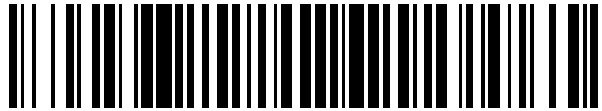


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 486**

51 Int. Cl.:

H01L 21/44 (2006.01)

B05D 1/36 (2006.01)

C25D 15/02 (2006.01)

C25D 3/30 (2006.01)

H01R 13/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2008 PCT/US2008/086203**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2009 WO09076424**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2008 E 08859755 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 2231903**

54 Título: **Método para aplicar revestimientos compuestos para la reducción de microfilamentos**

30 Prioridad:

11.12.2007 US 953936

20.10.2008 US 254207

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.07.2019

73 Titular/es:

MACDERMID ENTHONE INC. (100.0%)

**245 Freight Street
Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

ABYS, JOSEPH, A.;

LI, JINGYE;

KUDRAK, EDWARD, J. y

XU, CHEN

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 719 486 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

Método para aplicar revestimientos compuestos para la reducción de microfilamentos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a métodos de deposición de revestimientos de material compuesto que comprenden estaño y partículas no metálicas, caracterizándose los revestimientos de material compuesto por un aumento de la resistencia al desgaste, la resistencia a la corrosión, y una mejora de la resistencia a la formación de microfilamentos de estaño.

Antecedentes de la invención

Durante gran parte de su historia, la industria de la electrónica ha contado con las soldaduras de estaño-plomo para realizar conexiones en componentes electrónicos. Bajo presiones medioambientales, competitivas y de mercado, la industria se está trasladando a soldaduras alternativas que no contienen plomo. El estaño puro es una soldadura alternativa preferente debido a la simplicidad de un sistema de un único metal, a sus propiedades físicas favorables, y a su historia probada como componente fiable de soldaduras populares usadas en la industria en el pasado y el presente. El crecimiento de microfilamentos de estaño es un problema bien conocido pero mal comprendido asociado a los revestimientos de estaño puro. Los microfilamentos de estaño pueden crecer entre unos pocos micrómetros y unos pocos milímetros de longitud, lo que es problemático debido a que los microfilamentos pueden conectar eléctricamente múltiples elementos dando como resultado cortocircuitos. El problema es particularmente acusado en componentes de entrada/salida de alta precisión con elementos estrechamente configurados, tales como marcos y conectores de plomo.

Los conectores eléctricos son elementos importantes de los componentes eléctricos usados en diversas aplicaciones, tales como ordenadores y otros productos electrónicos de consumo. Los conectores proporcionan la ruta mediante la que fluye la corriente eléctrica entre distintos componentes. Los conectores deberían ser conductores, resistentes a la corrosión, resistentes al desgaste y, para ciertas aplicaciones, soldables. Se han usado el cobre y sus aleaciones como material base de conector debido a su conductividad. Se han aplicado revestimientos delgados de estaño a las superficies de los conectores para ayudar a la resistencia a la corrosión y la soldabilidad. Los microfilamentos de estaño en el revestimiento de estaño presentan el problema de cortocircuitos entre contactos eléctricos. El documento de Patente US 5 853 557 A desvela un método que comprende la electrodeposición de una capa superficial sobre al menos aproximadamente una parte de los componentes. Dicha capa superficial comprende estaño, plomo, plata o una aleación de los mismos y partículas poliméricas depositadas conjuntamente que tienen un diámetro de aproximadamente 0,1 a 0,45 μm dispersas en la misma. El compuesto polimérico puede ser partículas de fluorocarbono. El baño de metalización puede contener un tensioactivo no iónico.

Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de componentes eléctricos con un revestimiento que imparta resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, y una propensión reducida de crecimiento de microfilamentos.

Sumario de la invención

Entre los diversos aspectos de la presente invención se pueden indicar métodos y composiciones para la deposición de revestimientos de material compuesto que comprenden estaño y partículas no metálicas sobre sustratos tales como componentes eléctricos. Los revestimientos de material compuesto depositado se caracterizan por un aumento de la resistencia a la corrosión, una disminución del coeficiente de rozamiento, y un aumento de la resistencia al crecimiento de microfilamentos de estaño.

Por lo tanto, la invención se refiere a un método para aplicar un revestimiento de material compuesto sobre una superficie metálica de un componente eléctrico, comprendiendo el método: poner en contacto la superficie metálica con una composición de metalización electrolítica que comprende (a) una fuente de iones de estaño, y (b) una dispersión premezclada de partículas de fluoropolímero que tienen un tamaño media aritmética de partícula entre 10 y 500 nanómetros, y una distribución de tamaño de partícula en la que al menos un 30 % en volumen de las partículas tiene un tamaño de partícula de menos de 100 nm, en el que las partículas de fluoropolímero tienen un revestimiento de premezcla de moléculas de tensioactivo sobre las mismas; en el que la dispersión de premezcla comprende dichas partículas de fluoropolímero, un tensioactivo no iónico, y un tensioactivo catiónico, y aplicar una fuente externa de electrones a la composición de revestimiento electrolítica para depositar electrolíticamente de ese modo el revestimiento de material compuesto sobre la superficie metálica, en el que el revestimiento de material compuesto comprende estaño y partículas de fluoropolímero.

Además, se describe una composición de metalización electrolítica para metalizar un revestimiento compuesto resistente al desgaste sobre una superficie metálica de un componente eléctrico. La composición comprende una fuente de iones de estaño y partículas no metálicas que tienen un revestimiento de tensioactivo.

65

Otros objetivos y elementos de la invención se indicarán, en parte, en lo sucesivo en el presente documento y, en parte, serán evidentes.

Breve descripción de las figuras

- 5 La Figura 1 es una representación de un conector de paquete de circuito y una representación de ese conector con un contacto compatible de acoplamiento.
- 10 La Figura 2 es una imagen de SEM de un revestimiento compuesto basado en estaño que comprende partículas de fluoropolímero depositadas de acuerdo con el método del Ejemplo 4. El baño de metalización electrofítico comprendió 20 ml de dispersión de PTFE.
- 15 La Figura 3 es una imagen de SEM de un revestimiento compuesto basado en estaño que comprende partículas de fluoropolímero depositadas de acuerdo con el método del Ejemplo 4. El baño de metalización electrofítico comprendió 40 ml de dispersión de PTFE.
- 20 Las Figuras 4A, 4B, y 4C son imágenes de SEM de un revestimiento de estaño puro brillante depositado de acuerdo con el método del Ejemplo 4.
- 25 Las Figuras 5A y 5B son espectros de EDS de un depósito de estaño puro adquirido de acuerdo con el método del Ejemplo 5.
- 30 Las Figuras 6A y 6B son espectros de EDS de un revestimiento compuesto basado en estaño adquirido de acuerdo con el método del Ejemplo 5. El baño de metalización electrofítico comprendió 20 ml de dispersión de PTFE.
- 35 Las Figuras 7A y 7B son espectros de EDS de un revestimiento compuesto basado en estaño adquirido de acuerdo con el método del Ejemplo 5. El baño de metalización electrofítico comprendió 40 ml de dispersión de PTFE.
- 40 Las Figuras 8A y 8B son gráficos contruidos a partir de datos del coeficiente de rozamiento para una capa de estaño puro (8A) y un revestimiento compuesto de la invención (8B).
- 45 Las Figuras 9A a 9C son gráficos contruidos a partir de datos del coeficiente de rozamiento para una capa de estaño puro (9A) y revestimientos compuestos de la invención (9B y 9C).
- 50 Las Figuras 10A a 10C son gráficos contruidos a partir de datos del coeficiente de rozamiento para una capa de estaño puro (10A) y revestimientos compuestos de la invención (10B y 10C).
- 55 Las Figuras 11A a 11C son imágenes de SEM de depósitos de estaño envejecidos.
- 60 Las Figuras 12A y 12B son imágenes de SEM de un depósito de estaño puro envejecido.
- 65 Las Figuras 13A y 13B son imágenes de SEM de un revestimiento compuesto envejecido de la invención.
- Las Figuras 14A y 14B son imágenes de SEM de un revestimiento compuesto envejecido de la invención.
- La Figura 15 es una representación del mecanismo de tensión compresiva que hace que se formen los microfilamentos de estaño en los revestimientos de estaño sobre metales base.
- La Figura 16 es una representación del mecanismo mediante el que las partículas de fluoropolímero alivian la tensión compresiva e inhiben la formación de microfilamentos de estaño.
- La Figura 17 es un gráfico de mediciones de tracción para capas de estaño puro envejecidas y revestimientos compuestos envejecidos de la invención.
- Las Figuras 18A y 18B son fotografías de composiciones de metalización electrofítica.
- Las Figuras 19A y 19B son imágenes de SEM de un revestimiento compuesto basado en estaño que comprende partículas de fluoropolímero depositadas de acuerdo con el método del Ejemplo 14.
- La Figura 20 es un gráfico que muestra que los contenidos de flúor en los revestimientos compuestos depositados a partir de composiciones de revestimiento electrofíticas aumentan de forma relativamente lineal con la concentración de dispersión de flúor en las composiciones de metalización electrofítica. Los datos se obtuvieron de acuerdo con el método del Ejemplo 16.
- La Figura 21 es un gráfico que muestra que los ángulos de humectación de los revestimientos compuestos depositados a partir de composiciones de metalización electrofítica aumentan con la concentración de dispersión de flúor en las composiciones de metalización electrofítica. Los datos se obtuvieron de acuerdo con el método del Ejemplo 16.
- La Figura 22 es una fotografía óptica de dos tiras metálicas pulidas de cobre que tienen revestimientos compuestos sobre las mismas después de 1x reflujo exento de plomo. Las tiras metálicas pulidas se revistieron y se sometieron a reflujo de acuerdo con el método del Ejemplo 17.
- Las Figuras 23A, 23B, y 23C (5000x aumentos) son imágenes de SEM de una tira metálica pulida de cobre que tiene un revestimiento compuesto sobre la misma después de 1x reflujo exento de plomo. La tira metálica pulida se revistió y se sometió a reflujo de acuerdo con el método del Ejemplo 17.
- La Figura 24 es una fotografía de una tira metálica pulida de cobre que tiene un revestimiento compuesto sobre la misma que se sometió a humectación con soldadura. El revestimiento compuesto se depositó sobre el revestimiento de cobre a partir de una composición de metalización electrofítica reciente.
- La Figura 25 es una fotografía de una tira metálica pulida de cobre que tiene un revestimiento compuesto sobre la misma que se sometió a humectación con soldadura. El revestimiento compuesto se depositó sobre el revestimiento de cobre a partir de una composición de metalización electrofítica reabastecida después de 1 renovación del baño.
- La Figura 26 es una fotografía de una tira metálica pulida de cobre que tiene un revestimiento compuesto sobre la misma que se sometió a humectación con soldadura. El revestimiento compuesto se depositó sobre el revestimiento de cobre a partir de una composición de metalización electrofítica reabastecida después de 2

renovaciones del baño.

Descripción detallada de la realización o realizaciones de la invención

5 De acuerdo con la presente invención, se forma un revestimiento compuesto que comprende estaño que tiene una tendencia reducida a la formación de microfilamentos, un aumento de resistencia al desgaste, un aumento de la resistencia a la corrosión, y una reducción del coeficiente de rozamiento, sobre una superficie metálica de un componente electrónico. El método de deposición del revestimiento compuesto consigue estas ventajas mediante la incorporación de partículas no metálicas al revestimiento compuesto.

10 Las partículas no metálicas que se incorporan al revestimiento compuesto de la presente invención comprenden partículas de fluoropolímero. Inesperadamente, los revestimientos compuestos que comprenden estaño y partículas de fluoropolímero, exhiben una formación básicamente reducida de microfilamentos de estaño después de envejecer. Sin el deseo de quedar unidos a ninguna teoría particular, se piensa que las partículas de fluoropolímero, tales como Teflon®, son un material blando en el revestimiento de estaño que sirve como amortiguador de tensión para aliviar la tensión compresiva en el revestimiento de estaño y reducir de ese modo la aparición de microfilamentos de estaño. Además, las partículas de fluoropolímero, por ejemplo, partículas que comprenden Teflon®, funcionan como lubricantes sólidos en el revestimiento de la invención, que es importante en la reducción del coeficiente de rozamiento del revestimiento compuesto. Las partículas, debido a su hidrofobicidad, aumentan el ángulo de contacto interfacial de la interfase revestimiento compuesto/aire/agua. El ángulo de contacto es una medida cuantitativa fiable de la hidrofobicidad y, de ese modo, mide la capacidad del revestimiento compuesto para repeler el agua. Los revestimientos compuestos de la presente invención exhiben altos ángulos de contacto y de ese modo son hidrófobos. La naturaleza hidrófoba de los revestimientos compuestos contribuye a su resistencia a la corrosión mejorada.

25 Un dispositivo electrónico se puede formar por combinación de varios componentes electrónicos. Por ejemplo, un componente tal es un conector electrónico como se muestra en la Figura 1, en la que la punta 2 de inserción comprende una base 4 de cobre que tiene sobre la misma una capa 10 de níquel, una capa 8 de plata/paladio, y un extremo 6 de oro. El contacto 12 se puede emparejar con una clavija 14 de paladio revestida de oro. Por lo general, el metal base del conector puede ser cobre o una aleación de cobre tal como latón o bronce. Convencionalmente, se pueden aplicar revestimientos de estaño o aleación de estaño a la superficie del material base para mejorar la resistencia al desgaste del conector. De acuerdo con la presente invención, el método de deposición de estaño o aleación de estaño incorpora además una partícula no metálica, depositándose de ese modo un revestimiento compuesto que comprende estaño y partículas no metálicas. De forma ventajosa, el rasgo del metal se caracteriza por una mejora a la resistencia a la formación de microfilamentos después de la aplicación del revestimiento compuesto de la presente invención. Además, el revestimiento compuesto de la presente invención se aplica para mejorar además la resistencia al desgaste, la resistencia a la corrosión, y reducir el coeficiente de rozamiento reduciendo de ese modo las fuerzas de inserción. La reducción de las fuerzas de inserción es importante en lo que respecta a los conectores eléctricos con el fin de reducir el daño mecánico y el desgaste general que puede resultar de insertarse y reinsertarse en un zócalo.

45 Se ha descubierto que los revestimientos compuestos que comprenden, en una realización, estaño y, por ejemplo, fluoropolímeros formados por nanopartículas, se pueden depositar de una forma que produzca revestimientos lisos, brillantes, y satinados. Además, los revestimientos compuestos son resistentes a la formación de microfilamentos de estaño, así como se caracterizan por un aumento de la resistencia al desgaste y de la resistencia a la corrosión. En otra realización, los revestimientos compuestos pueden comprender partículas de mayor tamaño, en los que dichos revestimientos compuestos se caracterizan por un aspecto mate, debido al efecto de dispersión de la luz de las partículas grandes. En algunas otras realizaciones, los revestimientos compuestos comprenden partículas de mayor tamaño dado que tales partículas pueden ser útiles en la reducción de la propensión a microfilamentos incluso aunque puedan tener características de aspecto no deseadas. Por otra parte, los revestimientos compuestos que comprenden estaño y nanopartículas son particularmente adecuados para aplicaciones que requieren superficie/interfase satinada, mientras que también proporciona las ventajas de resistencia al desgaste, resistencia a los microfilamentos de estaño, etc. El revestimiento compuesto puede comprender además otro metal depositado conjuntamente con el estaño y las partículas no metálicas. Algunos metales a modo de ejemplo incluyen bismuto, cobre, cinc, plata, plomo, y las combinaciones de los mismos.

60 Los fluoropolímeros particulares adecuados para las composiciones de metalización de la presente invención comprenden politetrafluoroetileno (PTFE, comercializado, por ejemplo, con el nombre comercial Teflon®), copolímero de etileno-propileno fluorado (FEP), resina de perfluoroalcoxi (PFE, un copolímero de tetrafluoroetileno y perfluorovinil éteres), copolímero de etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), policloro-trifluoroetileno (PCTFE), copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno (ECTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF), y fluoruro de polivinilo (PVF), siendo preferente el politetrafluoroetileno en el presente documento. Preferentemente, las partículas de fluoropolímero son partículas de PTFE.

65 En una realización, las partículas de fluoropolímero que se añaden a las composiciones de metalización de la presente invención son nanopartículas. Es decir, las partículas tienen un tamaño medio de partícula básicamente

menor que la longitud de onda de la luz visible, es decir, menos de 380 (0,38 μm) a 700 nm (0,7 μm). En una realización, el tamaño medio de partícula de las partículas de fluoropolímero es preferentemente básicamente menor que la longitud de onda de la luz visible. Por lo tanto, el diámetro medio de partícula está entre 10 nm y 500 nm, más preferentemente entre 10 nm y 200 nm, y en una realización entre 40 nm y 120 nm. Algunas partículas de fluoropolímero a modo de ejemplo pueden tener tamaños medios de partícula de 50 nm a 110 nm o de 50 nm a 100 nm, tal como entre 90 nm y 110 nm, o entre 50 nm y 80 nm.

Los tamaños medios de partícula indicados anteriormente se refieren a la media aritmética del diámetro de las partículas en una población de partículas de fluoropolímero. Una población de partículas contiene una amplia variación de diámetros. Por lo tanto, los tamaños de partícula se pueden describir además en términos de la distribución del tamaño de partícula, es decir, un porcentaje de volumen mínimo de las partículas que tienen un diámetro por debajo de cierto límite.

Al menos un 30 % en volumen de las partículas tiene un tamaño de partícula de menos de 100 nm, preferentemente al menos un 40 % en volumen de las partículas tiene un tamaño de partícula de menos de 100 nm, más preferentemente al menos un 50 % en volumen de las partículas tiene un tamaño de partícula de menos de 100 nm, e incluso más preferentemente al menos un 60 % en volumen de las partículas tiene un tamaño de partícula de menos de 100 nm.

Las partículas de fluoropolímero que se emplean en la presente invención tienen una denominada "área superficial específica" que se refiere al área superficial total de un gramo de partículas. A medida que disminuye el tamaño de partícula, el área superficial específica de una masa dada de partículas aumenta. Por lo tanto, como regla general, las partículas más pequeñas proporcionan áreas superficiales específicas mayores, y la actividad relativa de una partícula para conseguir una función particular está en parte en función del área superficial de la partícula del mismo modo que una esponja con una abundancia de área superficial expuesta tiene una absorbancia mejorada en comparación con un objeto con un exterior liso. La presente invención emplea partículas con características de área superficial que facilitan la consecución de la función particular de inhibición de microfilamentos en equilibrio con otros factores diversos. En particular, estas partículas tienen características de área superficial que permiten el uso de una concentración menor de nanopartículas en solución en ciertas realizaciones, lo que promueve estabilidad en solución, y distribución regular de partículas y tamaño uniforme de partícula en el depósito. Aunque se contempla que se podría abordar una mayor concentración de PTFE mediante modificaciones en el proceso de metalización, las características superficiales particulares de esta realización preferente requieren abordar problemas de estabilidad y uniformidad en un grado básicamente inferior. Además, a primera vista parece posible que las mayores concentraciones de PTFE puedan tener efectos perjudiciales en la dureza o ductilidad; y si, a su vez, esto resulta ser cierto, entonces las características de área superficial preferentes ayudan a evitar esto.

En una realización, la invención emplea partículas de fluoropolímero en las que al menos un 50 % en peso, preferentemente al menos un 90 % en peso, de las partículas tiene un área superficial específica de al menos 15 m^2/g (por ejemplo, entre 15 y 35 m^2/g). El área superficial específica de las partículas de fluoropolímero puede ser tan alta como 50 m^2/g , tal como de 15 m^2/g a 35 m^2/g . Las partículas que se emplean en esta realización preferente de la invención, en otro aspecto, tienen una proporción de área superficial con respecto al volumen relativamente alta. Las partículas de tamaño nanométrico tienen un porcentaje relativamente alto de átomos superficiales por número de átomos en una partícula. Por ejemplo, una partícula más pequeña que tiene solo 13 átomos tiene un 92 % de sus átomos en la superficie. Por el contrario, una partícula más grande que tiene 1415 átomos totales solo tiene un 35 % de sus átomos en la superficie. Un alto porcentaje de átomos en la superficie de la partícula se relaciona con una alta energía superficial de la partícula, y tiene un gran impacto en las propiedades y la reactividad. Las nanopartículas que tienen un área superficial específica relativamente alta y altas proporciones de área superficial con respecto al volumen son ventajosas dado que se puede incorporar una proporción relativamente menor de partículas de fluoropolímero al revestimiento compuesto en comparación con las partículas más grandes, lo que requiere que más partículas consigan la misma área superficial, y además conseguir los efectos de aumento de resistencia a microfilamentos de estaño, resistencia al desgaste (aumento de lubricidad y disminución del coeficiente de rozamiento), resistencia a la corrosión, etc. Por otra parte, la mayor actividad superficial previene ciertos desafíos importantes, tales como una dispersión uniforme. Por lo tanto, una cantidad tan pequeña como un 10 % en peso de partículas de fluoropolímero en el revestimiento compuesto consigue los efectos deseados y, en algunas realizaciones, el componente de partículas de fluoropolímero es tan poco como un 5 % en peso, tal como entre un 1 % en peso y un 5 % en peso. Un revestimiento de estaño relativamente más puro puede ser más duro y más dúctil que un revestimiento de estaño que comprende sustancialmente más partículas de fluoropolímero; sin embargo, las características deseadas no se ven comprometidas por incorporar cantidades relativamente pequeñas de nanopartículas en el revestimiento compuesto.

Están disponibles en el mercado partículas de fluoropolímero en una forma que por lo general está dispersa en un disolvente. Una fuente a modo de ejemplo de partículas de fluoropolímero dispersas incluye Teflon® PTFE 30 (disponible en DuPont), que es una dispersión de partículas de PTFE con un orden de longitud de onda de luz visible o inferior. Es decir, PTFE 30 comprende una dispersión de partículas de PTFE en agua con una concentración de un 60 % en peso (60 gramos de partículas por 100 gramos de solución) en la que las partículas tienen una distribución de tamaño de partícula entre 50 y 500 nm, y un tamaño medio de partícula de 220 nm. Otra fuente a modo de

ejemplo de partículas de fluoropolímero dispersas incluye Teflon® TE-5070AN (disponible en DuPont), que es una dispersión de partículas de PTFE en agua con una concentración de un 60 % en peso en la que las partículas tienen un tamaño medio de partícula de 80 nm. Estas partículas están dispersas por lo general en un sistema de disolventes de agua/alcohol. Generalmente, el alcohol es un alcohol soluble en agua, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, y terc-butanol. Por lo general, la proporción de agua con respecto a alcohol (mol:mol) se encuentra entre 10 moles de agua y 20 moles de agua por mol de alcohol, más habitualmente entre 14 moles de agua y 18 moles de agua por mol de alcohol.

Alternativamente, se puede preparar una solución a partir de una fuente de partículas secas de PTFE y a continuación añadirla al baño de metalización electrolítico. Una fuente a modo de ejemplo de partículas secas de PTFE es Teflon® TE-5069AN, que comprende partículas secas de PTFE que tienen un tamaño medio de partícula de 80 nm. Otras fuentes de partículas de PTFE incluyen las que se comercializan con el nombre comercial Solvay Solexis disponibles en Solvay Solexis de Italia, y con el nombre comercial Dyneon disponibles en 3M de St. Paul, Minnesota (U.S.).

Las partículas de fluoropolímero se añaden a la composición de deposición electrolítica con un revestimiento de premezcla, es decir, en forma de una partícula revestida, en la que el revestimiento es un revestimiento de tensioactivo aplicado antes de combinar las partículas con los demás componentes (es decir, iones de estaño, ácido, agua, antioxidantes, etc.) de la composición de deposición electrolítica. Las partículas de fluoropolímero pueden estar revestidas con tensioactivo en una dispersión acuosa mediante agitación ultrasónica y/o corrientes a alta presión. La dispersión que comprende las partículas de fluoropolímero que tienen un revestimiento de tensioactivo sobre las mismas se pueden añadir a continuación a la composición de metalización de estaño electrolítica. El revestimiento de tensioactivo inhibe la aglomeración de las partículas y mejora la solubilidad/dispersabilidad de las partículas de fluoropolímero en solución.

Una clase de tensioactivos comprende un grupo de cabeza hidrófila y una cola hidrófoba. Los grupos de cabeza hidrófila asociados a tensioactivos aniónicos incluyen carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfato, y fosfonato. Los grupos de cabeza hidrófila asociados a tensioactivos catiónicos incluyen amino cuaternario, sulfonio, y fosfonio. Las aminas cuaternarias incluyen amonio cuaternario, piridinio, biperidinio, e imidazolio. Los grupos de cabeza hidrófilos asociados a tensioactivos no iónicos incluyen alcohol y amida. Los grupos de cabeza hidrófilos asociados a tensioactivos zwitteriónicos incluyen betaína. La cola hidrófoba comprende por lo general una cadena de hidrocarburo. La cadena de hidrocarburo comprende por lo general entre seis y 24 átomos de carbono, más habitualmente entre seis y 16 átomos de carbono.

