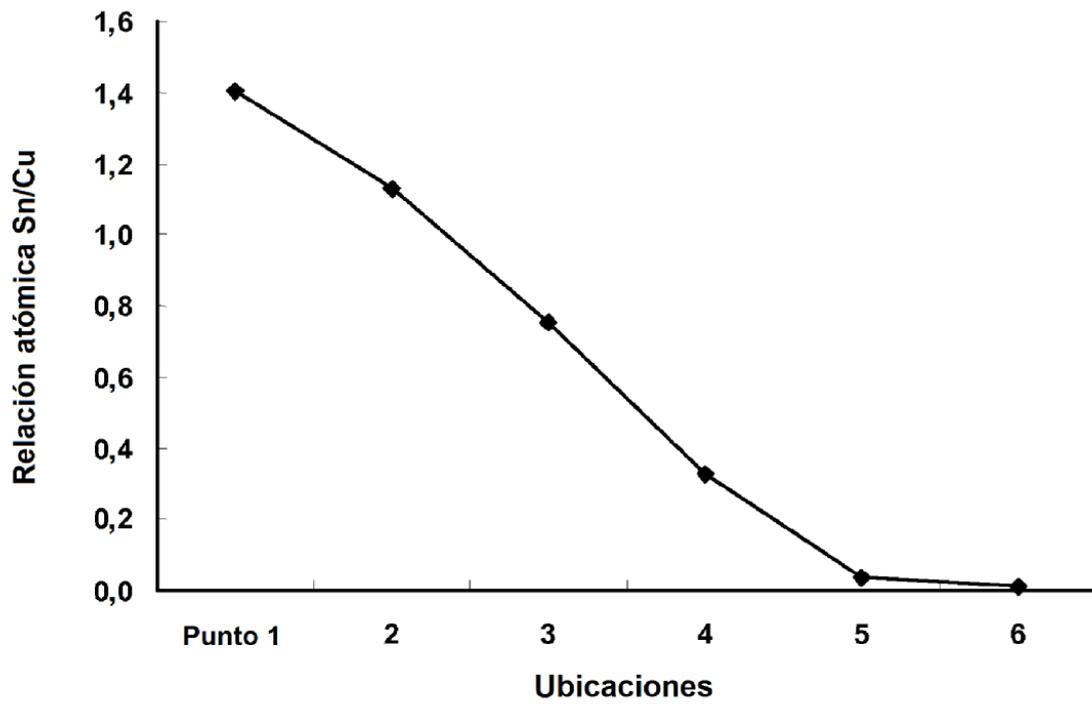


FIG. 6A

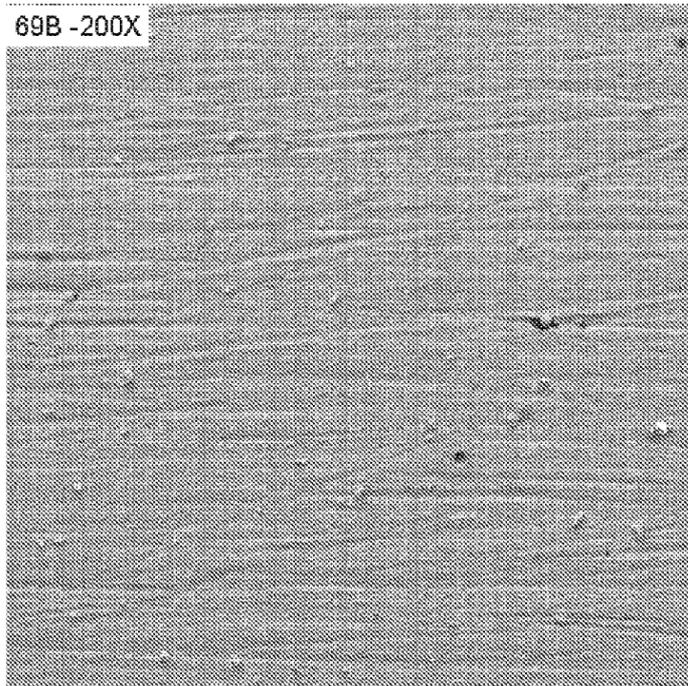


FIG. 6B

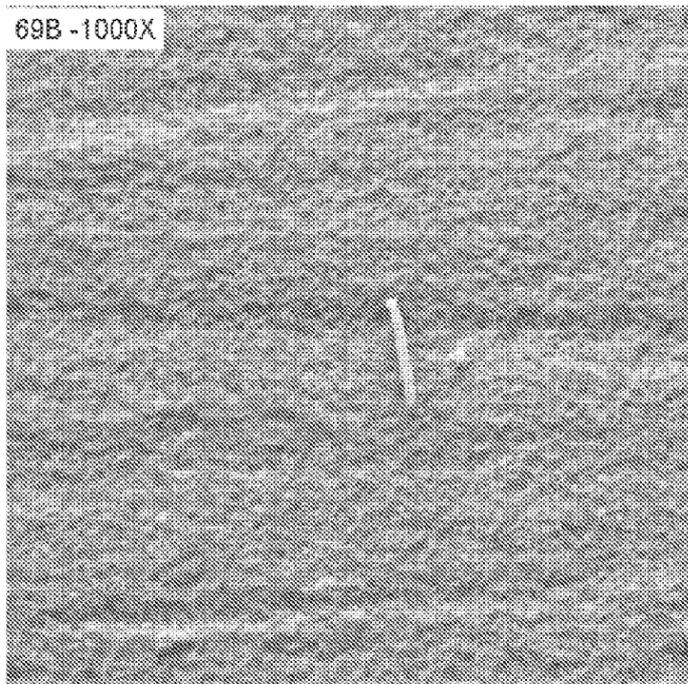