Algunos tensioactivos aniónicos a modo de ejemplo incluyen alquil fosfonatos, alquil éter fosfatos, alquil sulfonatos, alquil éter sulfonatos, éteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, alquil aril sulfonatos, y sulfosuccinatos. Los tensioactivos aniónicos incluyen cualquier éster de sulfato, tales como los que se comercializan con el nombre comercial ULTRAFAX, que incluyen lauril sulfato de sodio, laureth sulfato (2 EO) de sodio, laureth de sodio, laureth sulfato (3 EO) de sodio, lauril sulfato de amonio, laureth sulfato de amonio, TEA-lauril sulfato, TEA-laureth sulfato, MEA-lauril sulfato, MEA-laureth sulfato, lauril sulfato de potasio, laureth sulfato de potasio, decil sulfato de potasio, octil/decil sulfato de potasio, 2-etil-hexil sulfato de sodio, octil sulfato de sodio, nonoxinol-4 sulfato de sodio, nonoxinol-6 sulfato de sodio, cumeno sulfato de sodio, y nonoxinol-6 sulfato de sodio; ésteres de sulfonato tales como α -olefina sulfonato de sodio, xileno sulfonato de amonio, xileno sulfonato de sodio, tolueno sulfonato de sodio, benceno sulfonato de dodecilo, y lignosulfonatos; tensioactivos de sulfosuccinato tales como lauril sulfosuccinato de disodio, laureth sulfosuccinato de disodio; y otros que incluyen cocoil isetionato de sodio, fosfato de laurilo, ácidos alquil fosfónicos/fosfínicos perfluorados (tales como Fluowet PL 80 disponible en Clariant), cualquiera de la serie ULTRAPHOS de ésteres de fosfato, Cyastat® 609 (Metosulfato de N,N-Bis(2-hidroxiethyl)-N-(3'-Dodeciloxi-2'-Hidroxiopropil) Metil Amonio) y Cyastat® LS (Metilsulfato de (3-lauramidopropil) trimetilamonio), disponible en Cytec Industries.

Algunos tensioactivos catiónicos a modo de ejemplo incluyen sales de amonio cuaternario tales como cloruro de dodecil trimetil amonio, sales de bromuro y cloruro de cetil trimetil amonio, sales de bromuro y cloruro de hexadecil trimetil amonio, sales de cloruro y bromuro de alquil dimetil bencil amonio, tales como sales de cloruro de coco dimetil bencil amonio. A este respecto, son particularmente preferentes los tensioactivos tales como Lodyne® S-106A (Tensioactivo Catiónico de Cloruro de Fluoroalquil Amonio al 28-30 %, disponible en Ciba Specialty Chemicals Corporation), Ammonyx® 4002 (Tensioactivo Catiónico de cloruro de Octadecil dimetil bencil amonio, disponible en Stepan Company, Northfield, Illinois), y Dodigen 226 (cloruro de coco dimetil bencil amonio, disponible en Clariant Corporation).

Una clase de tensioactivos no iónicos incluye los que comprenden grupos poliéter basados, por ejemplo, en unidades de repetición de óxido de etileno (EO) y/o unidades de repetición de óxido de propileno (PO). Estos tensioactivos son por lo general no iónicos. Los tensioactivos que tienen una cadena de poliéter pueden comprender entre 1 y 36 unidades de repetición de EO, entre 1 y 36 unidades de repetición de PO, o una combinación de entre 1 y 36 unidades de repetición de EO y unidades de repetición de PO. Más habitualmente, la cadena de poliéter comprende entre 2 y 24 unidades de repetición de EO, entre 2 y 24 unidades de repetición de PO, o una combinación de entre 2 y 24 unidades de repetición de EO y unidades de repetición de PO. Incluso más

habitualmente, la cadena de poliéter comprende entre 6 y 15 unidades de repetición de EO, entre 6 y 15 unidades de repetición de PO, o una combinación de entre 6 y 15 unidades de repetición de EO y unidades de repetición de PO. Estos tensioactivos pueden comprender bloques de unidades de repetición de EO y unidades de repetición de PO, por ejemplo, un bloque de unidades de repetición de EO rodeado por dos bloques de unidades de repetición de PO o un bloque de unidades de repetición de PO rodeado por dos bloques de unidades de repetición de EO. Otra clase de tensioactivos de poliéter comprende unidades de repetición de PO y EO alternantes. Dentro de estas clases de tensioactivos se encuentran los polietilenglicoles, polipropilenglicoles, y los polipropilenglicol/polietilenglicoles.

Otra clase más de tensioactivos no iónicos comprende unidades de repetición de EO, PO, o EO/PO construidas tras un grupo base de alcohol o fenol, tales como glicerol éteres, butanol éteres, pentanol éteres, hexanol éteres, heptanol éteres, octanol éteres, nonanol éteres, decanol éteres, dodecanol éteres, tetradecanol éteres, fenol éteres, fenol alquil sustituido éteres, α -naftol éteres, y β -naftol éteres. Con respecto a los fenol alquil sustituido éteres, el grupo fenol está sustituido con una cadena de hidrocarburo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, tal como 8 (octilfenol) o 9 (nonilfenol) átomos de carbono. La cadena de poliéter puede comprender entre 1 y 24 unidades de repetición de EO, entre 1 y 24 unidades de repetición de PO, o una combinación de entre 1 y 24 unidades de repetición de EO y PO. Más habitualmente, la cadena de poliéter comprende entre 8 y 16 unidades de repetición de EO, entre 8 y 16 unidades de repetición de PO, o una combinación de entre 8 y 16 unidades de repetición de EO y PO. Incluso más habitualmente, la cadena de poliéter comprende 9, 10, 11, o 12 unidades de repetición de EO; 9, 10, 11, o 12 unidades de repetición de PO; o una combinación de 9, 10, 11, o 12 unidades de repetición de EO y unidades de repetición de PO.

Un tensioactivo no iónico derivado de β -naftol a modo de ejemplo es Lugalvan BNO12 que es un etoxilato de β -naftol que tiene 12 unidades monoméricas de óxido de etileno unidas al grupo hidroxilo del naftol. Los tensioactivos similares incluyen Polymax NPA-15, un nonilfenol polietoxilado, y Lutensol AP 14, p-isononilfenoles polietoxilados. Otro tensioactivo es el tensioactivo no iónico Triton®-X100, que es un etoxilato de octilfenol, que tiene por lo general aproximadamente 9 o 10 unidades de repetición de EO. Algunos tensioactivos no iónicos adicionales disponibles en el mercado incluyen la serie de tensioactivos Pluronic®, disponibles en BASF. Los tensioactivos Pluronic® incluyen la serie P de copolímeros en bloque de EO/PO, que incluye P65, P84, P85, P103, P104, P105, y P123, disponible en BASF; la serie F de copolímeros en bloque de EO/PO, que incluye F108, F127, F38, F68, F77, F87, F88, F98, disponible en BASF; y la serie L de copolímeros en bloque de EO/PO, que incluye L10, L101, L121, L31, L35, L44, L61, L62, L64, L81, y L92, disponible en BASF.

Algunos tensioactivos no iónicos adicionales disponibles en el mercado incluyen los fluorotensioactivos no iónicos etoxilados solubles en agua de DuPont y que se comercializan con el nombre comercial Zonyl®, que incluyen Zonyl® FSN (tensioactivo no iónico Telomar B Monoéter con Polietilenglicol), Zonyl® FSN-100, Zonyl® FS-300, Zonyl® FS-500, Zonyl® FS-510, Zonyl® FS-610, Zonyl® FSP, y Zonyl® UR. Zonyl® FSN (tensioactivo no iónico Telomar B Monoéter con Polietilenglicol) es particularmente preferente. Otros tensioactivos no iónicos incluyen los condensados de aminas, tales como cocoamida DEA y cocoamida MEA, comercializados con el nombre comercial ULTRAFAX. Otras clases de tensioactivos no iónicos incluyen ácidos grasos etoxilados de ácido (polietoxiésteres) que comprenden un ácido graso esterificado con un grupo poliéter que comprende por lo general entre 1 y 36 unidades de repetición de EO. Los ésteres de glicerol comprenden uno, dos, o tres grupos ácido graso en una base de glicerol.

Las partículas de fluoropolímero están en una dispersión de premezcla con un revestimiento de moléculas de tensioactivo sobre las partículas antes de mezclarse con los demás componentes del baño. A continuación, la dispersión se mezcla con los demás ingredientes, incluyendo el ácido, los iones de Sn, y un tensioactivo catiónico. Preferentemente, el revestimiento de tensioactivo comprende principalmente moléculas de tensioactivo cargadas positivamente. Un revestimiento de tensioactivo cargado positivamente tenderá a conducir las partículas, durante la deposición electrolítica, hacia el sustrato del cátodo para mejorar la deposición conjunta con estaño y opcionalmente el metal de la aleación. La carga global del revestimiento de tensioactivo se puede cuantificar. La carga de una molécula de tensioactivo particular es por lo general -1 (aniónico), 0 (no iónico o zwitteriónico), o +1 (catiónico). Por lo tanto, una población de moléculas de tensioactivo tiene una carga media por molécula de tensioactivo que varía entre -1 (toda la población comprende moléculas de tensioactivo aniónico) y +1 (toda la población comprende moléculas de tensioactivo catiónico). Una población de moléculas de tensioactivo que tiene una carga global de 0 puede comprender, por ejemplo, un 50 % de moléculas de tensioactivo aniónico y un 50 % de moléculas de tensioactivo catiónico; o la población que tiene una carga global de 0 puede comprender un 100 % de moléculas de tensioactivo zwitteriónico o un 100 % de moléculas de tensioactivo no iónico.

El revestimiento de tensioactivo no consiste en su totalidad en tensioactivos catiónicos. En otras palabras, el revestimiento de tensioactivo comprende combinaciones de moléculas de tensioactivo catiónico con moléculas de tensioactivo no iónico. Preferentemente, la carga media por molécula de tensioactivo de la población de moléculas de tensioactivo que revisten las partículas no metálicas es mayor que 0 y, en una realización particularmente preferente, el revestimiento de tensioactivo comprende un tensioactivo catiónico en combinación con uno o más tensioactivos catiónicos adicionales y con uno o más tensioactivos no iónicos. El revestimiento de tensioactivo que comprende una población de moléculas de tensioactivo catiónico y moléculas de tensioactivo no iónico tiene preferentemente una carga media por molécula de tensioactivo entre 0,01 (un 99 % de moléculas de tensioactivo no

iónico y un 1 % de moléculas de tensioactivo catiónico) y 1 (un 100 % de moléculas de tensioactivo catiónico), preferentemente entre 0,1 (un 90 % de moléculas de tensioactivo no iónico y un 10 % de moléculas de tensioactivo catiónico) y 1. La carga media por molécula de tensioactivo de la población de moléculas de tensioactivo que compone el revestimiento de tensioactivo sobre las partículas no metálicas puede ser al menos 0,2 (un 80 % de moléculas de tensioactivo no iónico y un 20 % de moléculas de tensioactivo catiónico), tal como al menos 0,3 (un 70 % de moléculas de tensioactivo no iónico y un 30 % de moléculas de tensioactivo catiónico), al menos 0,4 (un 60 % de moléculas de tensioactivo no iónico y un 40 % de moléculas de tensioactivo catiónico), al menos 0,5 (un 50 % de moléculas de tensioactivo no iónico y un 50 % de moléculas de tensioactivo catiónico), al menos 0,6 (un 40 % de moléculas de tensioactivo no iónico y un 60 % de moléculas de tensioactivo catiónico), al menos 0,7 (un 30 % de moléculas de tensioactivo no iónico y un 70 % de moléculas de tensioactivo catiónico), al menos 0,8 (un 20 % de moléculas de tensioactivo no iónico y un 80 % de moléculas de tensioactivo catiónico), o incluso al menos 0,9 (un 10 % de moléculas de tensioactivo no iónico y un 90 % de moléculas de tensioactivo catiónico). En cada una de estas realizaciones, la carga media por molécula de tensioactivo no es mayor que 1.

15 La concentración de tensioactivo se determina mediante el área total de la interfase partícula-matriz. Para una concentración en peso dada de la partícula, cuanto menor es el tamaño medio de partícula, mayor es el área total de la superficie de la partícula. El área superficial total se calcula como la superficie específica de la partícula (m^2/g) multiplicada por el peso de la partícula en la solución (g). El cálculo produce el área superficial total en m^2 . Una concentración dada de nanopartículas, que tiene un área superficial de partícula elevada, incluye un número total de partículas mucho mayor en comparación con partículas de tamaño micrométrico en la misma concentración en peso. Como resultado, la distancia media entre partículas disminuye. La interacción entre las partículas, así como la atracción de van der Waals, se vuelve más marcada. Por lo tanto, se usan altas concentraciones de tensioactivos para disminuir la tendencia de las partículas a flocular o coagular entre sí. Por lo tanto, la concentración de tensioactivo está en función de la masa y el área superficial específica de las partículas. Por lo tanto, preferentemente, la composición comprende un gramo de tensioactivo por cada 100 m^2 a 200 m^2 de área superficial de partículas de fluoropolímero, más preferentemente un gramo de tensioactivo por cada 120 m^2 a 150 m^2 de área superficial de partículas de fluoropolímero.

Por ejemplo, una dispersión de Teflon® TE-5070AN (masa total de 750 gramos) tiene 450 gramos de partículas de PTFE, teniendo un área superficial específica de $23,0 \text{ m}^2/\text{g}$ y un área superficial total de 10350 m^2 . La masa de tensioactivo para revestir y dispersar esta área superficial total está preferentemente entre 50 gramos y 110 gramos, más preferentemente entre 65 gramos y 90 gramos. Por ejemplo, una composición para dispersar 450 gramos de estas partículas de PTFE puede incluir entre 5 gramos y 25 gramos de Ammonyx® 4002 (Tensioactivo catiónico de cloruro de Octadecil dimetil bencil amonio), entre 5 gramos y 25 gramos de Zonyl® FSN (tensioactivo no iónico de Telomar B Monoéter con Polietilenglicol), entre 40 gramos y 60 gramos de Lodyne® S-106A (Tensioactivo catiónico de Cloruro de Fluoroalquil Amonio al 28-30 %), entre 30 gramos y 50 gramos de alcohol isopropílico, y entre 150 gramos y 250 gramos de H_2O . El revestimiento de tensioactivo comprende una combinación de tensioactivo catiónico y tensioactivo no iónico para estabilizar las partículas de fluoropolímero en solución. De ese modo, por ejemplo, la dispersión se puede formar con los siguientes componentes: partículas de PTFE (450 gramos), Ammonyx® 4002 (10,72 g), Zonyl® FSN (14,37 g), Lodyne® S-106A (50,37 g), alcohol isopropílico (38,25 g), y agua (186,29 g).

En una realización, el revestimiento compuesto que comprende estaño y partículas no metálicas, tales como fluoropolímero formado por nanopartículas, se deposita mediante un método de metalización electrolítica. En las composiciones de metalización electrolítica de la presente invención, las partículas no metálicas que tienen preferentemente un revestimiento de premezcla que comprende tensioactivo sobre las mismas se añaden inicialmente en una concentración suficiente para impartir una concentración de partículas no metálicas entre un 0,1 % en peso y un 20 % en peso en solución, más preferentemente entre un 1 % en peso y un 10 % en peso. Para conseguir estas concentraciones usando una fuente de partículas de fluoropolímero dispersas en un disolvente, tales como Teflon® TE-5070AN, por ejemplo, esta concentración en el baño de metalización se puede conseguir por adición de entre 1,5 g y 350 g de dispersión de PTFE al 60 % en peso por 1 l de solución de metalización electrolítica, más preferentemente entre 15 g y 170 g de dispersión de PTFE al 60 % por 1 l de solución de metalización electrolítica. En términos de volumen, las concentraciones en el baño de metalización se pueden conseguir por adición de dispersión de PTFE a la solución con un volumen entre 0,5 ml y 160 ml de dispersión de PTFE por 1 l de solución de metalización electrolítica, más preferentemente entre 6 ml y 80 ml de dispersión de PTFE por 1 l de solución de metalización electrolítica.

Además de las partículas no metálicas que tienen el revestimiento de premezcla que comprende tensioactivo sobre las mismas, la composición de metalización electrolítica puede comprender una fuente de iones Sn^{2+} , un antioxidante, un ácido, y un disolvente. Por lo general, el disolvente es agua, pero se puede modificar para contener una pequeña concentración de disolventes orgánicos. Para metalizar un revestimiento compuesto que comprende además una aleación de metales, la composición también puede comprender una fuente de iones metálicos de aleación. Es decir, el método de la presente invención se puede usar para depositar revestimientos compuestos que comprenden estaño, partículas no metálicas, y un metal de aleación seleccionado entre bismuto, cinc, plata, cobre, plomo, y las combinaciones de los mismos. Por lo tanto, la composición de metalización electrolítica puede comprender además una fuente de iones metálicos de aleación seleccionados entre una fuente de iones Bi^{3+} , una

fuelle de iones Zn^{2+} , una fuente de iones Ag^+ , una fuente de iones Cu^{2+} , una fuente de iones Pb^{2+} , y las combinaciones de los mismos.

5 La fuente de iones Sn^{2+} puede ser un ánodo soluble que comprende una sal de Sn^{2+} , o, cuando se usa un ánodo insoluble, una sal soluble de Sn^{2+} . En una realización, la sal de Sn^{2+} es $Sn(CH_3SO_3)_2$ (sal de ácido metanosulfónico y estaño, en lo sucesivo en el presente documento " $Sn(MSA)_2$ "). $Sn(MSA)_2$ es una fuente preferente de iones Sn^{2+} debido a su alta solubilidad. Además, el pH de los baños de metalización de Sn de la presente invención se puede disminuir usando ácido metanosulfónico, y el uso de $Sn(MSA)_2$ como fuente de Sn en lugar de, por ejemplo, $Sn(X)$, evita la introducción de aniones adicionales innecesarios, por ejemplo, x^{2-} , en los baños de metalización. En otra
10 realización, la fuente de iones Sn^{2+} es sulfato de estaño, y el pH del baño de metalización de Sn se disminuye usando ácido sulfúrico. Por lo general, la concentración de la fuente de iones Sn^{2+} es suficiente para proporcionar entre 10 g/l y 100 g/l de iones Sn^{2+} al baño, preferentemente entre 15 g/l y 95 g/l, más preferentemente entre 40 g/l y 60 g/l. Por ejemplo, se puede añadir $Sn(MSA)_2$ para proporcionar entre 30 g/l y 60 g/l de iones Sn^{2+} al baño de metalización, tal como entre 40 g/l y 55 g/l de iones Sn^{2+} (de 100 a 145 g/l en forma de $Sn(MSA)_2$), tal como entre
15 40 g/l y 50 g/l de iones Sn^{2+} (de 100 a 130 g/l en forma de $Sn(MSA)_2$). En otra realización, se puede añadir $Sn(MSA)_2$ para proporcionar entre 60 g/l y 100 g/l de iones Sn^{2+} al baño de metalización, de 155 a 265 g/l en forma de $Sn(MSA)_2$.

20 Se pueden añadir antioxidantes a las composiciones de metalización electrolítica de la presente invención para estabilizar la composición frente a la oxidación de los iones Sn^{2+} en solución a iones Sn^{4+} . La reducción de Sn^{4+} , que forma hidróxidos y óxidos estables, a Sn metálico, que es un proceso de implica 4 electrones, ralentiza la cinética de reacción. Por lo tanto, se pueden añadir antioxidantes preferentes que incluyen hidroquinona, catecol, y cualquiera de los dihidroxi y trihidroxi bencenos, y cualquiera de los ácidos hidroxil, dihidroxil, o trihidroxil benzoicos, en una concentración entre 0,1 g/l y 10 g/l, más preferentemente entre 0,5 g/l y 3 g/l. Por ejemplo, se puede añadir
25 hidroquinona al baño a una concentración de 2 g/l.

La composición de metalización electrolítica de la presente invención tiene preferentemente un pH ácido para inhibir la pasivación anódica, conseguir una mejor eficacia catódica, y conseguir un depósito más dúctil. Por lo tanto, el pH de la composición está preferentemente entre 0 y 3, preferentemente 0. El pH preferente se puede conseguir usando
30 ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acético, y ácido metanosulfónico. La concentración del ácido está preferentemente entre 50 g/l y 300 g/l, tal como entre 50 g/l y 225 g/l, tal como entre 50 g/l y 200 g/l, preferentemente entre 70 g/l y 150 g/l (tal como 135 g/l), más preferentemente entre 70 g/l y 120 g/l y, en algunas realizaciones, entre 150 g/l y 225 g/l. El ácido metanosulfónico se puede añadir en forma de un material sólido, o a partir de una solución al 70 % en peso en agua, estando ambas disponibles en Sigma-Aldrich. Por ejemplo, se puede añadir entre 50 g/l y
35 160 g/l de ácido metanosulfónico a la composición de metalización electrolítica para conseguir una composición de pH 0 y actuar como electrolito conductor.

Para metalizar un revestimiento compuesto que comprende estaño, partículas no metálicas, y bismuto, se incluye una fuente de iones Bi^{3+} en la composición. Las fuentes de bismuto incluyen sulfato de bismuto, y sales de
40 alquilsulfonatos, tales como metanosulfonato de bismuto. Por lo general, la concentración de la fuente de iones Bi^{3+} es suficiente para proporcionar entre 1 g/l y 30 g/l de iones Bi^{3+} al baño, preferentemente entre 5 g/l y 20 g/l. Un revestimiento compuesto depositado a partir de una composición que comprende una fuente de iones Bi^{3+} puede producir un revestimiento que tiene entre un 1 % en peso y un 60 % en peso de bismuto, con contenidos de bismuto de un 1 % en peso a un 5 % en peso en algunos revestimientos compuestos y entre un 50 % en peso y un 60 % en
45 peso en otros revestimientos compuestos.

Para metalizar un revestimiento compuesto que comprende estaño, partículas no metálicas, y zinc, se incluye una fuente de iones Zn^{2+} en la composición. El ion de cinc puede estar presente en el baño en forma de una sal soluble tal como metanosulfonato de cinc, sulfato de cinc, cloruro de cinc, fluoruro estannoso, fluoroborato de cinc, sulfamato
50 de cinc, acetato de cinc, y otros. Por lo general, la concentración de la fuente de iones Zn^{2+} es suficiente para proporcionar entre 0,1 g/l y 20 g/l de iones Zn^{2+} al baño, preferentemente entre 0,1 g/l y 6 g/l. Un revestimiento compuesto depositado a partir de una composición que comprende una fuente de iones Zn^{2+} puede producir un revestimiento que tiene entre un 5 % en peso y un 35 % en peso de cinc, por lo general entre un 7 % en peso y un 10 % en peso en algunos revestimientos compuestos, o tan alto como entre un 25 % en peso y un 30 % en peso en
55 revestimientos compuestos resistentes a la corrosión.

Para metalizar un revestimiento compuesto que comprende estaño, partículas no metálicas, y plata, se incluye una fuente de iones Ag^+ en la composición. Los compuestos de plata incluyen sales de plata de ácidos sulfónicos tales como ácido metanosulfónico, así como sulfato de plata, óxido de plata, cloruro de plata, nitrato de plata, bromuro de
60 plata, yoduro de plata, fosfato de plata, pirofosfato de plata, acetato de plata, formiato de plata, citrato de plata, gluconato de plata, tartrato de plata, lactato de plata, succinato de plata, sulfamato de plata, tetrafluoroborato de plata, y hexafluorosilicato de plata. Cada uno de estos compuestos de plata se puede usar individualmente o en una mezcla de dos o más de los mismos. Por lo general, los iones Ag^+ son escasamente solubles con la mayoría de los aniones. Por lo tanto, la fuente de iones Ag^+ se limita preferentemente a sales de nitrato, acetato, y preferentemente
65 metanosulfonato. Por lo general, la concentración de la fuente de iones Ag^+ es suficiente para proporcionar entre 0,1 g/l y 1,5 g/l de iones Ag^+ al baño, preferentemente entre 0,3 g/l y 0,7 g/l, más preferentemente entre 0,4 g/l y

0,6 g/l. Por ejemplo, se puede añadir Ag(MSA) para proporcionar entre 0,2 g/l y 1,0 g/l de iones Ag^+ al baño de metalización. Un revestimiento compuesto depositado a partir de una composición que comprende una fuente de iones Ag^+ puede producir un revestimiento que tiene entre un 1 % en peso y un 10 % en peso de plata, más habitualmente de un 2 % en peso a un 5 % en peso.

5 Para metalizar un revestimiento compuesto que comprende estaño, partículas no metálicas, y cobre, se incluye una fuente de iones Cu^{2+} en la composición. Las fuentes de iones Cu^{2+} a modo de ejemplo incluyen una diversidad de sales orgánicas e inorgánicas, tales como metanosulfonato de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, nitrato de cobre, cloruro de cobre, bromuro de cobre, yoduro de cobre, fosfato de cobre, pirofosfato de cobre, acetato de cobre, formiato de cobre, citrato de cobre, gluconato de cobre, tartrato de cobre, lactato de cobre, succinato de cobre, sulfamato de cobre, tetrafluoroborato de cobre y hexafluorosilicato de cobre, y los hidratos de los compuestos precedentes. Por lo general, la concentración de la fuente de iones Cu^{2+} es suficiente para proporcionar entre 0,1 g/l y 2,0 g/l de iones Cu^{2+} al baño, preferentemente entre 0,2 g/l y 1,0 g/l, tal como 0,3 g/l. Un revestimiento compuesto depositado a partir de una composición que comprende una fuente de iones Cu^{2+} puede producir un revestimiento que tiene entre aproximadamente un 1 % en peso y un 10 % en peso de cobre, más habitualmente entre un 1 % en peso y un 3 % en peso.

20 Para metalizar un revestimiento compuesto que comprende estaño, partículas no metálicas, y plomo, se incluye una fuente de iones Pb^{2+} en la composición. Algunas fuentes de iones Pb^{2+} a modo de ejemplo incluyen una diversidad de sales orgánicas e inorgánicas, tales como sulfato de plomo, metanosulfonato de plomo y otros alquilsulfonatos de plomo, y acetato de plomo. Por lo general, la concentración de la fuente de iones Pb^{2+} es suficiente para proporcionar entre 2 g/l y 30 g/l de iones Pb^{2+} al baño, preferentemente entre 4 g/l y 20 g/l, más preferentemente entre 8 g/l y 12 g/l. Un revestimiento compuesto depositado a partir de una composición que comprende una fuente de iones Pb^{2+} puede producir un revestimiento que tiene entre un 20 % en peso y un 45 % en peso de plomo, más habitualmente de un 37 % en peso a un 40 % en peso (soldadura eutéctica de estaño-plomo).

30 El revestimiento compuesto basado en estaño se puede metalizar usando la química Stannostar® disponible en Enthone Inc. de West Haven, CT empleando aditivos Stannostar® (por ejemplo, agente de humectación 300, C1, C2, u otros). Para revestimientos compuestos basados en estaño brillantes, Stannostar® 1405 es una química de metalización de estaño a modo de ejemplo. Para acabados mate, los revestimientos compuestos basados en estaño se pueden metalizar usando la química Stannostar® 2705 o la química basada en sulfato Stannostar® 3805. Otras químicas de metalización de estaño brillante o mate conocidas convencionalmente son aplicables para metalizar los revestimientos compuestos basados en estaño de la presente invención. Para metalizar un revestimiento compuesto basado en estaño que comprende además Bi, se puede usar la química Stannostar® SnBi. Para metalizar un revestimiento compuesto basado en estaño que comprende además Cu, se puede usar la química Stannostar® GSM. Un revestimiento compuesto basado en estaño que comprende además Ag se puede metalizar usando la química que se desvela en el documento de Publicación de Estados Unidos n.º 2007/0037377.

40 Durante la operación de metalización electrolítica de la invención, los electrones se suministran desde una fuente externa de electrones a un sustrato, que actúa como cátodo y, por lo tanto, sitio de reducción. La composición de metalización se mantiene preferentemente a una temperatura entre 20 °C y 60 °C. En una realización preferente, la temperatura está entre 25 °C y 35 °C. El sustrato se sumerge en o se expone de otro modo al baño de metalización. La densidad de corriente aplicada está entre 1 A/dm² (amperios por decímetro cuadrado, en lo sucesivo en el presente documento "ASD") y 100 ASD, preferentemente entre 1 ASD y 20 ASD, más preferentemente entre 10 ASD y 15 ASD. Las densidades de corriente inferiores son preferentes dado que las densidades de corriente superiores pueden generar espuma en la composición y producir un depósito oscuro. La velocidad de metalización está por lo general entre 0,05 µm/min y 50 µm/min, con velocidades de metalización habituales de 5 µm/min y 6 µm/min conseguidas a 15 ASD y por lo general 4,5 µm/min a 10 ASD. Por lo general, el espesor del revestimiento compuesto depositado electrolíticamente está entre 1 µm y 100 µm, más preferentemente entre 1 µm y 10 µm, incluso más preferentemente 3 µm de espesor.

55 El ánodo puede ser un ánodo soluble o un ánodo insoluble. Si se usa un ánodo soluble, el ánodo comprende preferentemente $Sn(MSA)_2$, de un modo tal que la fuente de iones Sn^{2+} en el baño de metalización es el ánodo soluble. El uso de un ánodo soluble es ventajoso debido a que permite un control cuidadoso de la concentración de iones Sn^{2+} en el baño, de un modo tal que los iones Sn^{2+} no llegan a sub o sobreconcentrarse. Se puede usar un ánodo insoluble en lugar de un ánodo soluble basado en Sn. Los ánodos insolubles preferentes incluyen Pt/Ti, Pt/Nb, y DSA (ánodos dimensionalmente estables). Si se usa un ánodo insoluble, los iones Sn^{2+} se introducen en forma de una sal soluble de Sn^{2+} .

60 Durante la operación de metalización electrolítica, los iones Sn^{2+} se agotan en la composición de metalización electrolítica debido a su reducción a estaño metálico en el revestimiento compuesto. Se puede producir un rápido agotamiento especialmente con las altas densidades de corriente que se pueden conseguir con los baños de metalización de la presente invención. Por lo tanto, se pueden reponer los iones Sn^{2+} de acuerdo con una diversidad de métodos. Si se usa un ánodo soluble basado en Sn, los iones Sn^{2+} se reponen mediante la disolución del ánodo durante la operación de metalización. Si se usa un ánodo insoluble, la composición de metalización electrolítica se puede reponer de acuerdo con métodos de metalización en modo continuo o métodos de metalización de usar y

tirar. En el modo continuo, se usa el mismo volumen de baño para tratar un gran número de sustratos. En este modo, los reactivos se deben reponer periódicamente, y los productos de reacción se acumulan, necesiéndose una filtración periódica del baño de metalización. Alternativamente, las composiciones de metalización electrolítica de acuerdo con la presente invención son adecuadas para los denominados procesos de deposición de "usar y tirar".

- 5 En el modo de usar y tirar, la composición de metalización se usa para tratar un sustrato, y a continuación el volumen del baño se dirige a una corriente de residuos. Aunque este último método puede ser más caro, el modo de usar y tirar no requiere ninguna metrología, es decir, no se requiere ni la medida ni el ajuste de la composición de la solución para mantener la estabilidad del baño.
- 10 El mecanismo de deposición es deposición conjunta de las partículas no metálicas y las partículas metálicas. Por ejemplo, una partícula de fluoropolímero no se reduce, sino que queda atrapada en la interfase por la reducción de los iones metálicos, que se reducen y se depositan alrededor de la partícula de fluoropolímero. Los tensioactivos ayudan a impartir una carga a las partículas de fluoropolímero, que ayuda a arrastrarlos hacia el cátodo y adherirlos temporal y ligeramente a la superficie hasta que quedan encapsulados y atrapados allí por los iones metálicos que se reducen. Por lo general, la carga impartida es positiva dado que el sustrato sobre el que se metaliza el revestimiento compuesto es el cátodo durante una operación de metalización electrolítica.
- 15

Las composiciones de metalización electrolítica se pueden usar para metalizar revestimientos compuestos brillantes satinados o revestimientos compuestos mate sobre sustratos, en particular componentes electrónicos. Los revestimientos compuestos comprenden partículas no metálicas en una cantidad entre un 0,1 % en peso y un 10 % en peso de la masa del revestimiento, preferentemente entre un 0,5 % en peso y un 5 % en peso, incluso más preferentemente entre un 1 % en peso y un 5 % en peso. Preferentemente, las partículas no metálicas se distribuyen de forma básicamente uniforme en todo el depósito metalizado. Los revestimientos compuestos que comprenden estas cantidades de partículas no metálicas se caracterizan por un aumento de la resistencia al desgaste, un aumento de la resistencia a la corrosión, una disminución del coeficiente de rozamiento, y un aumento de la resistencia a los microfilamentos de estaño. El contenido de metal y flúor de los revestimientos de estaño puro, los revestimientos compuestos basados en estaño que comprenden partículas no metálicas, y los revestimientos compuestos basados en estaño que comprenden partículas no metálicas y otros metales, se puede determinar mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS).

20

25

30

En una realización, los revestimientos compuestos que comprenden partículas no metálicas de estaño se depositan mediante un método de metalización no electrolítico o por inmersión. La solución de metalización no electrolítica/de inmersión de estaño puede ser convencional. Por ejemplo, una composición de estaño no electrolítica/de inmersión puede incluir una fuente de iones de estaño, un ácido mineral, un ácido carboxílico, un ácido alcanosulfónico, un agente de complejación y agua. Las fuentes de iones de estaño incluyen las que se han enumerado anteriormente, por ejemplo, metanosulfonato de estaño, óxido de estaño, y otras sales de estaño. La concentración de iones de estaño puede estar entre 1 g/l y 120 g/l, pero puede ser tan alta como el límite de solubilidad de la sal de estaño particular en la solución particular. La concentración de iones de estaño puede estar entre 5 g/l y 80 g/l, preferentemente entre 10 g/l y 50 g/l. En una realización, la concentración de iones de estaño está entre 20 g/l y 40 g/l, tal como 30 g/l, o 20 g/l. En otra realización, la concentración de iones de estaño está entre 40 g/l y 50 g/l.

35

40

Los ácidos incluyen ácidos minerales, ácidos carboxílicos, ácidos alcanosulfónicos, y las combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se pueden añadir uno o más ácidos orgánicos tales como ácido tartárico y/o ácido cítrico en una concentración entre 200 g/l y 400 g/l. Los ácidos alcanosulfónicos incluyen ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido etanodisulfónico, y ácido metanodisulfónico, entre otros. Se puede añadir ácido metanosulfónico, por ejemplo, en una concentración entre 50 g/l y 225 g/l, entre 50 g/l y 150 g/l, entre 60 g/l y 100 g/l, tal como 70 g/l, 100 g/l, 110 g/l, 120 g/l, 130 g/l, 135 g/l, o 140 g/l, o entre 150 g/l y 225 g/l. En otra realización, está presente ácido fluobórico en una cantidad de 70 g/l. En otra realización, está presente ácido fluobórico en una cantidad de 100 g/l. En otra realización, está presente ácido sulfúrico en una cantidad de 150 g/l. El ácido se puede añadir para conseguir una solución con un pH entre 0 y 3, tal como de 0 a 2, tal como de 0 a 1, o incluso entre 0 y -1. Generalmente, es deseable usar un ácido que tenga un anión común a las sales de ácido de los metales.

45

50

Los revestimientos compuestos de la presente invención demuestran además una mejora de la resistencia a la formación de microfilamentos de estaño. La resistencia a los microfilamentos de estaño se puede medir acelerando el envejecimiento de los revestimientos compuestos basados en estaño. Por ejemplo, los revestimientos compuestos basados en estaño se pueden envejecer a temperatura ambiente para composición y presión ambientes durante 4 meses y a continuación a 50 °C durante 2 meses. Después del envejecimiento, los revestimientos compuestos basados en estaño que comprenden partículas muestran una mejora de la resistencia a la formación de microfilamentos de estaño en comparación con los depósitos de estaño puro.

55

60

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención.

EJEMPLO 1. Composición de metalización electrolítica para depositar un revestimiento compuesto que comprende estaño y partículas de fluoropolímero

65

Se preparó una composición para metalizar electrolíticamente un revestimiento compuesto basado en estaño brillante y satinado que comprende partículas de fluoropolímero, que comprendía los siguientes componentes:

- 5 100-145 g/l de $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (40 a 55 g/l de iones Sn^{2+})
 150-225 ml/l de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (solución al 70 % de ácido metanosulfónico en agua)
 20 ml/l de dispersión de PTFE
 80-120 ml/l de aditivos Stannostar® 1405

10 El pH de la composición fue 0. Se preparó un litro de esta composición. La dispersión de PTFE usada en este Ejemplo y en el Ejemplo 2 es la dispersión 5070AN disponible en DuPont que comprende nanopartículas y un tensioactivo no iónico. Los aditivos Stannostar incluyen un tensioactivo catiónico. De ese modo, en los Ejemplos 1 y 2, las partículas se humedecieron previamente con el tensioactivo no iónico, pero no se humedecieron previamente con el tensioactivo catiónico.

15 **EJEMPLO 2. Composición de metalización electrolítica para depositar un revestimiento compuesto que comprende estaño y partículas de fluoropolímero**

Se preparó una composición para metalizar electrolíticamente un revestimiento compuesto basado en estaño brillante y satinado que comprende partículas de fluoropolímero, que comprendía los siguientes componentes:

- 20 100-145 g/l de $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (40 a 55 g/l de iones Sn^{2+})
 150-225 ml/l de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (solución al 70 % de ácido metanosulfónico en agua)
 40 ml/l de dispersión de PTFE
 80-120 ml/l de aditivos Stannostar® 1405

25 El pH de la composición fue 0. Se preparó un litro de esta composición.

Ejemplo Comparativo 3. Composición de metalización electrolítica para depositar una capa de estaño puro

30 Se preparó una composición para metalizar electrolíticamente un revestimiento de estaño puro brillante y satinado, que comprendía los siguientes componentes:

- 35 100-145 g/l $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (40 a 55 g/l de iones Sn^{2+})
 150-225 ml/l de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (solución al 70 % de ácido metanosulfónico en agua)
 80-120 ml/l de aditivos Stannostar® 1405

El pH de la composición fue 0. Se preparó un litro de esta composición.

40 **Ejemplo 4. Deposición electrolítica de una capa de estaño puro y un revestimiento compuesto que comprende estaño y partículas de fluoropolímero**

Se metalizaron dos revestimientos compuestos brillantes que comprenden nanopartículas de fluoropolímero de estaño (usando las composiciones de metalización electrolítica de los Ejemplos 1 y 2) y un depósito de estaño puro brillante (usando la composición de metalización electrolítica del Ejemplo 3) sobre láminas delgadas de cobre. Las muestras se metalizaron en un vaso de precipitados y se proporcionó agitación usando una barra de agitación. Para depositar el revestimiento compuesto que comprende estaño y nanopartículas de fluoropolímero, la densidad de corriente aplicada fue de 15 ASD, la duración de la metalización fue de 50 segundos, y el espesor del depósito fue de 5 micrómetros, para una velocidad de metalización de 6 micrómetros por minuto. Se obtuvieron imágenes de SEM de los revestimientos compuestos depositados recientemente y se muestran en la Figura 2 (revestimiento compuesto obtenido a partir de la composición del Ejemplo 1, escala = 2 μm) y en la Figura 3 (revestimiento compuesto obtenido a partir de la composición del Ejemplo 2, escala = 5 μm).

Para depositar el revestimiento de estaño puro a partir de la composición electrolítica del Ejemplo Comparativo 3 para conseguir un depósito de estaño brillante, la densidad de corriente aplicada fue de 15 ASD, la duración de la metalización fue de 50 segundos, y el espesor del depósito fue de 5 micrómetros. Por lo tanto, la velocidad de metalización fue de 6 micrómetros por minuto. Se obtuvieron tres imágenes de SEM del revestimiento de estaño brillante puro depositado recientemente y se muestran en la Figura 4A (500x aumentos, escala = 20 μm), en la Figura 4B (1000x aumentos, escala = 20 μm), y en la Figura 4C (3000x aumentos, escala = 5 μm).

60 **Ejemplo 5. Medición del contenido de estaño en una capa de estaño puro y medición del contenido de estaño y de fluoropolímero en revestimientos compuestos**

Los depósitos metalizados de acuerdo con el método del Ejemplo 4 se midieron para el contenido de estaño y flúor usando espectroscopia de dispersión de energía (EDS). La Figura 5A es un barrido de espectro de EDS de 0,0 keV a 6 keV (extraído de un intervalo de barrido de 0 a 10 keV) de un revestimiento de estaño puro depositado usando la composición electrolítica del Ejemplo Comparativo 3. El pico grande que se extiende de 3,2 keV a 4,0 keV es

característico del estaño. La Figura 5B es un espectro de EDS de 0,0 keV a 3 keV. No se observó ningún pico de flúor.

5 Las Figuras 6A (de 0,0 keV a 6,1 keV) y 6B (de 0,0 keV a 3 keV) son espectros de EDS de un revestimiento compuesto que comprende nanopartículas de estaño y fluoropolímero depositadas usando la composición electrolítica del Ejemplo 1. El pico característico del estaño, situado de 3,2 keV a 4,0 keV, está presente junto con picos de flúor, situados de 0,6 keV a 0,8 keV. Las Figuras 7A (de 0,0 keV a 6,1 keV) y 7B (de 0,0 keV a 3 keV) representa espectros de EDS de un revestimiento compuesto que comprende estaño y partículas de fluoropolímero depositadas usando la composición electrolítica del Ejemplo 2. El pico característico del estaño, situado de 3,2 keV a 4,0 keV, está presente junto con picos de flúor, situados de 0,6 keV a 0,8 keV.

15 A partir de estos espectros, es posible cuantificar el contenido de estaño y flúor de los depósitos metalizados. Los espectros de EDS que se muestran en las Figuras 5A y 5B indican un contenido de estaño en el revestimiento de un 100 % en peso, sin ninguna cantidad de flúor. Los espectros de EDS que se muestran en las Figuras 6A y 6B indican que el contenido de estaño en el revestimiento es de un 98 % en peso y el contenido de flúor es de un 1,5 % en peso. Los espectros de EDS que se muestran en las Figuras 7A y 7B indican un contenido de estaño en el revestimiento de un 97,4 % en peso y un contenido de flúor de un 2,6 % en peso.

20 **Ejemplo 6. Medición del coeficiente de rozamiento de una capa de estaño puro y brillante y de un revestimiento compuesto brillante que comprende estaño y partículas de fluoropolímero**

Se analizaron una capa de estaño brillante y un revestimiento compuesto brillante para sus coeficientes de rozamiento. El ensayo del coeficiente de rozamiento midió el coeficiente de rozamiento cinético, μ_k , y se midió deslizando una carga de 25 g a través de una pista de 3 mm durante 10 ciclos a 4 ciclos/minuto.

25 La Figura 8A es un gráfico construido a partir de los datos obtenidos del ensayo de coeficiente de rozamiento de una capa de estaño puro brillante. El coeficiente de rozamiento varió de 0,4 a 0,86. La Figura 8B es un gráfico construido a partir de los datos obtenidos del ensayo del coeficiente de rozamiento de un revestimiento compuesto brillante obtenido usando la composición electrolítica del Ejemplo 1. El coeficiente de fricción para el material compuesto varió de 0,11 a 0,18, lo que indica su lubricidad en comparación con la capa de estaño puro y su aumento de resistencia al desgaste.

35 **Ejemplo 7. Medición del coeficiente de rozamiento de una capa de estaño puro mate y de un revestimiento compuesto mate que comprende estaño y partículas de fluoropolímero**

Se analizaron una capa de estaño mate y revestimientos compuestos mate para sus coeficientes de rozamiento. El ensayo del coeficiente de rozamiento midió el coeficiente de rozamiento cinético, μ_k , y se midió deslizando una carga de 25 g a través de una pista de 2,5 mm durante 10 ciclos a 5 ciclos/minuto.

40 La Figura 9A es un gráfico construido a partir de los datos obtenidos del ensayo de coeficiente de rozamiento de una capa de estaño puro. El coeficiente de rozamiento varió de 0,2 a 0,8. La Figura 9B es un gráfico construido a partir de los datos obtenidos del ensayo del coeficiente de rozamiento de un revestimiento compuesto obtenido usando la composición electrolítica del Ejemplo 1. El coeficiente de rozamiento para el material compuesto varió de 0,10 a 0,16, lo que indica su lubricidad en comparación con la capa de estaño puro y su aumento de resistencia al desgaste. La Figura 9C es un gráfico construido a partir de los datos obtenidos del ensayo del coeficiente de rozamiento de un revestimiento compuesto obtenido usando la composición electrolítica del Ejemplo 2. El coeficiente de rozamiento para el material compuesto varió de 0,10 a 0,16, lo que indica su lubricidad en comparación con la capa de estaño puro y su aumento de resistencia al desgaste.

50 **Ejemplo 8. Medición del coeficiente de rozamiento de una capa de estaño puro brillante y de un revestimiento compuesto basado en estaño brillante que comprende estaño y partículas de fluoropolímero**

Se analizaron una capa de estaño puro brillante y dos revestimientos compuestos basados en estaño brillantes para sus coeficientes de rozamiento. El ensayo del coeficiente de rozamiento midió el coeficiente de rozamiento cinético, μ_k , y se midió deslizando una carga de 250 g a través de una pista de 2,5 mm durante 10 ciclos a 5 ciclos/minuto.

60 La Figura 10A es un gráfico construido a partir de los datos obtenidos del ensayo de coeficiente de rozamiento de una capa de estaño puro brillante. El coeficiente de rozamiento varió de 0,36 a 0,82. La Figura 10B es un gráfico construido a partir de los datos obtenidos del ensayo del coeficiente de rozamiento de un revestimiento compuesto basado en estaño brillante obtenido usando la composición electrolítica del Ejemplo 1. El coeficiente de rozamiento para el material compuesto varió de 0,04 a 0,08, lo que indica su lubricidad en comparación con la capa de estaño puro y su aumento de resistencia al desgaste. La Figura 10C es un gráfico construido a partir de los datos obtenidos del ensayo del coeficiente de rozamiento de un revestimiento compuesto basado en estaño brillante obtenido usando la composición electrolítica del Ejemplo 2. El coeficiente de rozamiento para el material compuesto varió de 0,06 a 0,08, lo que indica su lubricidad en comparación con la capa de estaño puro y su aumento de resistencia al desgaste.

Ejemplo 9. Medición del ángulo de contacto interfacial de una capa de estaño puro brillante y de un revestimiento compuesto basado en estaño brillante que comprende estaño y partículas de fluoropolímero

Se midieron los ángulos de contacto de los depósitos metalizados de acuerdo con el método del Ejemplo 4 usando el medidor de ángulos de contacto Tantec (mide el ángulo de contacto mediante el método de la gota sésil). El ángulo de contacto se midió tres veces para una capa de estaño puro depositada a partir de la composición electrolítica del Ejemplo 3 (Muestra A), un revestimiento compuesto depositado a partir de la composición electrolítica del Ejemplo 1 (Muestra B), y un revestimiento compuesto depositado a partir de la composición electrolítica del Ejemplo 2 (Muestra C). La siguiente Tabla muestra los resultados:

Muestra	Ángulo de contacto		
	Ensayo n.º 1	Ensayo n.º 2	Ensayo n.º 3
A	28	32	32
B	58	50	48
C	84	86	86

El aumento de los ángulos de contacto observado para las muestras B y C refleja el aumento de hidrofobicidad de los revestimientos compuestos. Dado que el agua no humedece los revestimientos compuestos tanto como un revestimiento de estaño puro, el ensayo del ángulo de contacto se puede interpretar como una medida indirecta del aumento de la resistencia a la corrosión de los revestimientos compuestos en comparación con un depósito de estaño puro.

Ejemplo 10. Medición de la resistencia a la corrosión de una capa de estaño puro y un revestimiento compuesto que comprende estaño y partículas de fluoropolímero

Los revestimientos compuestos basados en estaño brillantes de las composiciones de los Ejemplos 1 y 2 se midieron para la resistencia a la corrosión exponiéndolos a una humedad ambiente de un 85 % de humedad relativa a 85 °C. Las muestras se expusieron durante 24 horas a su entorno ambiente y se observó la decoloración a las 8 horas y a las 24 horas. No se observó ninguna decoloración para el revestimiento compuesto de estaño que comprende partículas de fluoropolímero, lo que indica una excelente resistencia a la corrosión en un entorno de alta temperatura y alta humedad.

Ejemplo 11. Medición de la resistencia a los microfilamentos de estaño de una capa de estaño puro y de un revestimiento compuesto que comprende estaño y partículas de fluoropolímero

Se hicieron envejecer una capa de estaño puro brillante y dos revestimientos compuestos brillantes durante 2 meses a temperatura ambiente en un ambiente no controlado y a continuación se inspeccionaron para el crecimiento de microfilamentos de estaño. La Figura 11A es una imagen de SEM (escala = 20 µm) de la capa de estaño puro brillante. Es muy evidente un microfilamento de estaño prominente. La Figura 11B (material compuesto depositado a partir de la composición electrolítica del Ejemplo 1) y la Figura 11C (material compuesto depositado a partir de la composición electrolítica del Ejemplo 1) son imágenes de SEM (escala = 100 µm) de los revestimientos compuestos. Aunque con menor ampliación en comparación con la Figura 11A, no es evidente ningún microfilamento de estaño en las imágenes de las Figuras 11B y 11C.