FIG. 7A

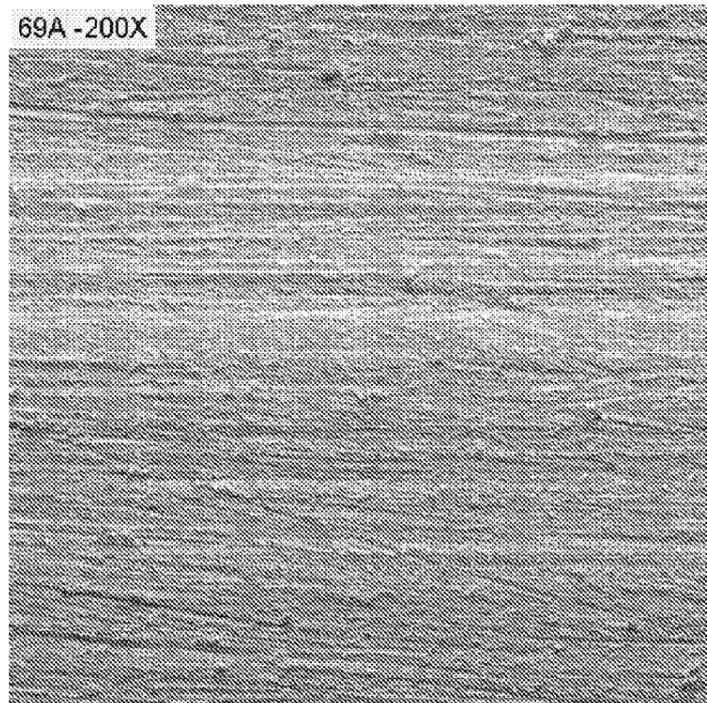


FIG. 7B

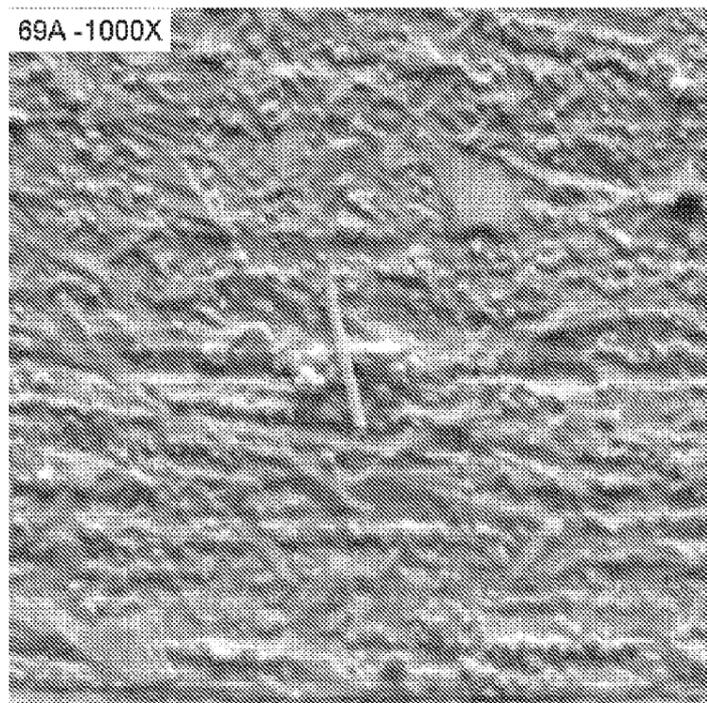


FIG. 8A

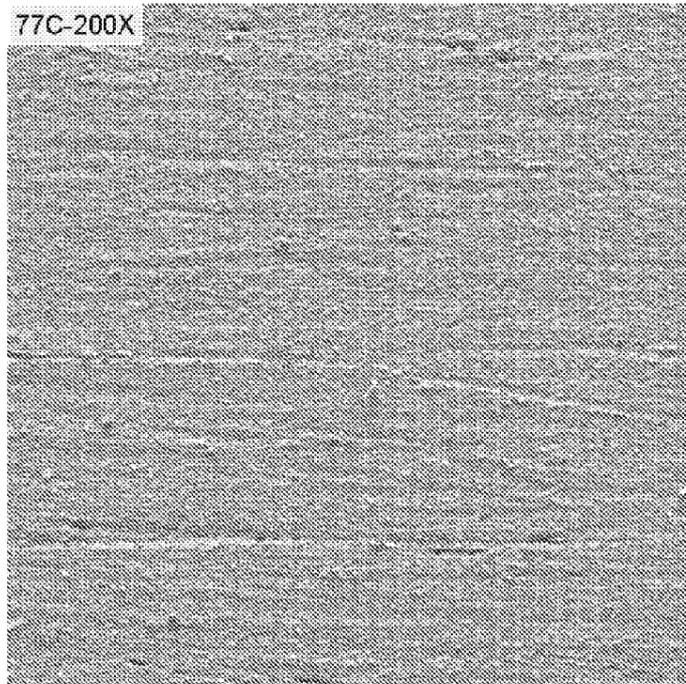