Ejemplo 12. Medición de la resistencia a los microfilamentos de estaño de una capa de estaño puro y de un revestimiento compuesto que comprende estaño y partículas de fluoropolímero

Se dejó envejecer una capa de estaño puro brillante y dos revestimientos compuestos brillantes durante 70 días a 50 °C y a continuación durante 107 días a temperatura ambiente en un ambiente no controlado y a continuación se inspeccionaron para el crecimiento de microfilamentos de estaño. La Figura 12A es una imagen de SEM (50x aumentos, escala = 200 µm) de la capa de estaño puro brillante. Los defectos, es decir, microfilamentos de estaño, son muy evidentes. La Figura 12B es una imagen de SEM con mayor ampliación (400x aumentos, escala = 50 µm) de la capa de estaño puro brillante. La imagen enfoca un microfilamento de estaño marcado.

La Figura 13A es una imagen de SEM (50x aumentos, escala = 200 µm) de un revestimiento compuesto depositado a partir de la composición electrolítica del Ejemplo 1. Con esta ampliación se observan defectos mucho menores (en comparación con los que se ven en la Figura 12A), es decir, microfilamentos de estaño. La Figura 13B es una imagen de SEM con mayor ampliación (400x aumentos, escala = 50 µm) del revestimiento compuesto. La imagen enfoca un defecto, pero es muy evidente que el defecto no tiene un microfilamento.

La Figura 14A es una imagen de SEM (50x aumentos, escala = 200 µm) de un revestimiento compuesto depositado a partir de la composición electrolítica del Ejemplo 2. Se observan muy pocos defectos (es decir, microfilamentos de estaño con esta ampliación). La Figura 14B es una imagen de SEM a mayor ampliación (400x aumentos, escala =

50 μm) del revestimiento compuesto. La imagen enfoca un defecto que es marcadamente menor que el que se muestra en la Figura 13B. De nuevo, este defecto no ha desarrollado ningún microfilamento.

Ejemplo 13. Ensayos de medición de tensión

5 La Figura 15 es una representación del crecimiento 20 de microfilamento de estaño en un sustrato que comprende un sustrato 28 de base de cobre sobre el que se deposita una capa 24 de estaño puro. El crecimiento 20 de microfilamento de estaño se cree que se debe a la tensión compresiva en una capa 26 intermetálica de CuSn_x que se forma entre la base 28 de cobre y la capa superior 24 de estaño. La tensión compresiva se cree que se produce
10 en el estaño cuando el estaño se aplica directamente a un material de base común, tal como cobre y sus aleaciones, debido a que los átomos de estaño se difunden en el material de base más lentamente que los átomos del material de base se difunden en el revestimiento de estaño. Este comportamiento forma finalmente una capa 26 intermetálica de CuSn_x . La tensión compresiva, indicada en la Figura 15 mediante las flechas, en la capa de estaño estimula el crecimiento de microfilamentos 20 de estaño a través de la capa 22 de óxido.

15 Sin quedar unidos a ninguna teoría en particular, se cree que las partículas 40 de fluoropolímero incorporadas, como se muestra en la Figura 16, tales como Teflon®, en la capa 34 de estaño son un material blando en el revestimiento de estaño, que sirve como un amortiguador de tensión, como se muestra en la Figura 16, para aliviar la tensión compresiva causada por la difusión de los átomos de cobre del sustrato 38 de cobre en el revestimiento 34 de estaño que forma la capa 36 intermetálica de CuSn_x y reduce de ese modo la aparición de microfilamentos de estaño. El alivio de la tensión compresiva proporcionado por las partículas de fluoropolímero se representa en la Figura 16 mediante las flechas que apuntan hacia las partículas incorporadas, aliviando de ese modo la tensión e inhibiendo la formación de microfilamentos de estaño en la capa 32 de óxido de estaño.

25 La teoría de que las partículas de fluoropolímero pueden reducir la tensión compresiva se sometió a ensayo empíricamente. La Figura 17 es un gráfico que muestra las mediciones de tensión según se miden mediante difracción de rayos X (XRD) de una capa de estaño puro y un revestimiento compuesto que comprende estaño y partículas de fluoropolímero. Es evidente a partir del gráfico que la tensión compresiva disminuye a lo largo del tiempo en la capa de estaño puro, mientras que la tensión compresiva del revestimiento compuesto permanece
30 relativamente constante.

Ejemplo 14. Ensayos de dispersión

35 Se llevó a cabo un ensayo para demostrar las diferencias entre una composición de estaño electrolítica que emplea partículas de PTFE proporcionada en una dispersión revestida previamente y una composición de estaño electrolítica que emplea partículas de PTFE proporcionada en una forma sin revestir. Para una muestra comparativa A donde no está presente ninguna partícula de PTFE, se usó la composición del Ejemplo comparativo 3. Para las muestras B y C de las composiciones de estaño electrolíticas donde se proporcionan las partículas de PTFE en una dispersión revestida previamente, se usaron las composiciones preparadas de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2
40 indicados anteriormente. Para una composición D donde se proporcionan partículas de PTFE en forma sin revestir, se preparó una composición que comprendía los siguientes componentes:

100-145 g/l de $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (40 a 55 g/l de iones Sn^{2+})
150-225 ml/l de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (solución de ácido metanosulfónico al 70 % en agua)
45 16 g de polvo de PTFE seco (Teflon® TE-5069AN)
80-120 ml/l de aditivos Stannostar® 1405

50 El pH de la composición fue de 0. La solución se agitó vigorosamente en un intento por dispersar el polvo de PTFE seco. Las muestras A, B, C, y D indicadas anteriormente se pusieron en tubos de ensayo. Se muestra una fotografía de las soluciones preparadas recientemente en la Figura 18A, y de las soluciones después de 3 días de envejecimiento se muestra en la Figura 18B. Esto demuestra que en ambas Figuras 18A y 18B, las partículas sin revestir (muestra D) no se dispersaron bien en comparación con las partículas de la dispersión revestida previamente. Estas fotografías también muestran que las composiciones con las partículas revestidas previamente son muy similares en aspecto a la composición sin ninguna partícula de PTFE, incluso después de tres días, lo que
55 demuestra una dispersión uniforme de las nanopartículas y una buena vida en anaquel.

60 Se depositó un revestimiento compuesto usando la muestra D de composición de este Ejemplo y las condiciones que se describen en el Ejemplo 4. Las imágenes de SEM del revestimiento se muestran en las Figuras 19A (5000x aumentos) y 19B (20.000x aumentos). Las imágenes de SEM muestran grandes partículas sobre la superficie del revestimiento compuesto, indicativo de deposición de grandes partículas de PTFE aglomeradas. Esto está en contraposición con los depósitos que se muestran en las Figuras 2 y 3, que muestran revestimientos compuestos relativamente uniformes.

EJEMPLO 15. Composición de metalización electrolítica para depositar un revestimiento compuesto que comprende estaño y partículas de fluoropolímero

65

Se prepararon varias composiciones para metalizar electrolíticamente un revestimiento compuesto basado en estaño mate que comprende nanopartículas de fluoropolímero, que comprendían los siguientes componentes:

- 5 155 a 265 g/l de $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (60 a 100 g/l de iones Sn^{2+})
- 70 a 180 ml/l de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (solución de ácido metanosulfónico al 70 % en agua)
- 5, 10, 20, y 30 ml/l de dispersión de PTFE
- 1 a 4 g/l de hidroquinona
- 5 a 10 g/l de Lugalvan BNO 12
- 50 a 120 ppm de Dodigen 226
- 10 5 a 20 ppm de Fluowet PL 80

El pH de la composición fue 0. Se preparó un litro de esta composición.

15 **Ejemplo 16. Medición del contenido de flúor en y ángulo de humectación de revestimientos compuestos**

15 Se metalizaron cuatro revestimientos compuestos que comprenden nanopartículas de fluoropolímero de estaño (usando las composiciones de metalización electrolítica del Ejemplo 15) sobre láminas delgadas de cobre. Los revestimientos se depositaron usando la composición del Ejemplo 15, en la que la concentración de la dispersión de PTFE fue de 5 ml/l, 10 ml/l, 20 ml/l, y 30 ml/l. Las muestras se metalizaron en un vaso de precipitados, y se

20 proporcionó agitación usando una barra de agitación. Para depositar los revestimientos compuestos que comprenden estaño y nanopartículas de fluoropolímero, la densidad de corriente aplicada fue de 15 ASD, la duración de la metalización fue de 20 segundos, y el espesor del depósito fue de 2,5 micrómetros, para una velocidad de metalización de 7,5 micrómetros por minuto.

25 El contenido de flúor de cada uno de los revestimientos compuestos se midió usando EDS en función de la concentración de dispersión de PTFE en la solución de deposición. La Figura 20 es un gráfico que muestra que el aumento en el contenido de flúor de la composición del Ejemplo 15 fue lineal para cada concentración de dispersión de PTFE ($R^2 = 0,9858$).

30 También se midieron los ángulos de humectación para los revestimientos compuestos depositados a partir de las composiciones de metalización electrolítica preparadas a partir de las composiciones del Ejemplo 15. La Figura 21 representa el aumento en el ángulo de humectación observado en los revestimientos compuestos depositados a partir de las composiciones del Ejemplo 15. El aumento en el ángulo de humectación es indicativo de una hidrofobicidad creciente, que además indica una mayor resistencia a la corrosión y una mayor lubricidad.

35 **Ejemplo 17. Reflujo exento de plomo y soldabilidad**

Se sometieron dos revestimientos compuestos depositados a partir de la composición del Ejemplo 15 que tenía 30 ml/l de dispersión de PTFE sobre láminas delgadas de cobre a 1x reflujo exento de plomo y se inspeccionaron

40 visualmente. La Figura 22 es una fotografía óptica de dos de las tiras metálicas pulidas. No se observó ninguna decoloración debida a la oxidación en ningún revestimiento compuesto después de 1x reflujo exento de plomo. Las Figuras 23A (500x aumentos), 23B (2000x aumentos), y 23C (5000x aumentos) son imágenes de SEM de una de las tiras metálicas pulidas después de 1x reflujo exento de plomo. Incluso con 5000x aumentos, no existe ninguna oxidación ni crecimiento de microfilamentos de estaño.

45 La soldabilidad de los revestimientos compuestos se sometió a ensayo cualitativamente a través de múltiples renovaciones del baño metálico. Se muestran tres tiras metálicas pulidas que tienen revestimientos compuestos sobre las mismas, que se humedecieron por soldadura en las Figuras 24, 25, y 26. La tira metálica pulida humedecida para soldadura que se muestra en la Figura 24 se revistió con una composición de metalización de estaño-fluoropolímero reciente del Ejemplo 15 que tenía 30 ml/l de dispersión de PTFE. La tira metálica pulida humedecida para soldadura que se muestra en la Figura 25 se revistió con una composición de metalización de estaño-fluoropolímero que tenía 30 ml/l de dispersión de PTFE, en la que los componentes de estaño y fluoropolímero se repusieron a través de una renovación del baño. La tira metálica pulida humedecida para soldadura que se muestra en la Figura 26 se revistió con una composición de metalización de estaño-fluoropolímero

50 que tenía 30 ml/l de dispersión de PTFE, en la que los componentes de estaño y fluoropolímero se repusieron a través de dos renovaciones del baño. Se puede observar a partir de las Figuras 24, 25, y 26 que los revestimientos compuestos de la invención son fácilmente humedecibles por soldadura y que la soldabilidad del revestimiento es reproducible a través de múltiples renovaciones del baño.

60 En vista de lo expuesto anteriormente, se observará que se consiguen varios objetivos de la invención y se obtienen otros resultados ventajosos.

65 Cuando se presentan elementos de la presente invención o de la realización o realizaciones preferentes de las mismas, los artículos "uno", "una", "el", "la", "dicho" y "dicha" se pretende que indiquen que existen uno o más de los elementos. Por ejemplo, que la descripción precedente y las siguientes reivindicaciones se refieran a "un" componente eléctrico significa que existen uno o más de tales componentes. Los términos "comprender", "incluir" y

"tener" se pretende que sean inclusive y significan que puede haber elementos adicionales distintos de los elementos enumerados.

REIVINDICACIONES

1. Un método para aplicar un revestimiento compuesto sobre una superficie metálica de un componente eléctrico, comprendiendo el método:
 - 5 poner en contacto la superficie metálica con una composición de metalización electrolítica que comprende (a) una fuente de iones de estaño, y (b) una dispersión premezclada de partículas de fluoropolímero que tienen un tamaño medio aritmético de partícula entre 10 y 500 nanómetros, y una distribución del tamaño de partícula en la que al menos un 30 % en volumen de las partículas tiene un tamaño de partícula de menos de 100 nm, en el que
 - 10 las partículas de fluoropolímero tienen un revestimiento de premezcla de moléculas de tensioactivo sobre las mismas;
 - en el que la dispersión de premezcla comprende dichas partículas de fluoropolímero, un tensioactivo no iónico, y un tensioactivo catiónico
 - 15 y
 - aplicar una fuente externa de electrones a la composición de metalización electrolítica para depositar electrolíticamente de ese modo el revestimiento compuesto sobre la superficie metálica, en el que el revestimiento compuesto comprende estaño y las partículas de fluoropolímero.
2. El método de la reivindicación 1 en el que las partículas de fluoropolímero constituyen entre un 1 % en peso y un
 - 20 10 % en peso de la composición de metalización electrolítica.
3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2 en el que la fuente de iones de estaño es suficiente para proporcionar una concentración de iones Sn^{2+} entre 10 g/l y 100 g/l.
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que la fuente de iones de estaño es suficiente
 - 25 para proporcionar una concentración de iones Sn^{2+} entre 10 g/l y 100 g/l, las partículas de fluoropolímero constituyen entre un 1 % en peso y un 10 % en peso de la composición de metalización electrolítica, la composición de metalización electrolítica tiene un pH entre 0 y 3, al menos un 80 % en volumen de las partículas de fluoropolímero tienen un tamaño de partícula de menos de 200 nm, y el revestimiento compuesto comprende entre un 1 % en peso
 - 30 y un 5 % en peso de las partículas de fluoropolímero.
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que los revestimientos de tensioactivo tienen una carga media por molécula de tensioactivo entre +0,1 y +1.
6. El método de la reivindicación 1 en el que la composición de metalización electrolítica comprende (a) una fuente
 - 35 de iones de estaño suficiente para proporcionar una concentración de iones Sn^{2+} entre 10 g/l y 100 g/l, (b) un ácido en una concentración suficiente para impartir un pH de composición entre 0 y 3, y (c) una dispersión premezclada de partículas de fluoropolímero que tienen un tamaño medio de partícula entre 10 y 500 nanómetros y que tienen un revestimiento de premezcla de tensioactivo sobre las mismas, para proporcionar una concentración de partículas de fluoropolímero entre un 1 % en peso y un 10 % en peso de la composición de metalización electrolítica.
 - 40
7. El método de la reivindicación 6 en el que el revestimiento de tensioactivo está cargado positivamente en su mayoría.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el revestimiento compuesto comprende
 - 45 estaño y entre un 1 % en peso y un 5 % en peso de partículas de fluoropolímero.

FIG. 1

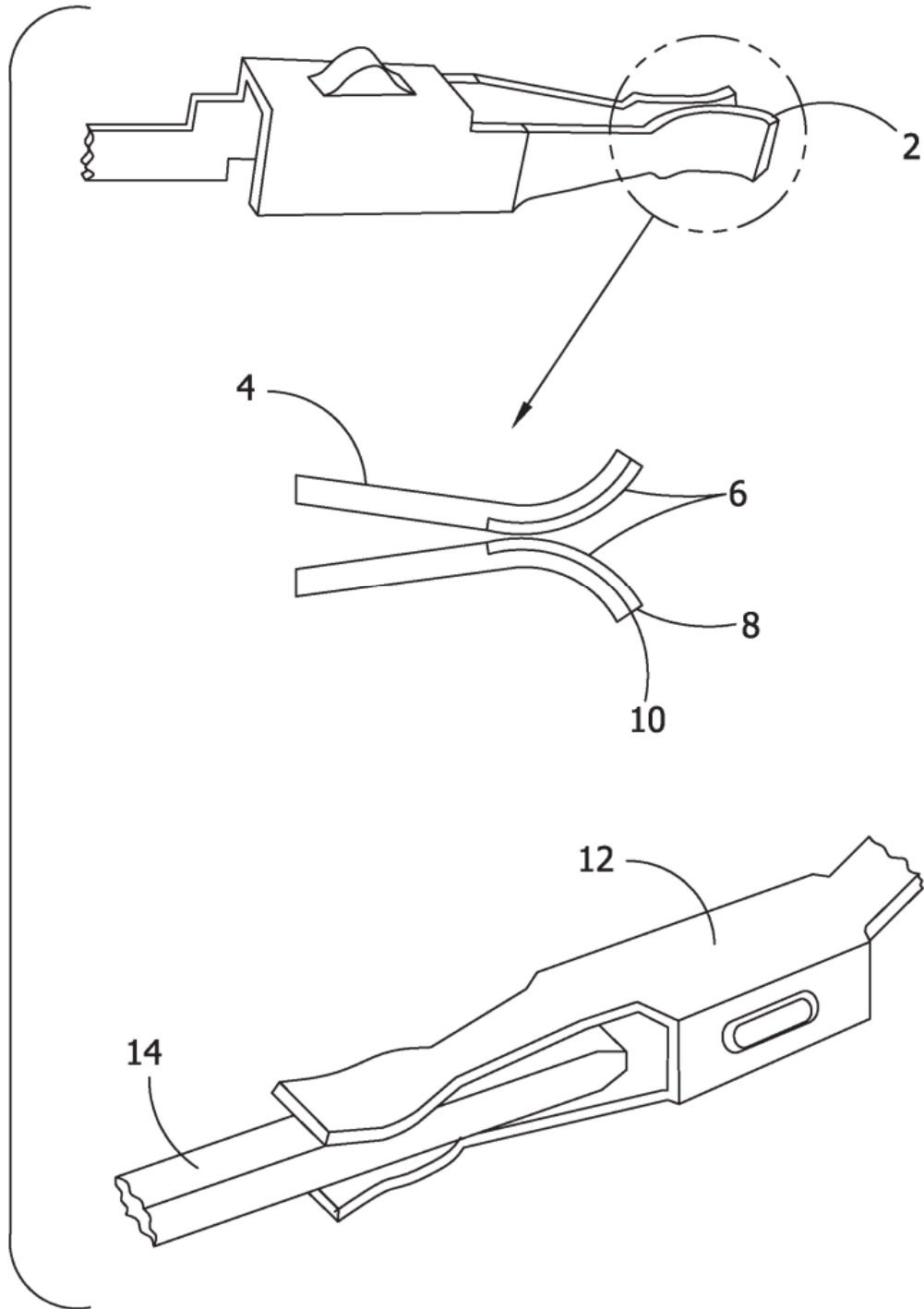


FIG. 2

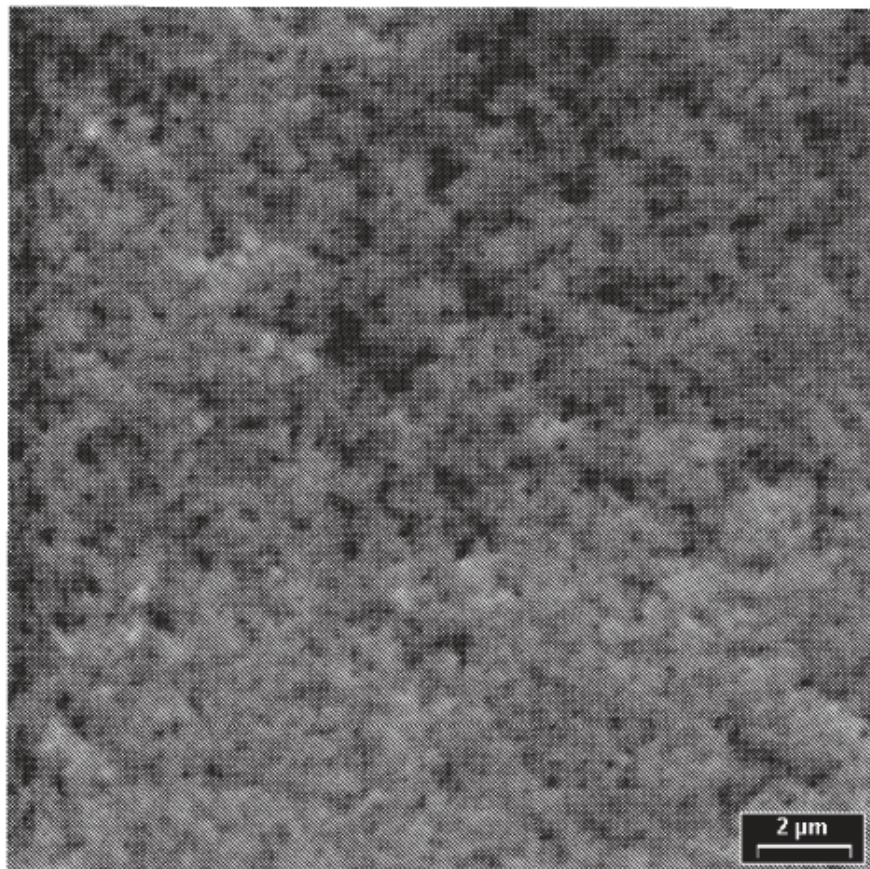


FIG. 3

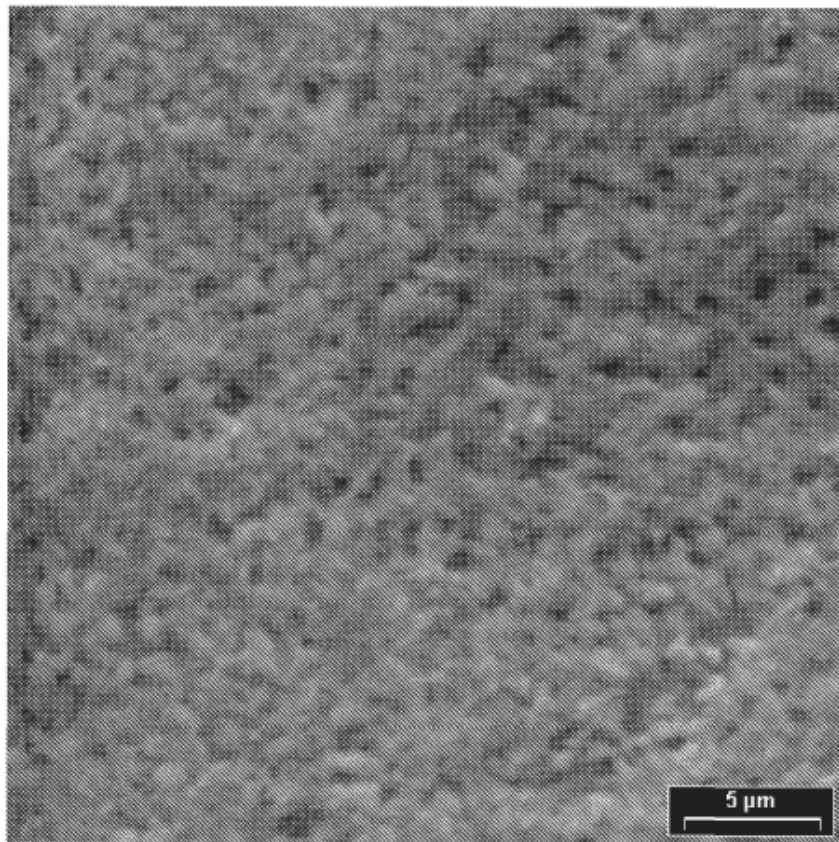
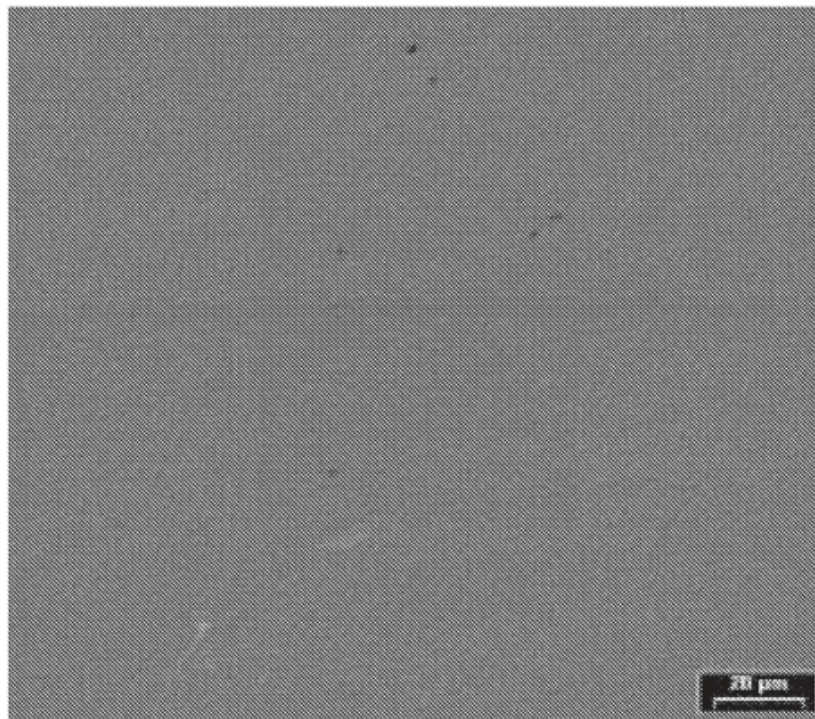
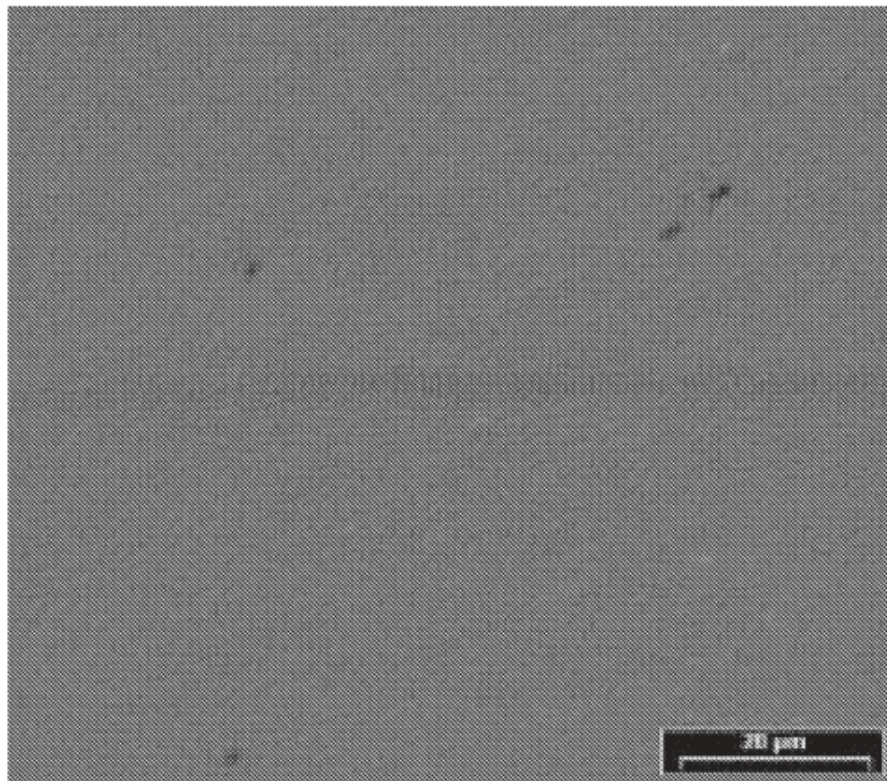


FIG. 4A



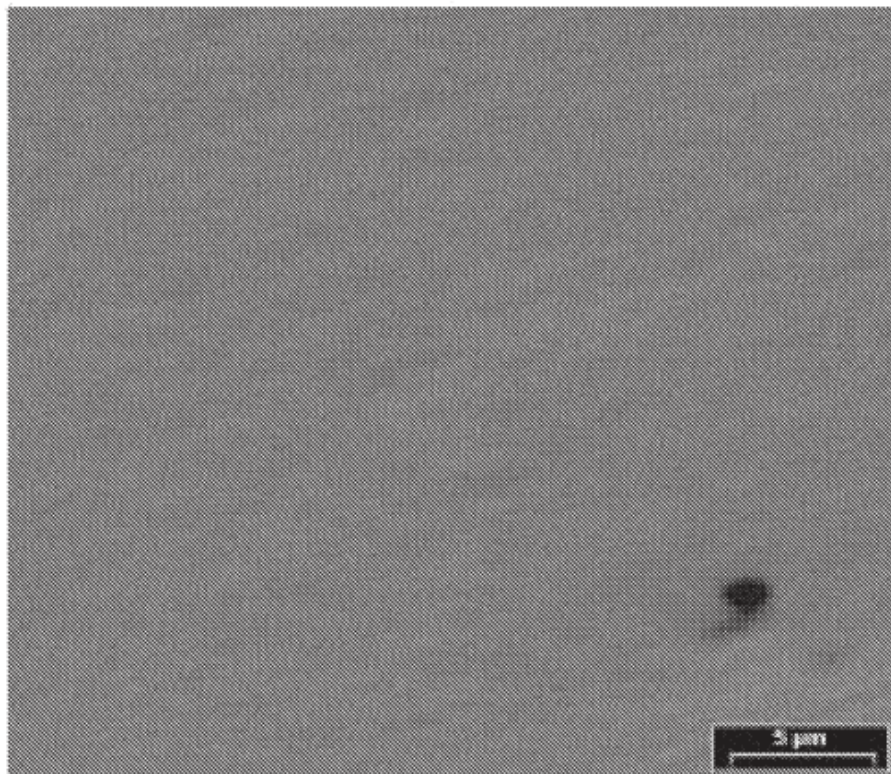
500X original

FIG. 4B



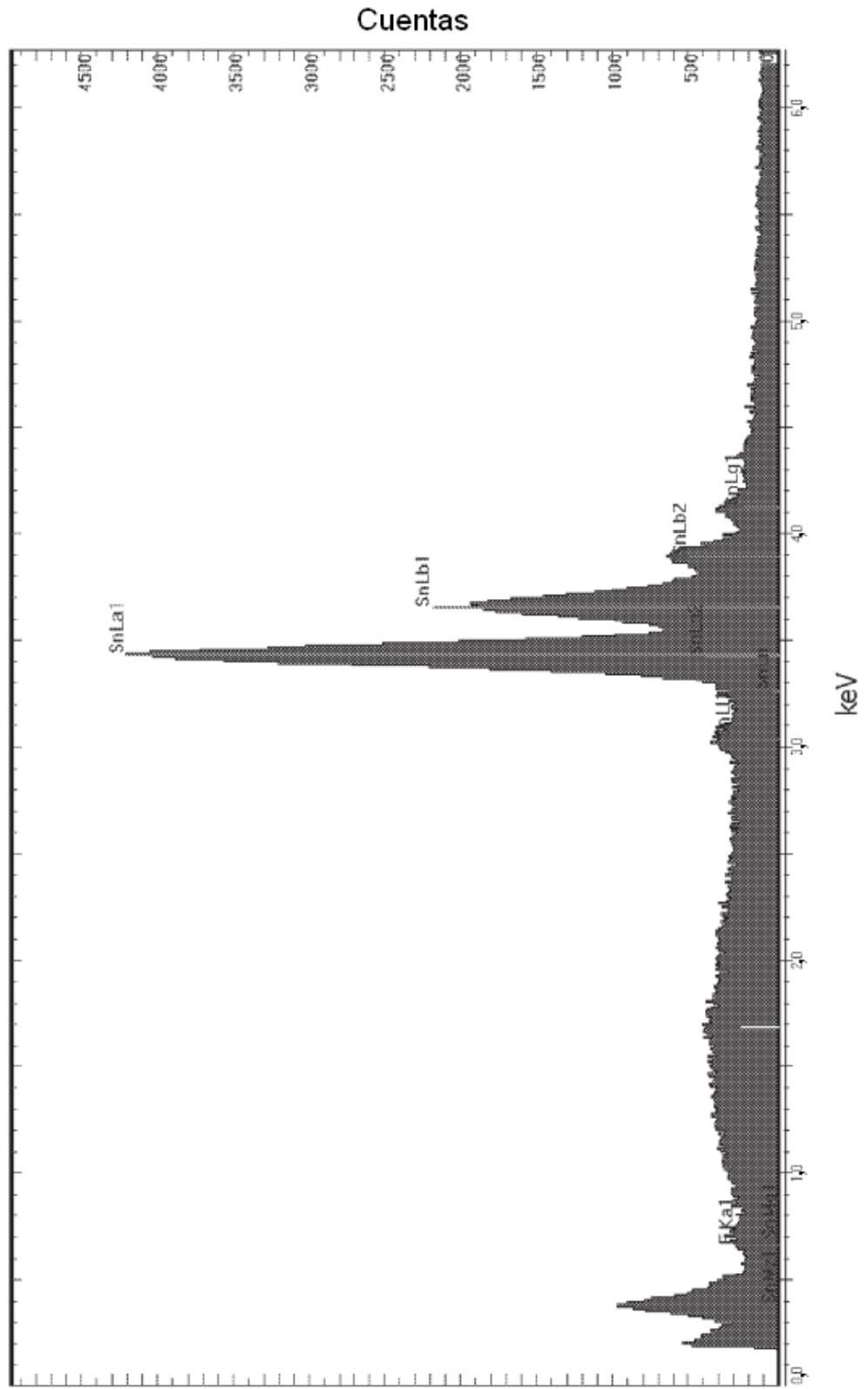
1KX original

FIG. 4C



3KX original

FIG. 5A



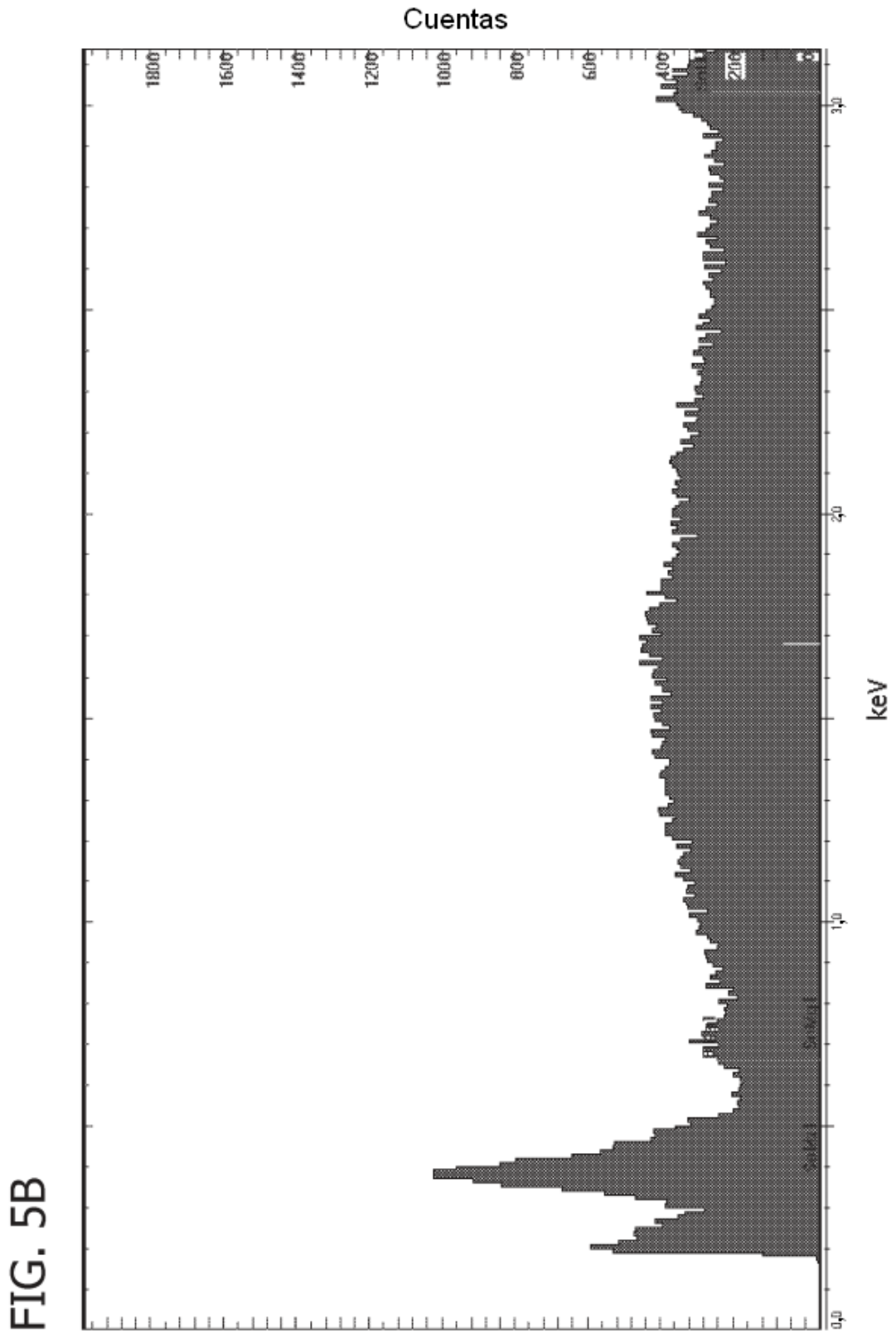


FIG. 5B

FIG. 6A

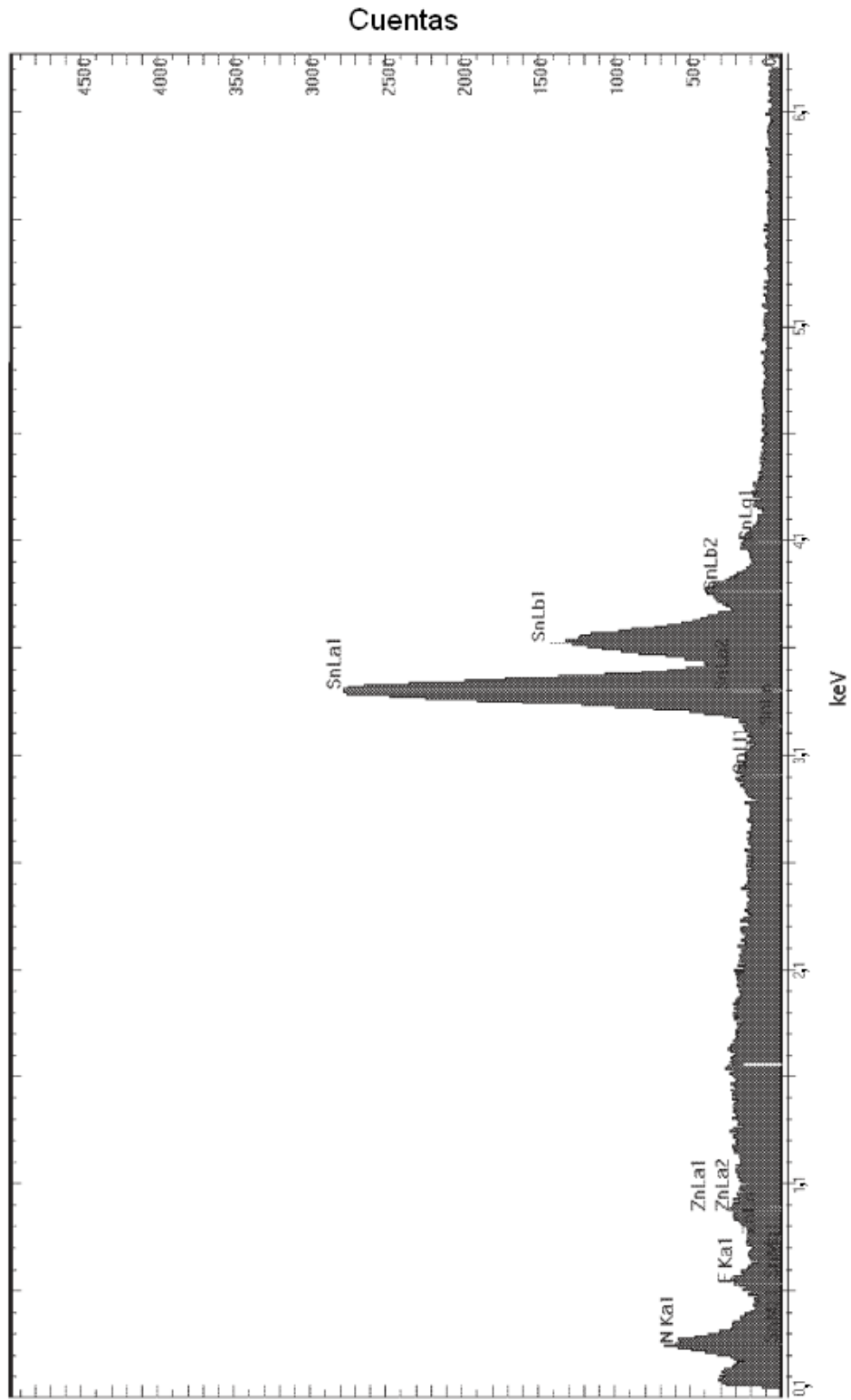


FIG. 6B

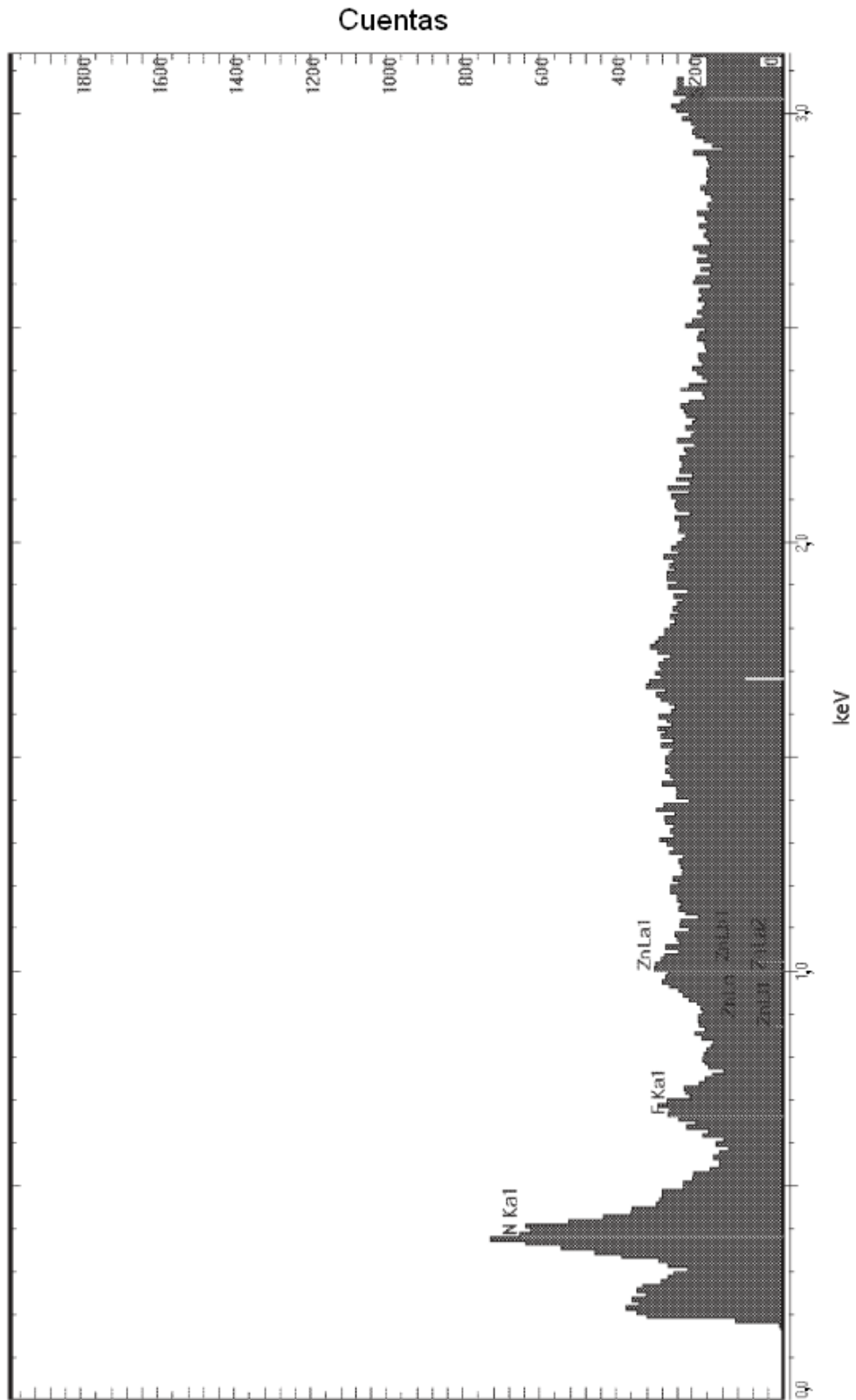


FIG. 7A

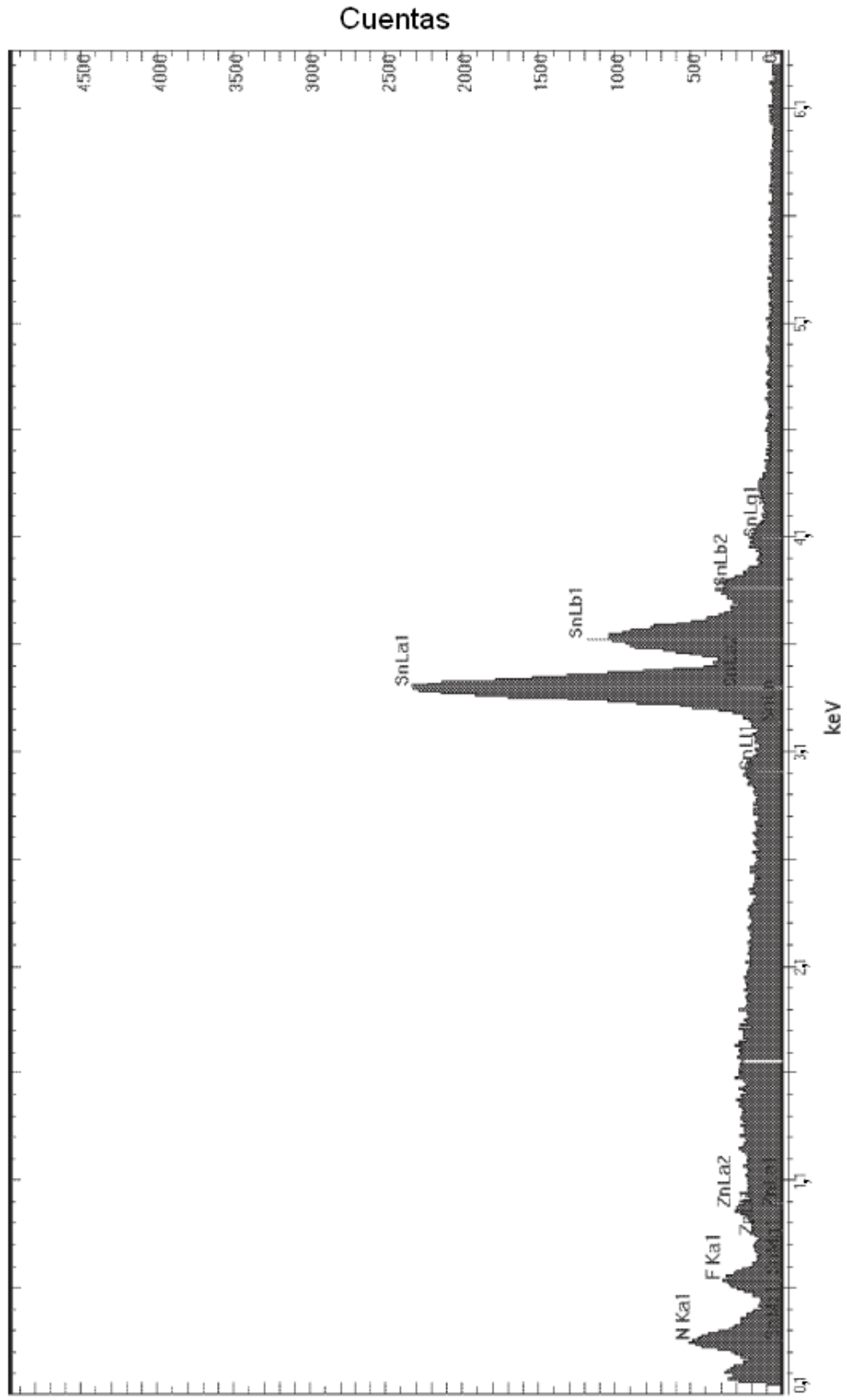


FIG. 7B

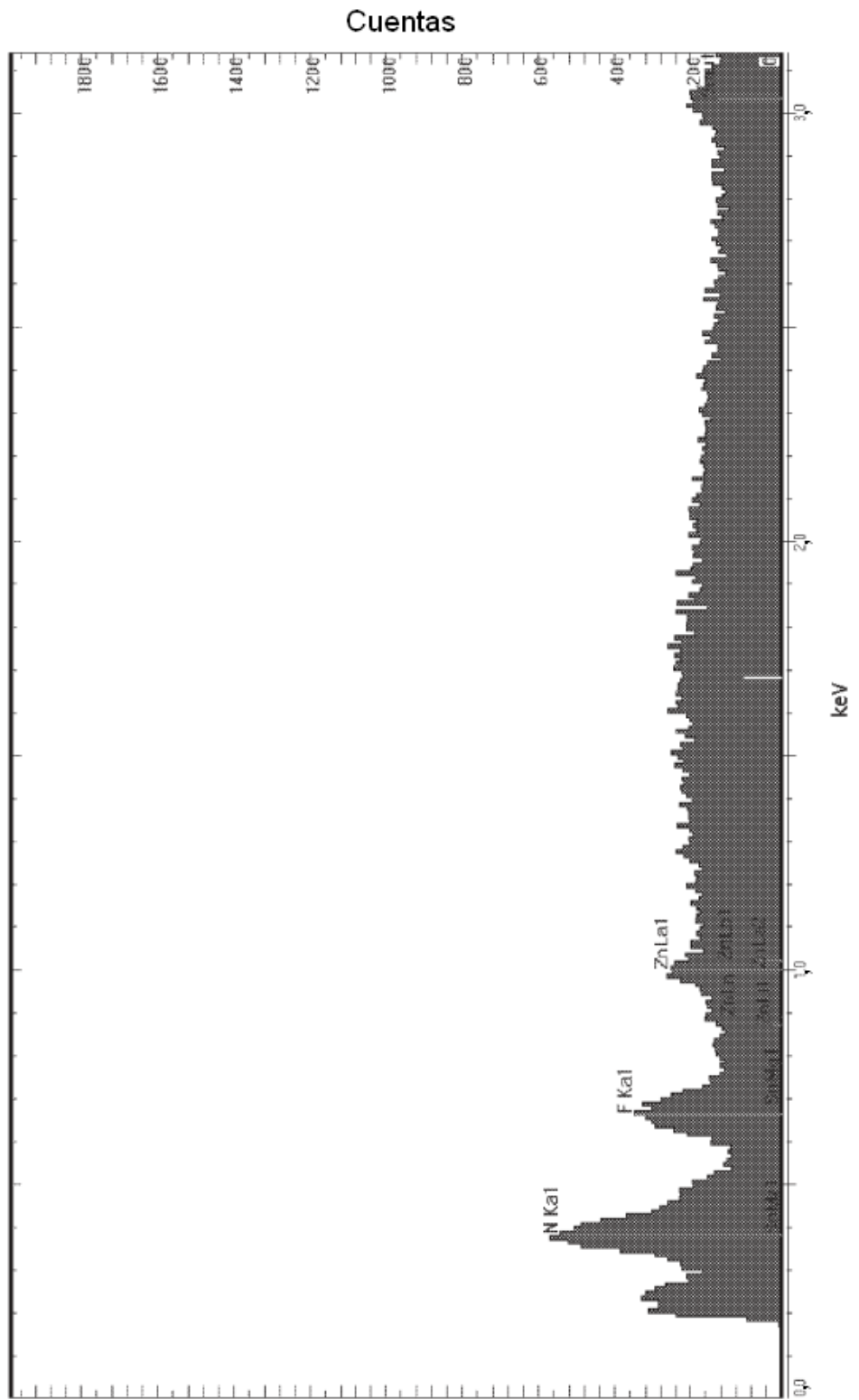


FIG. 8A