FIG. 8B

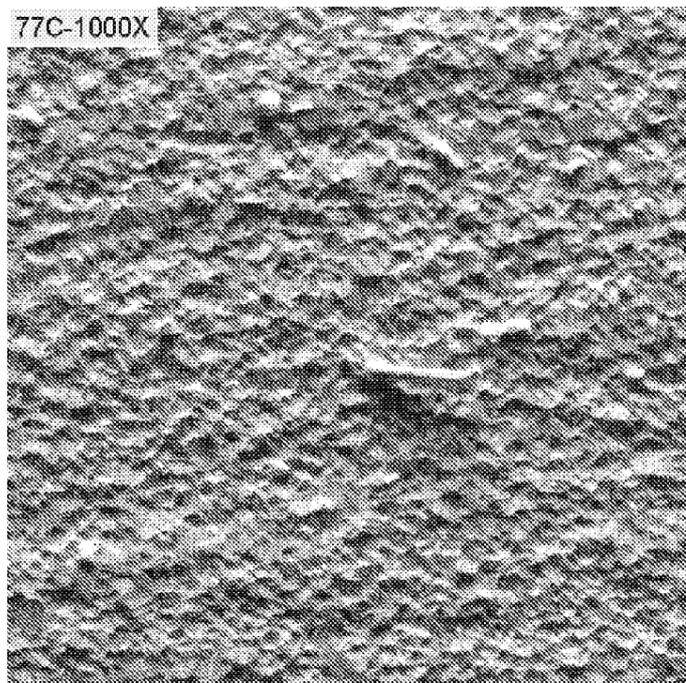


FIG. 9A

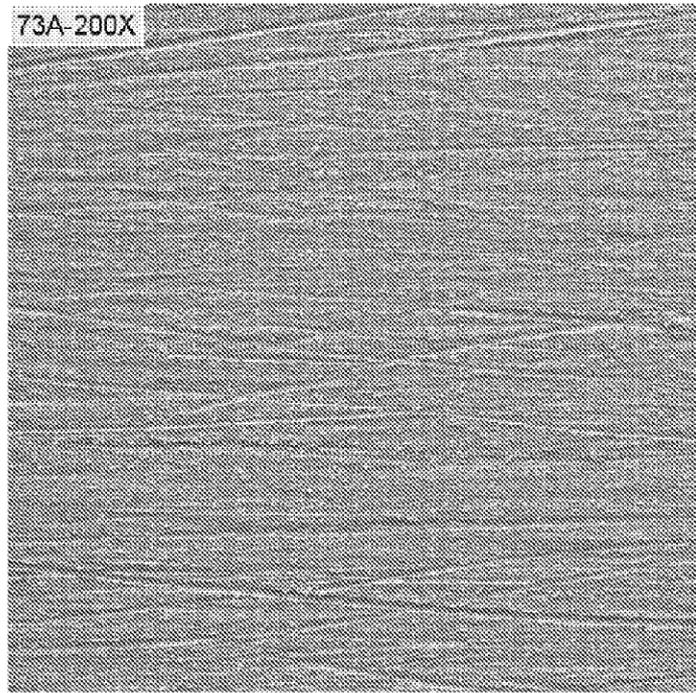


FIG. 9B

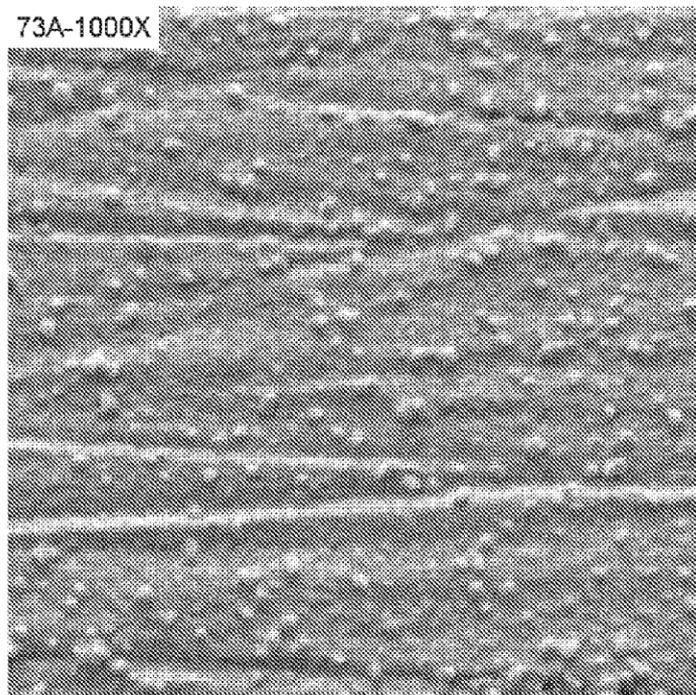