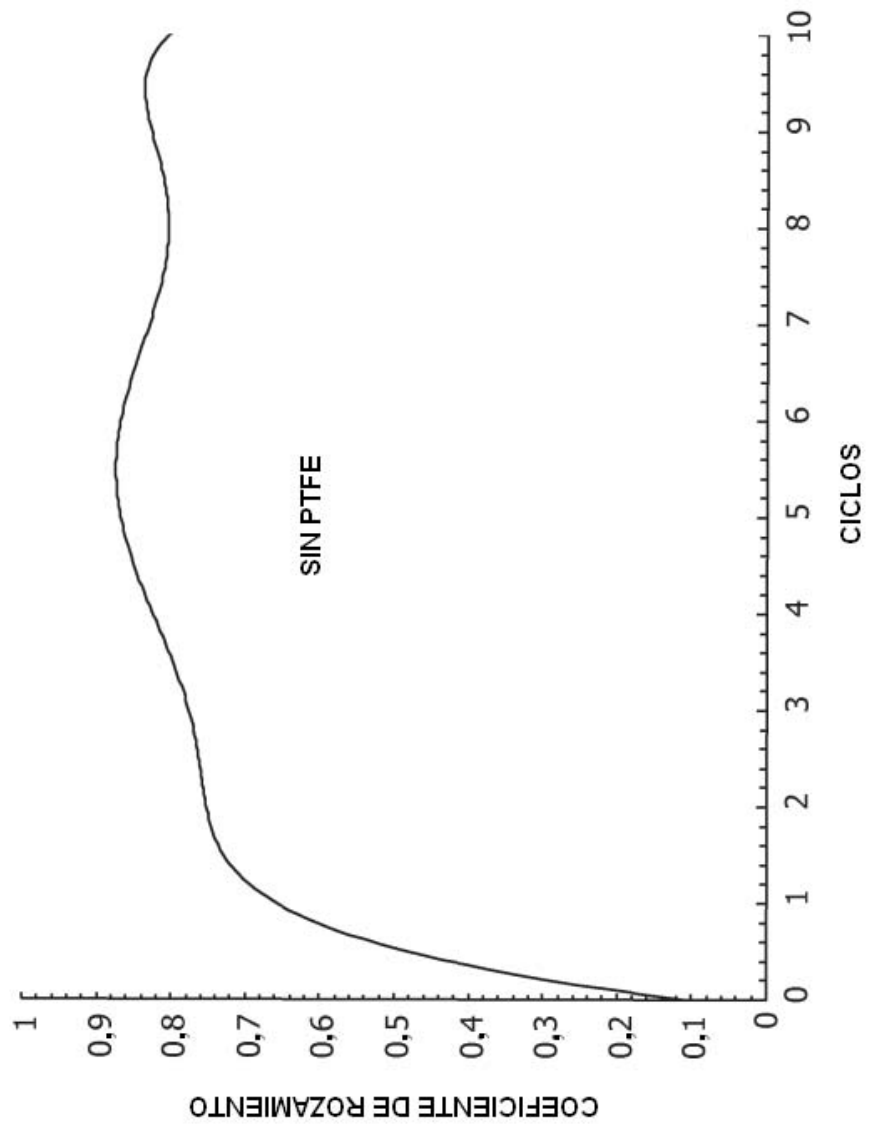


FIG. 8B

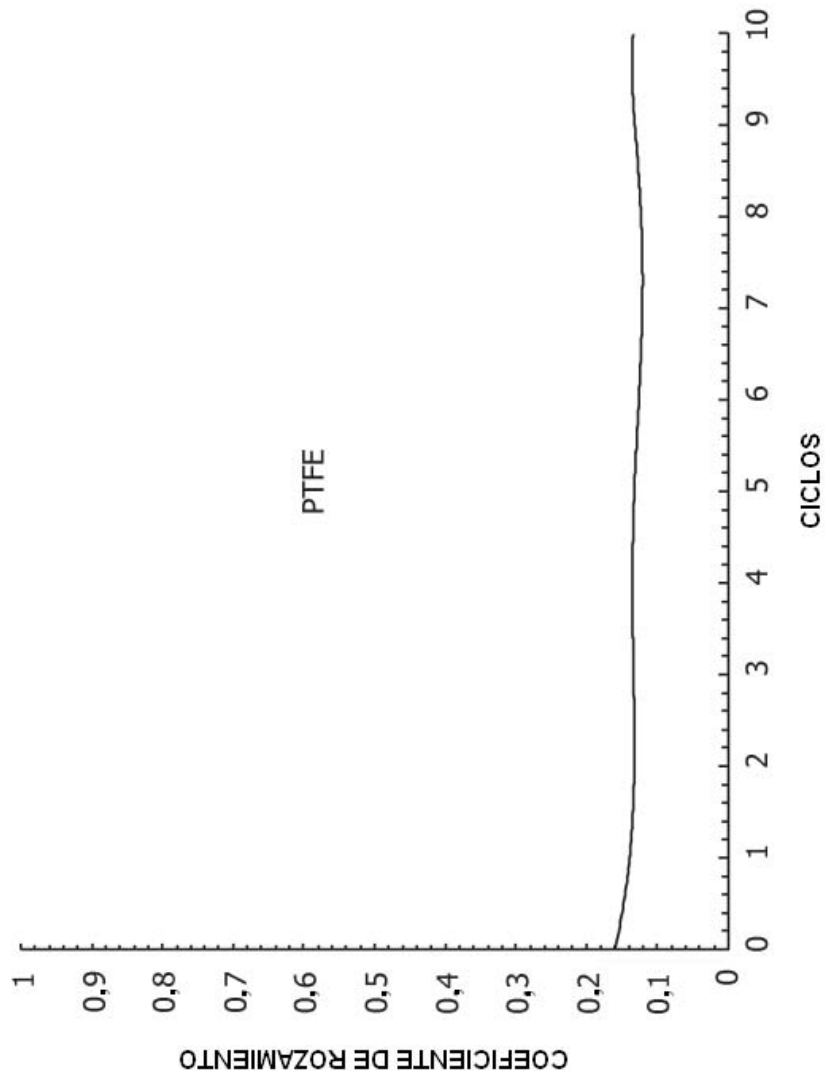


FIG. 9A

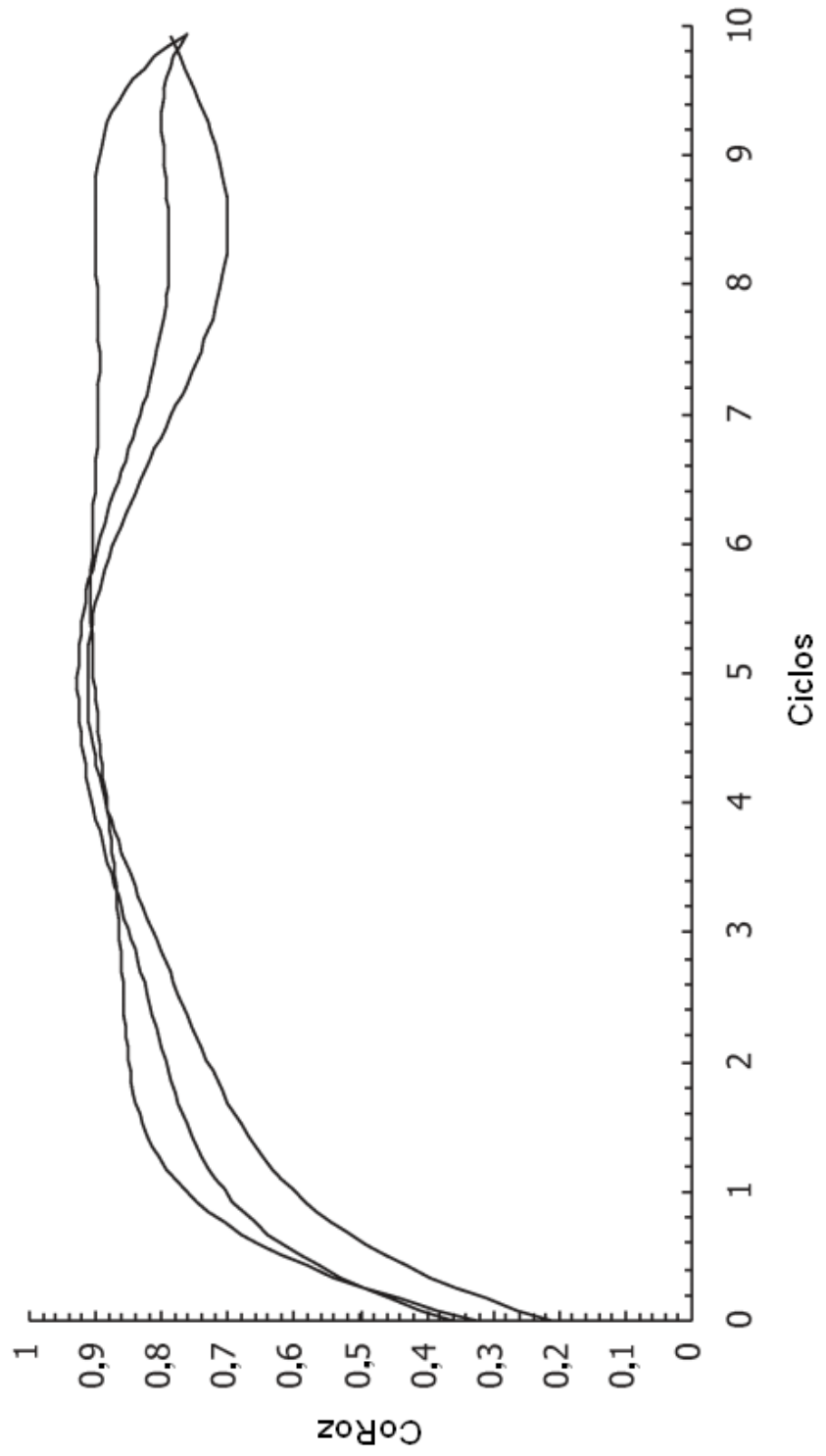


FIG. 9B

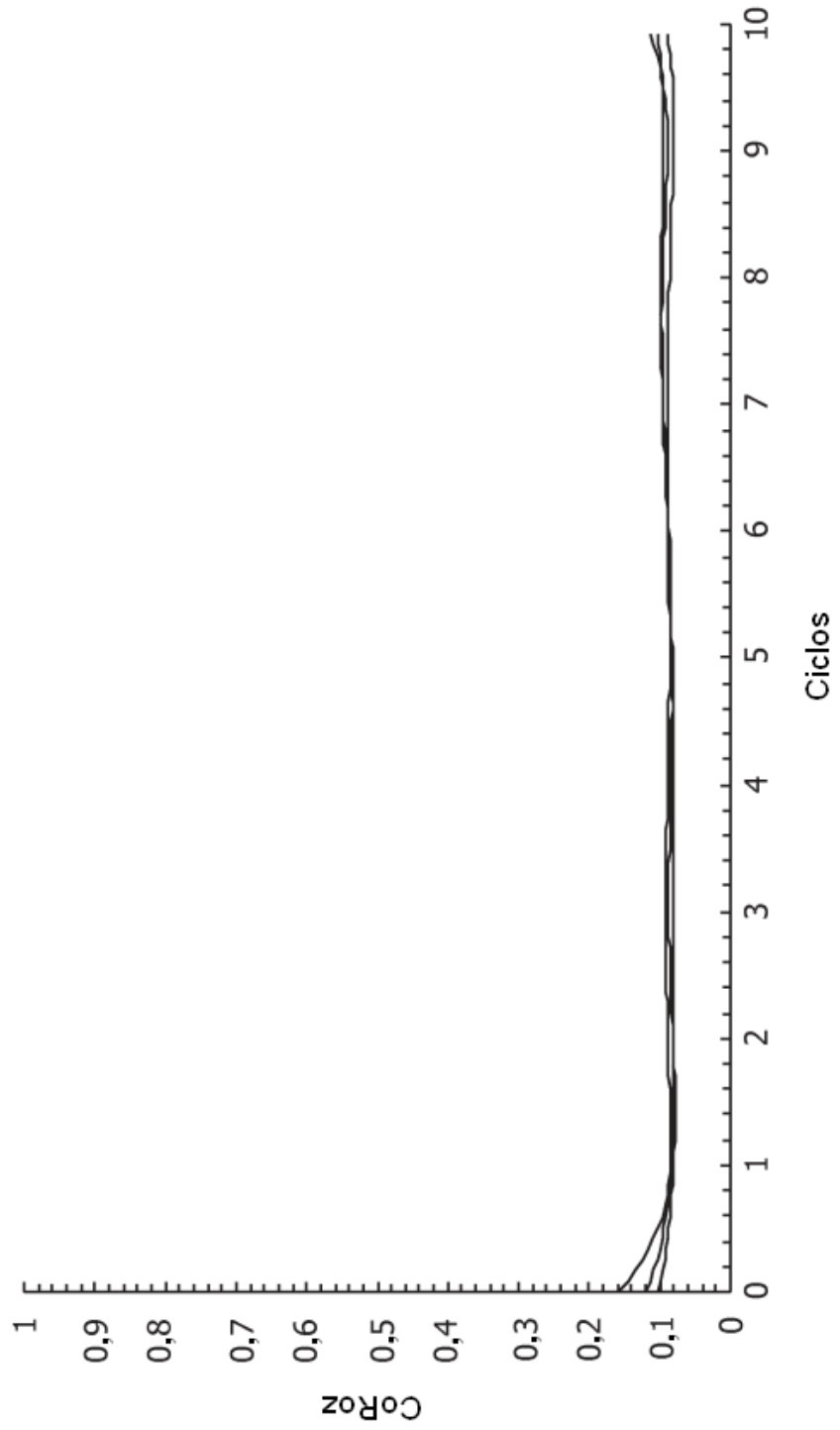


FIG. 9C

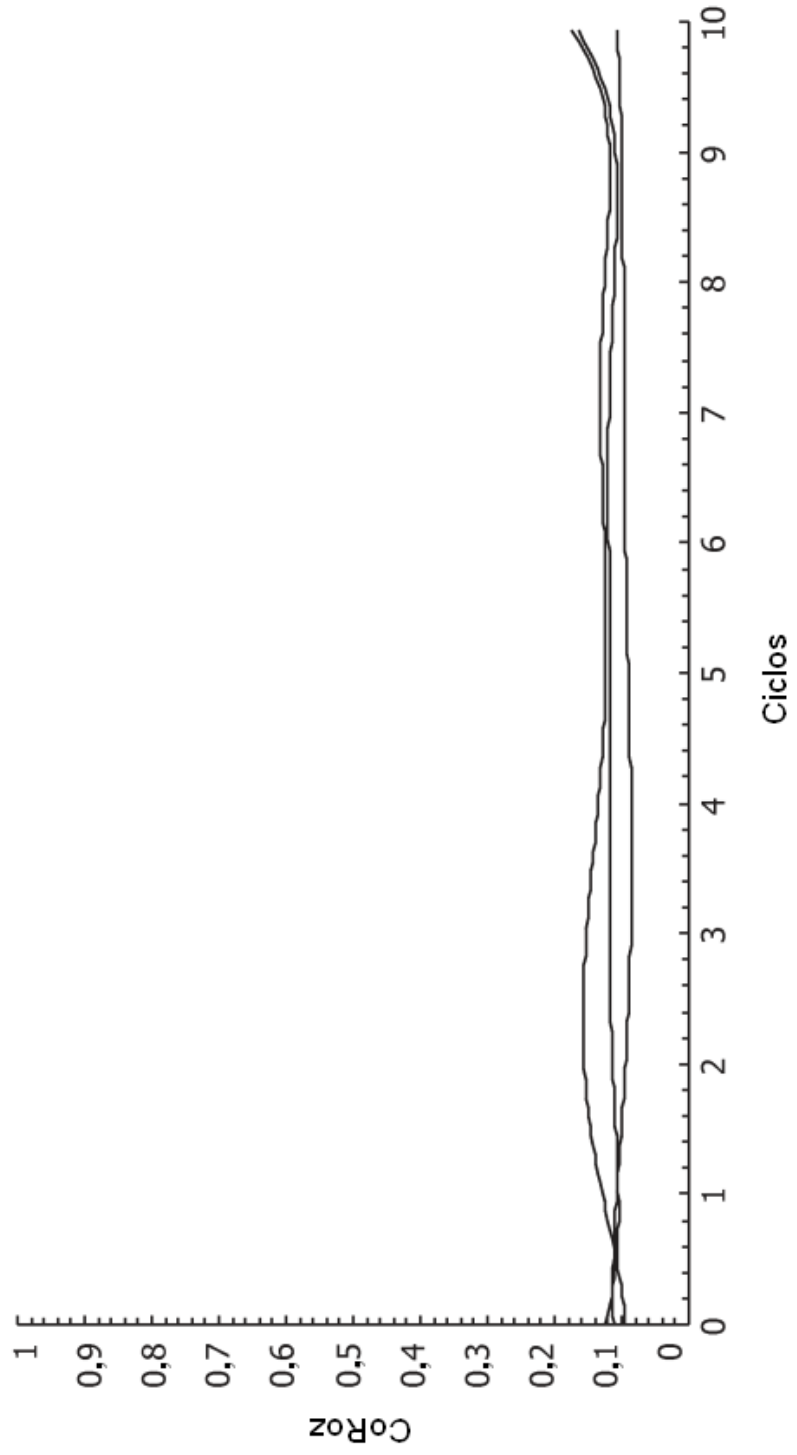


FIG. 10A

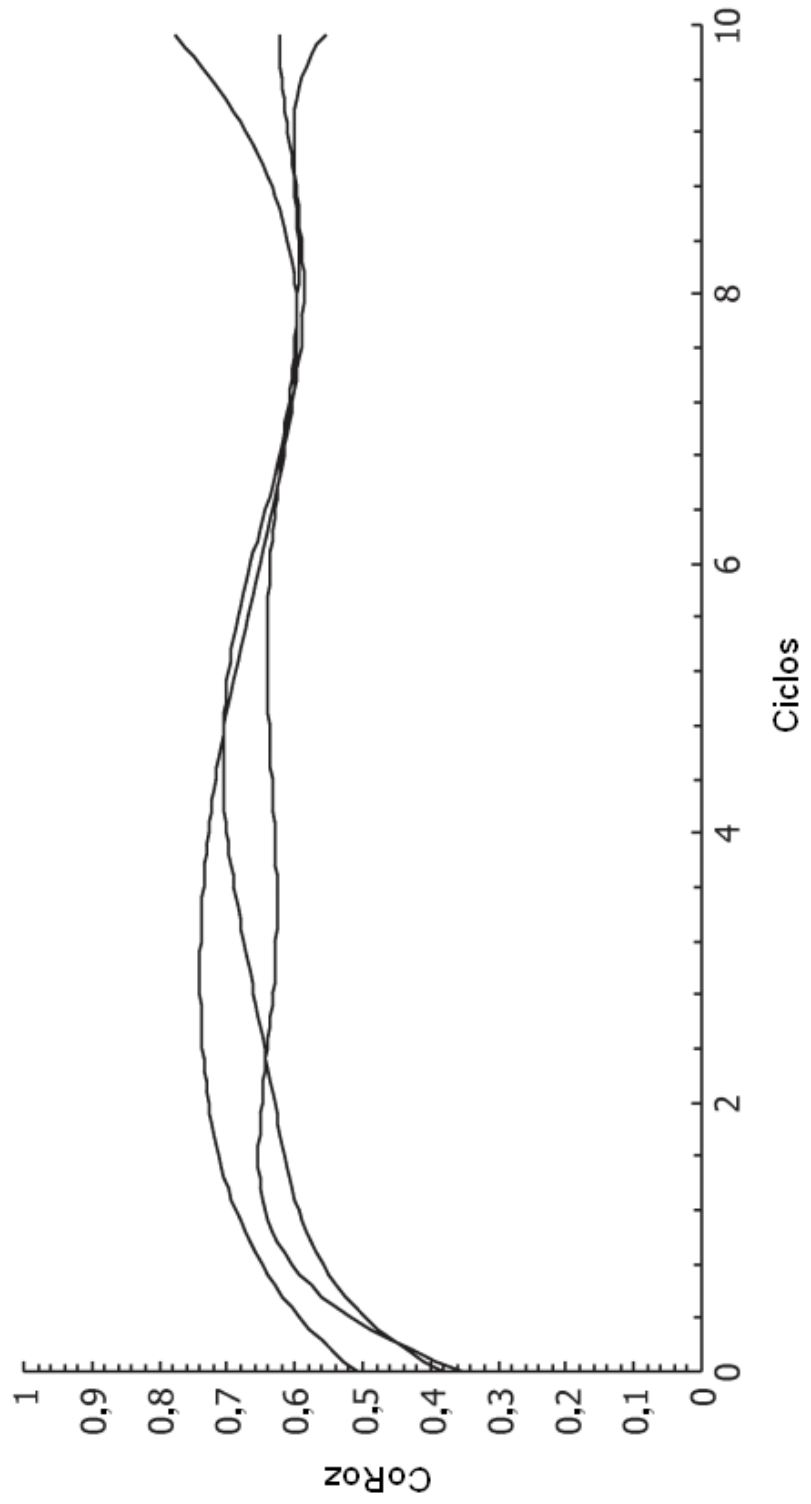


FIG. 10B

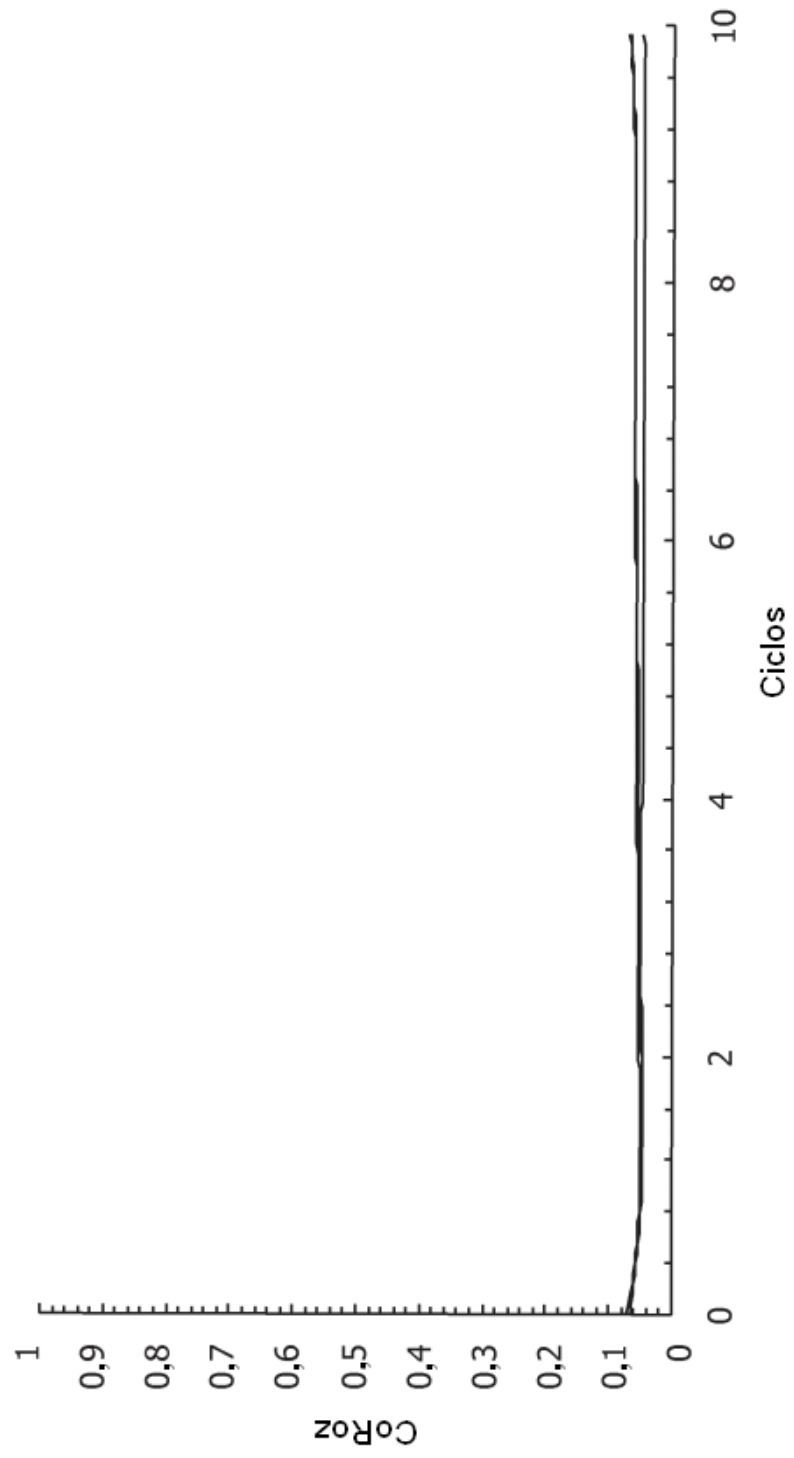


FIG. 10C

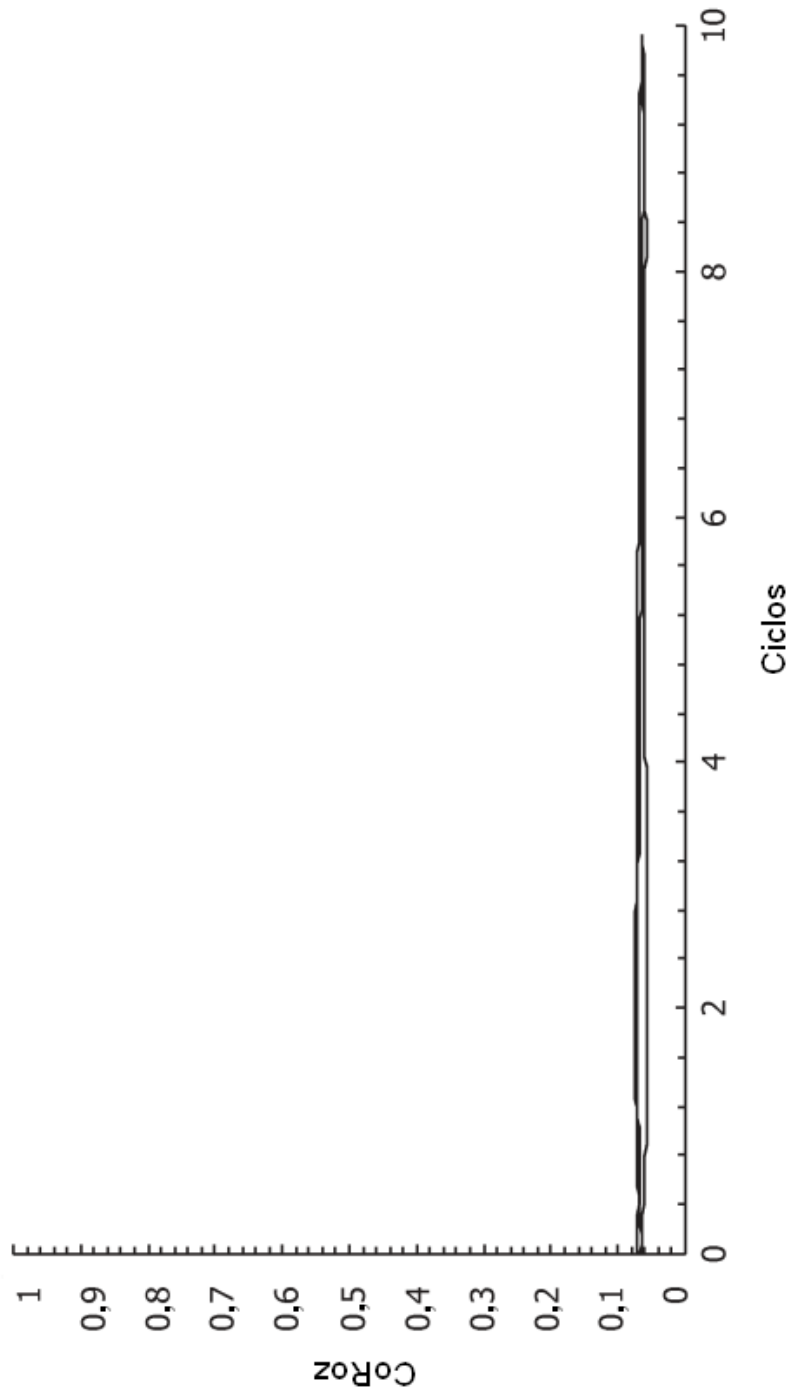


FIG. 11A

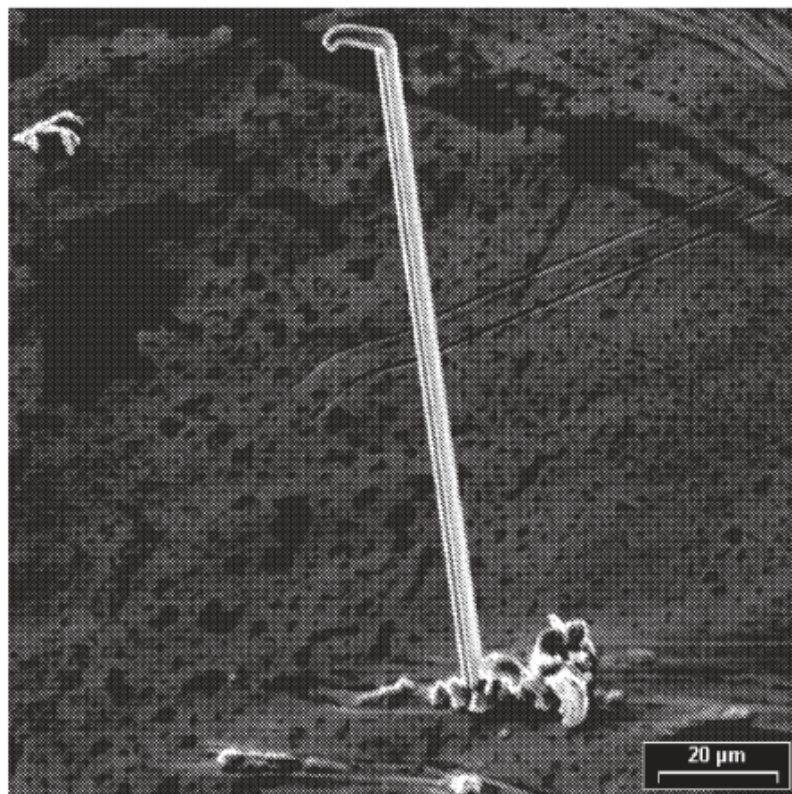


FIG. 11B

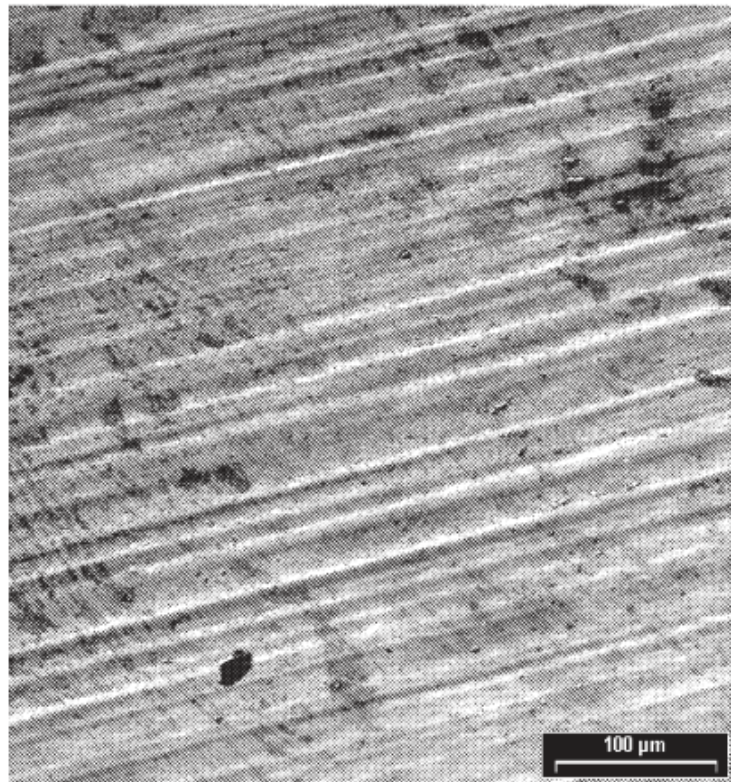


FIG. 11C

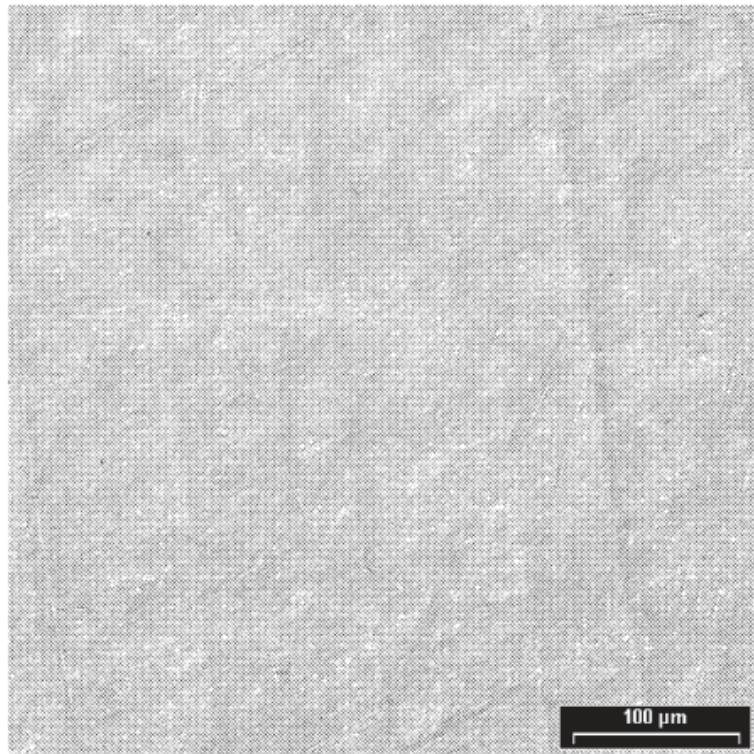


FIG. 12A

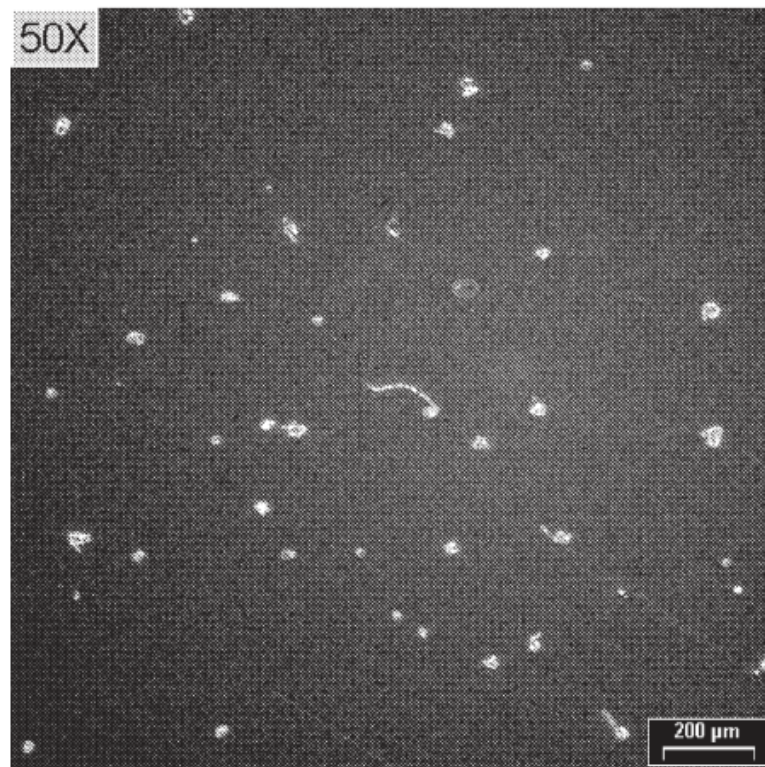


FIG. 12B

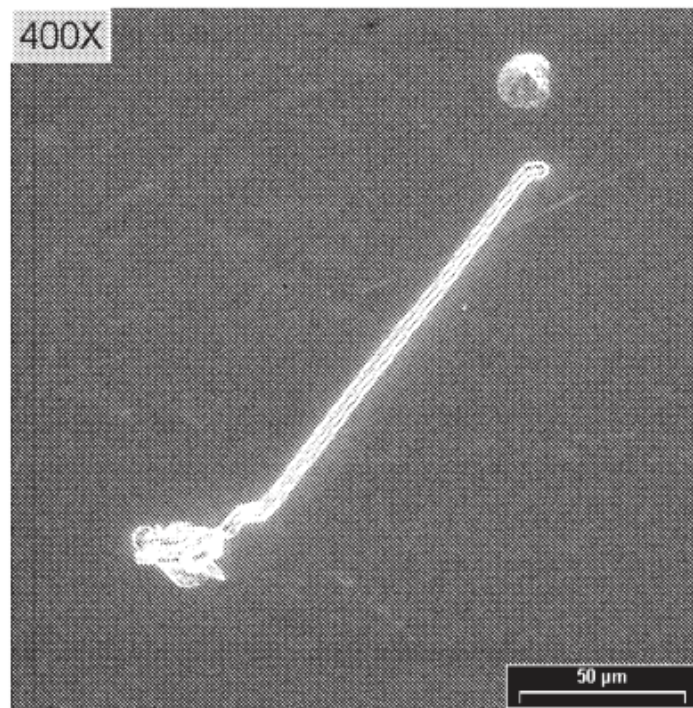


FIG. 13A

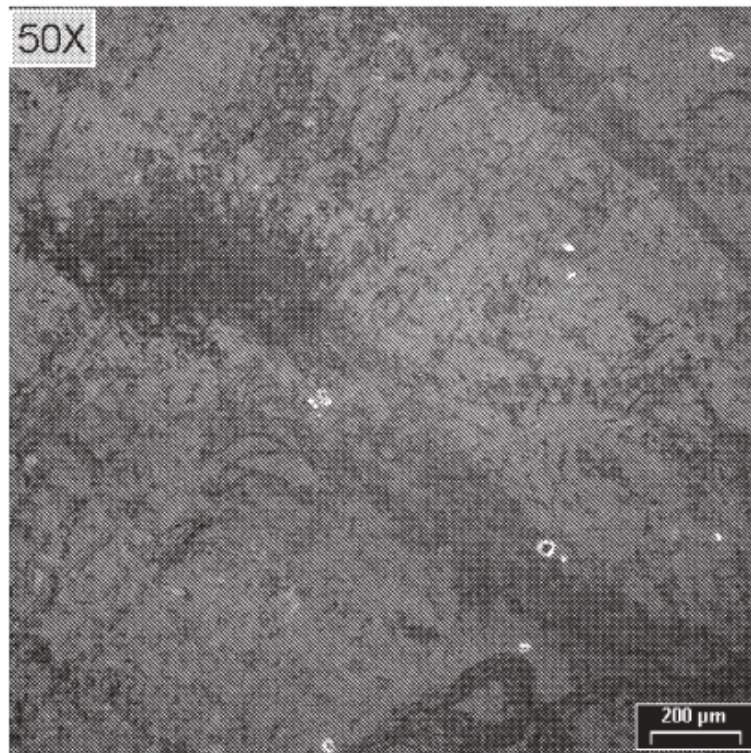


FIG. 13B

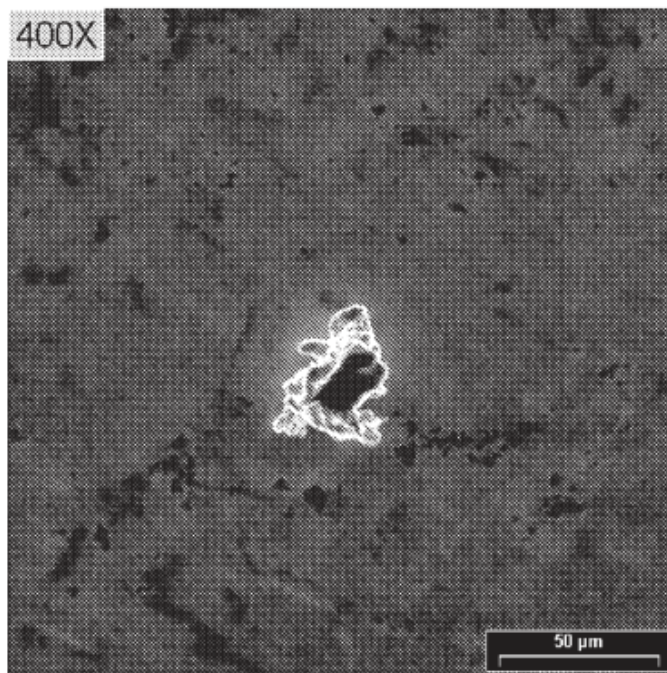


FIG. 14A

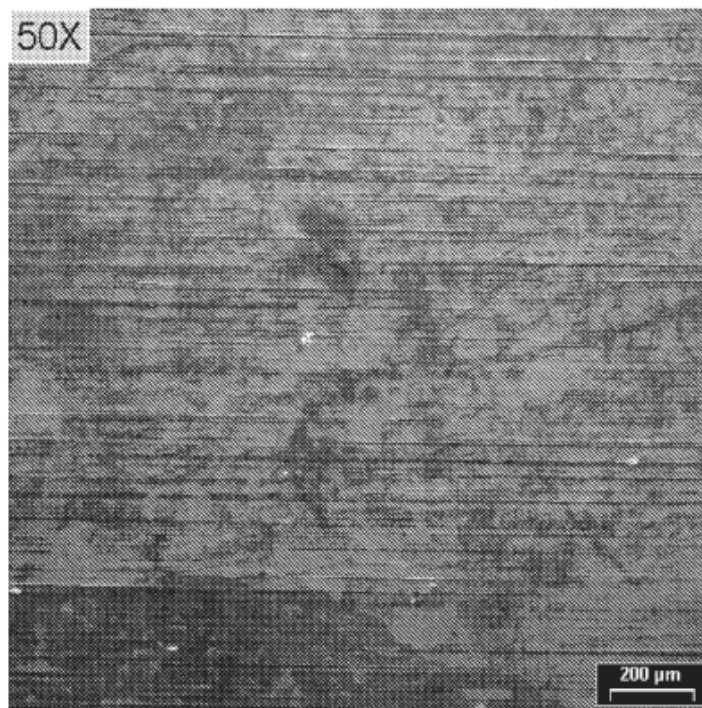
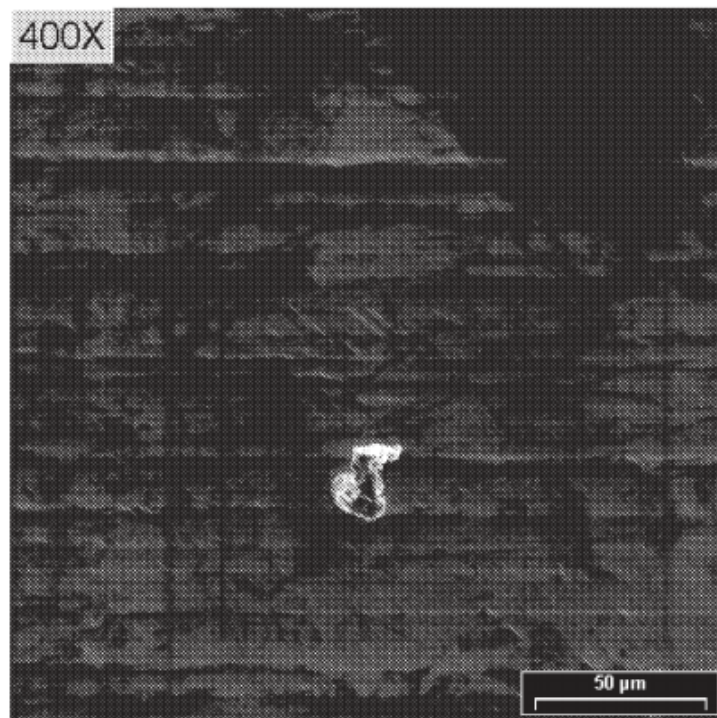