FIG. 10A

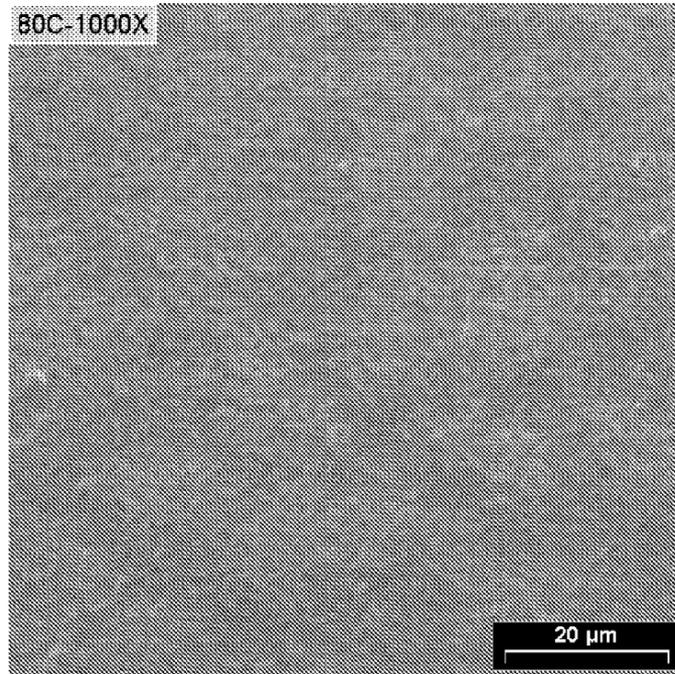


FIG. 10B

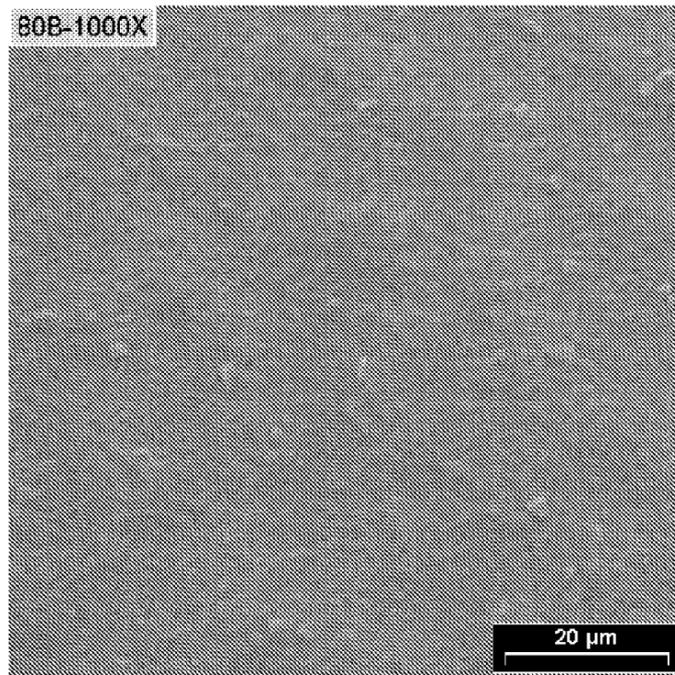


FIG. 11

Densidad de los bigotes