FIG. 14B



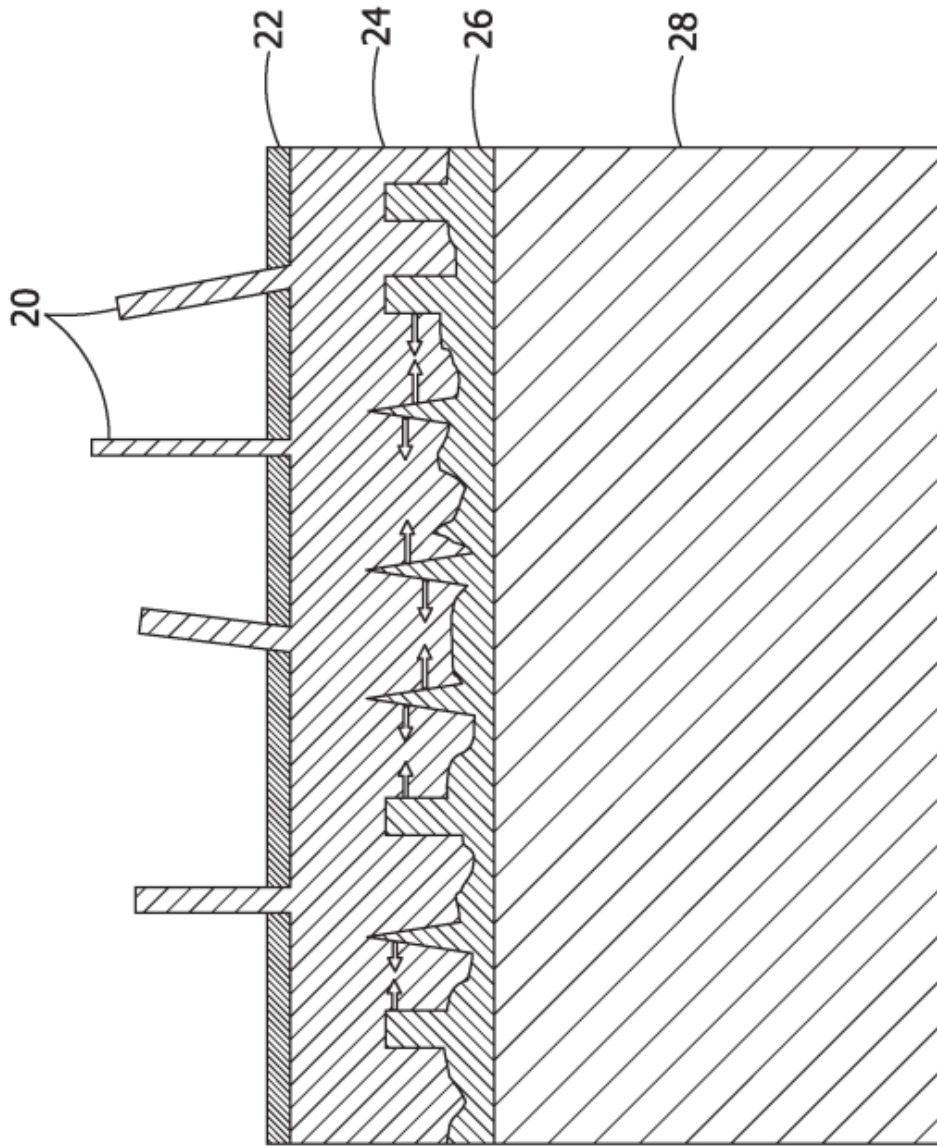


FIG. 15

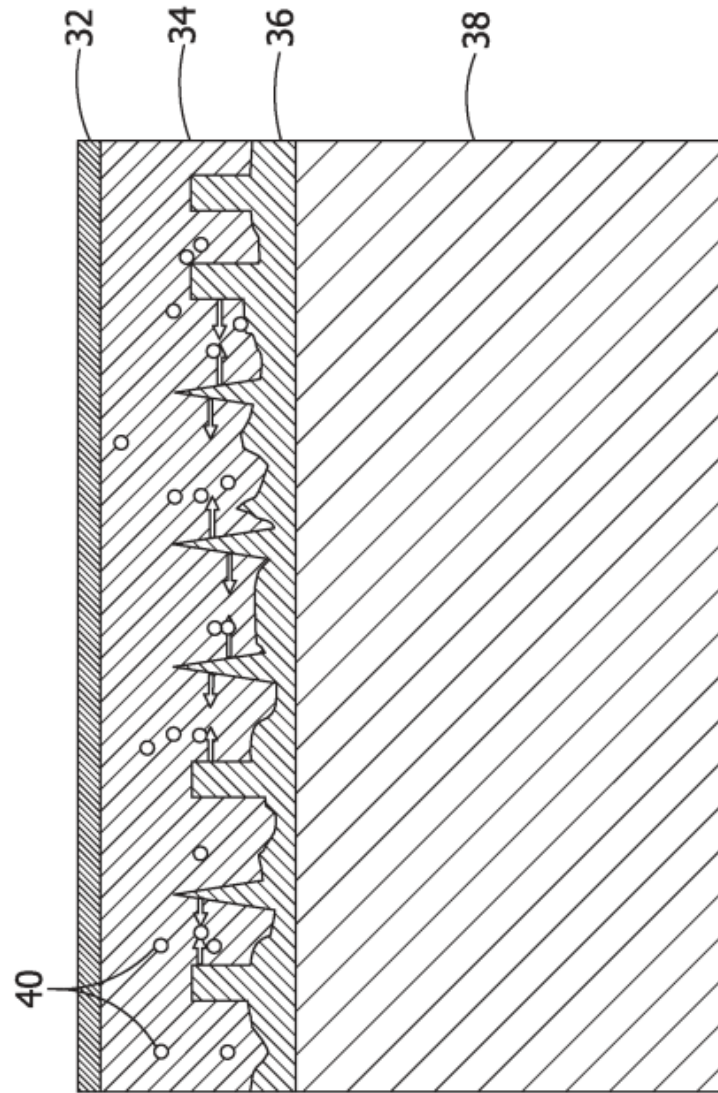
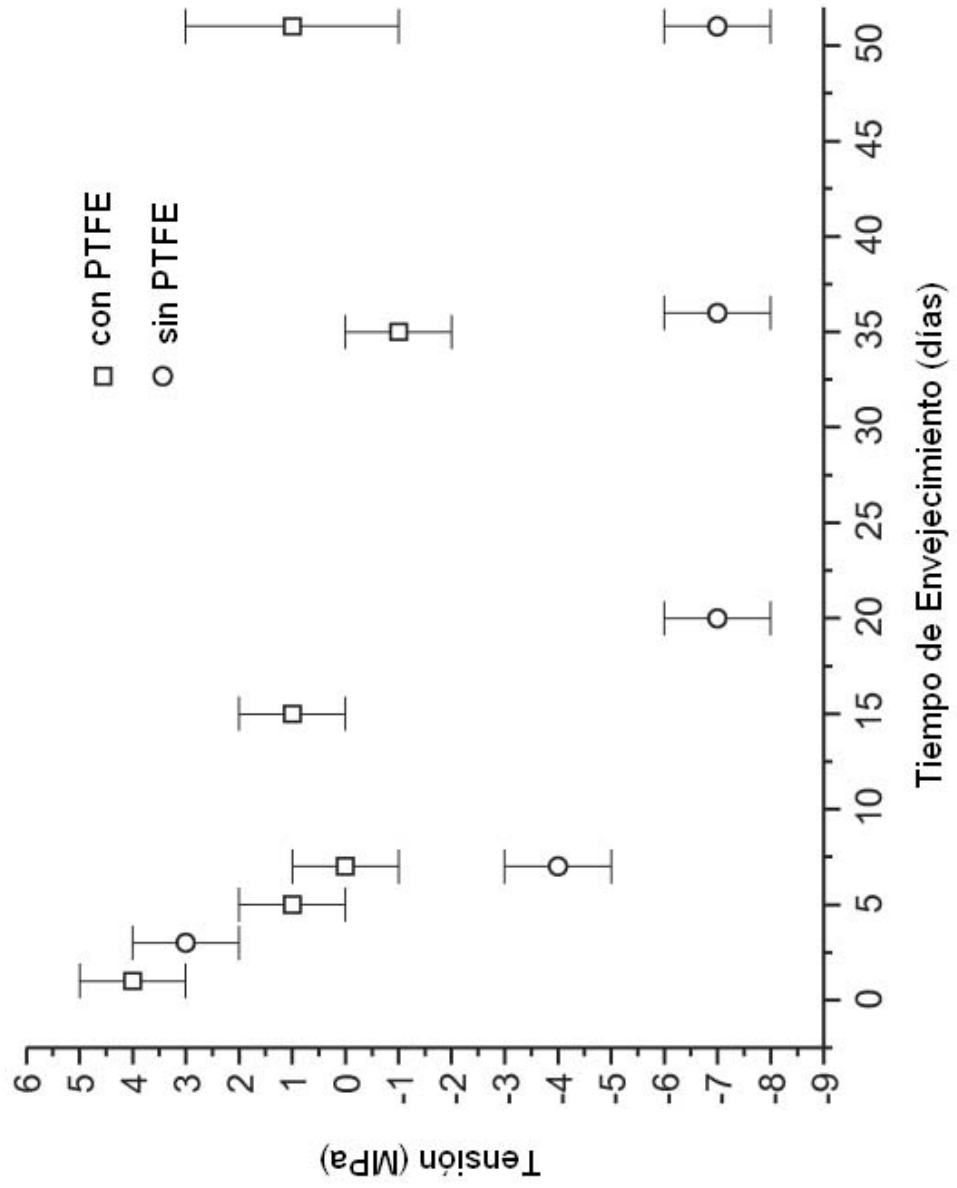


FIG. 16

FIG. 17



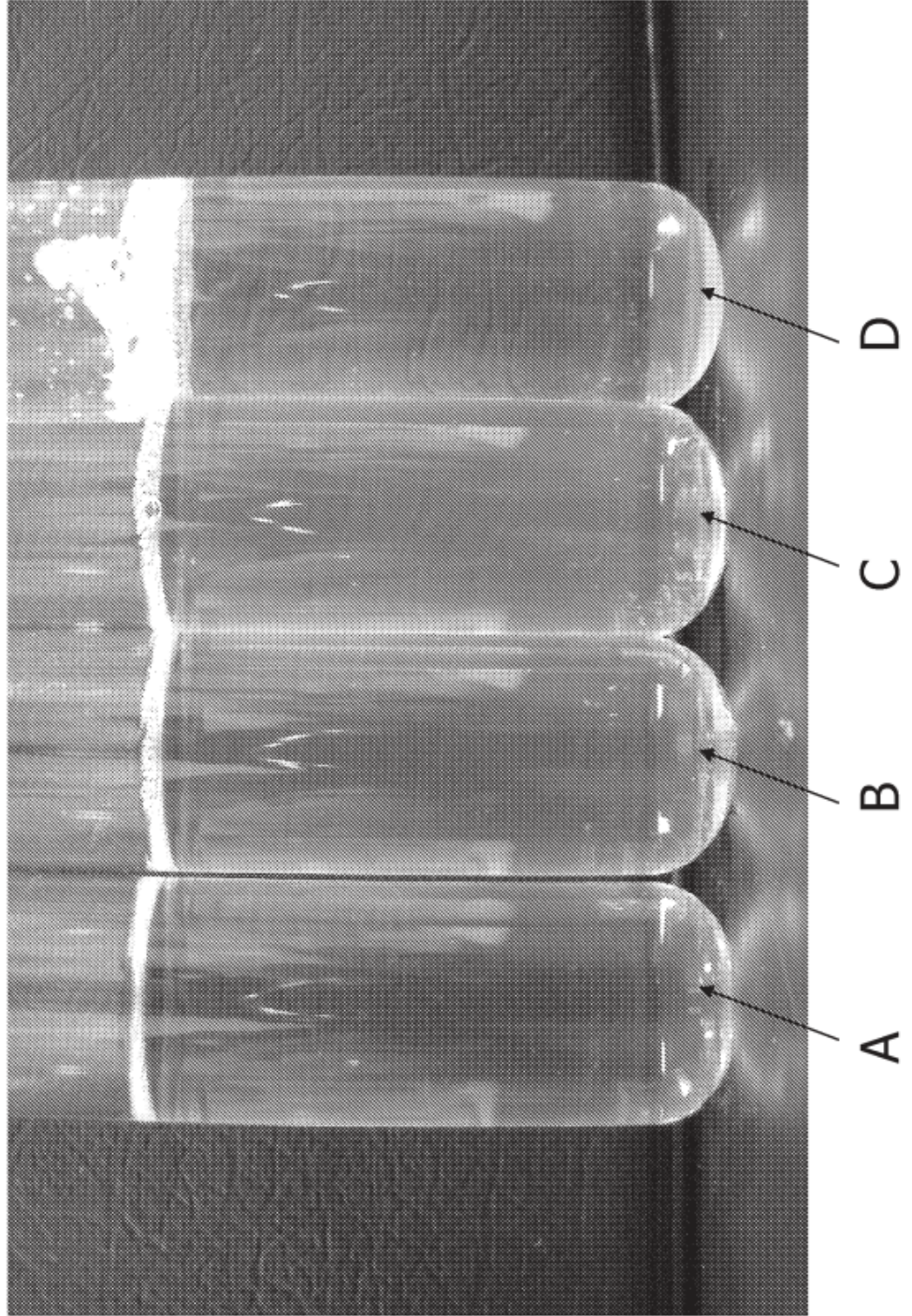


FIG. 18A

FIG. 18B

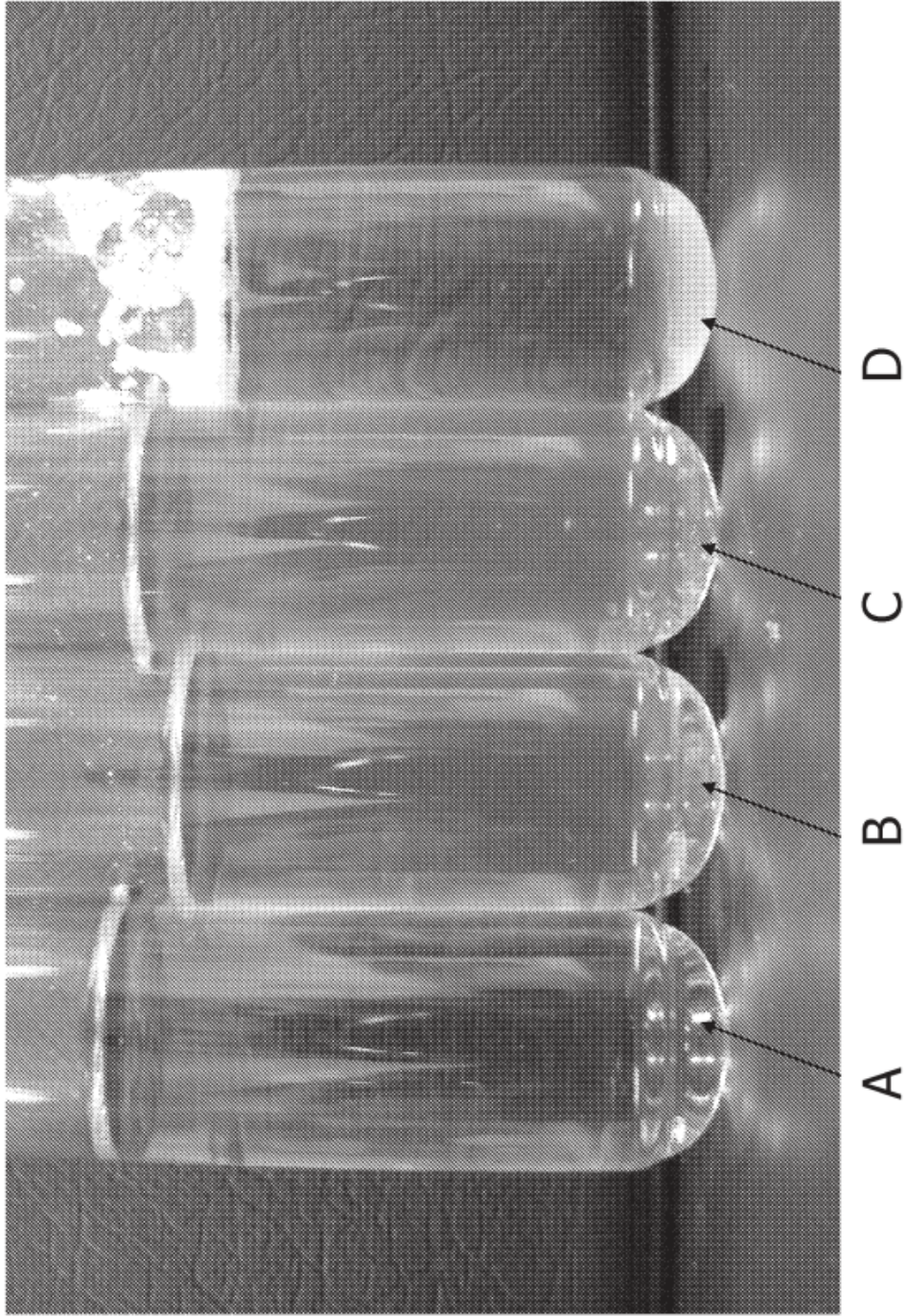


FIG. 19A

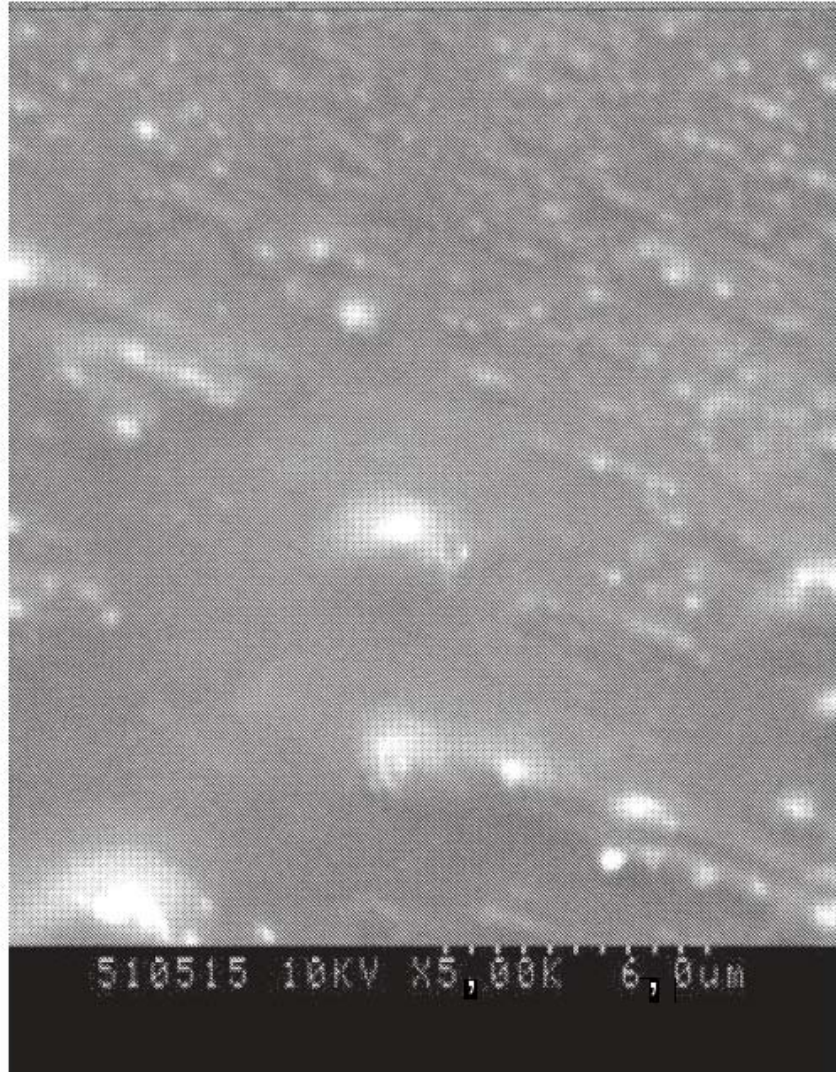


FIG. 19B

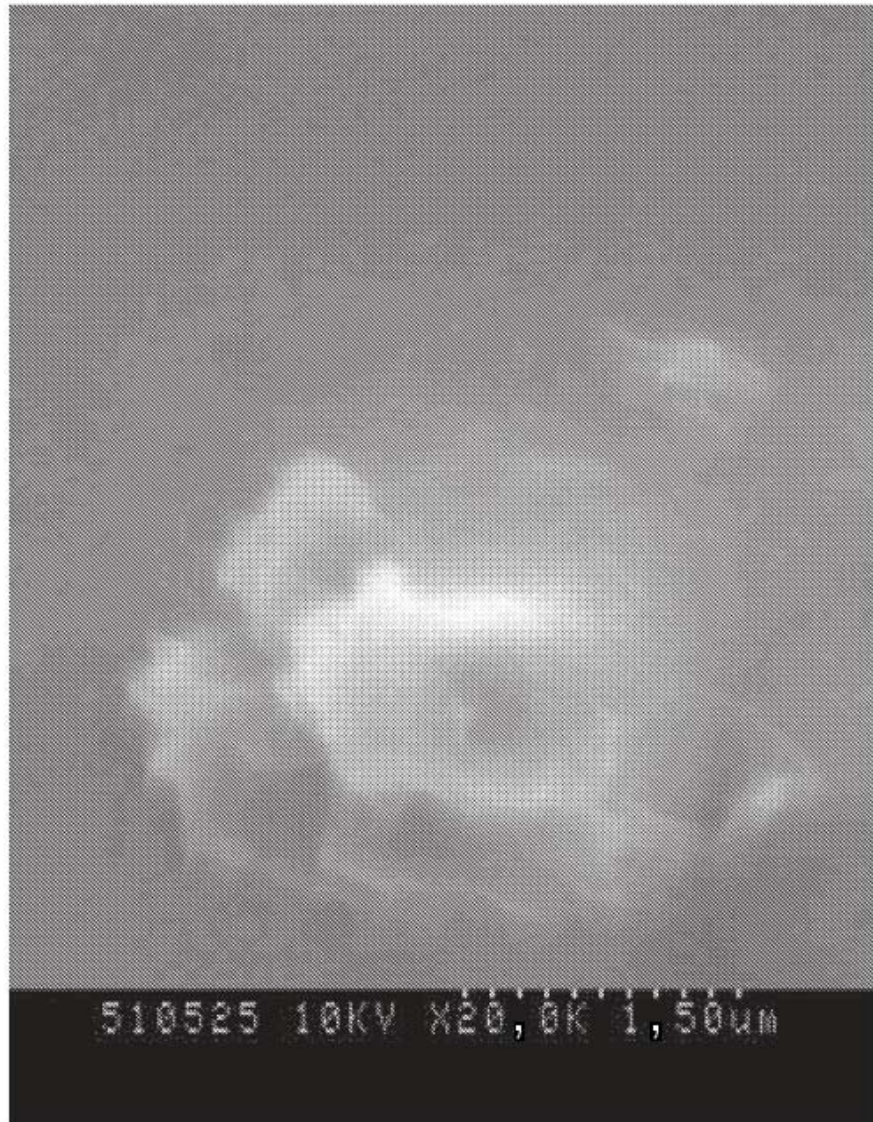


FIG. 20

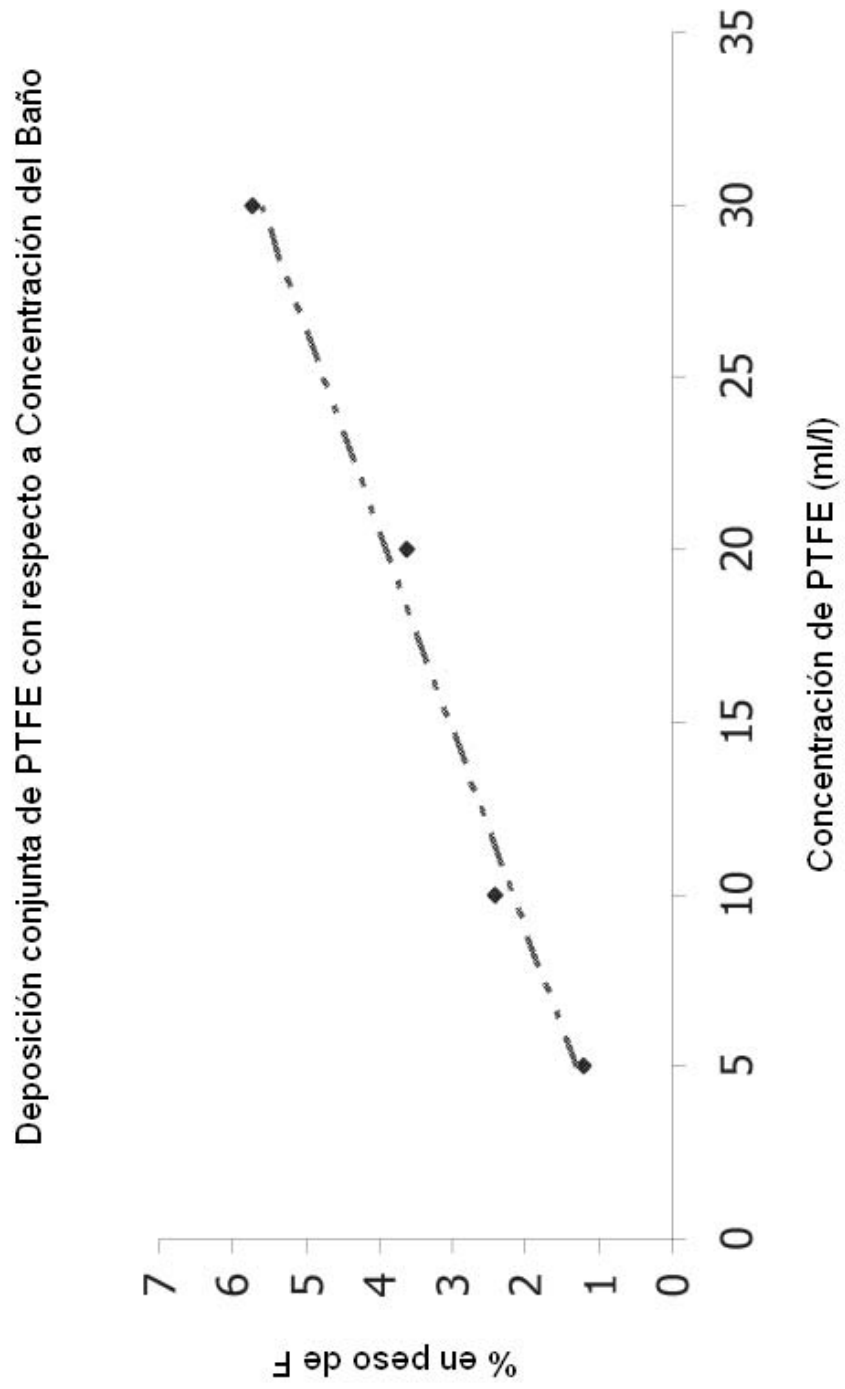


FIG. 21

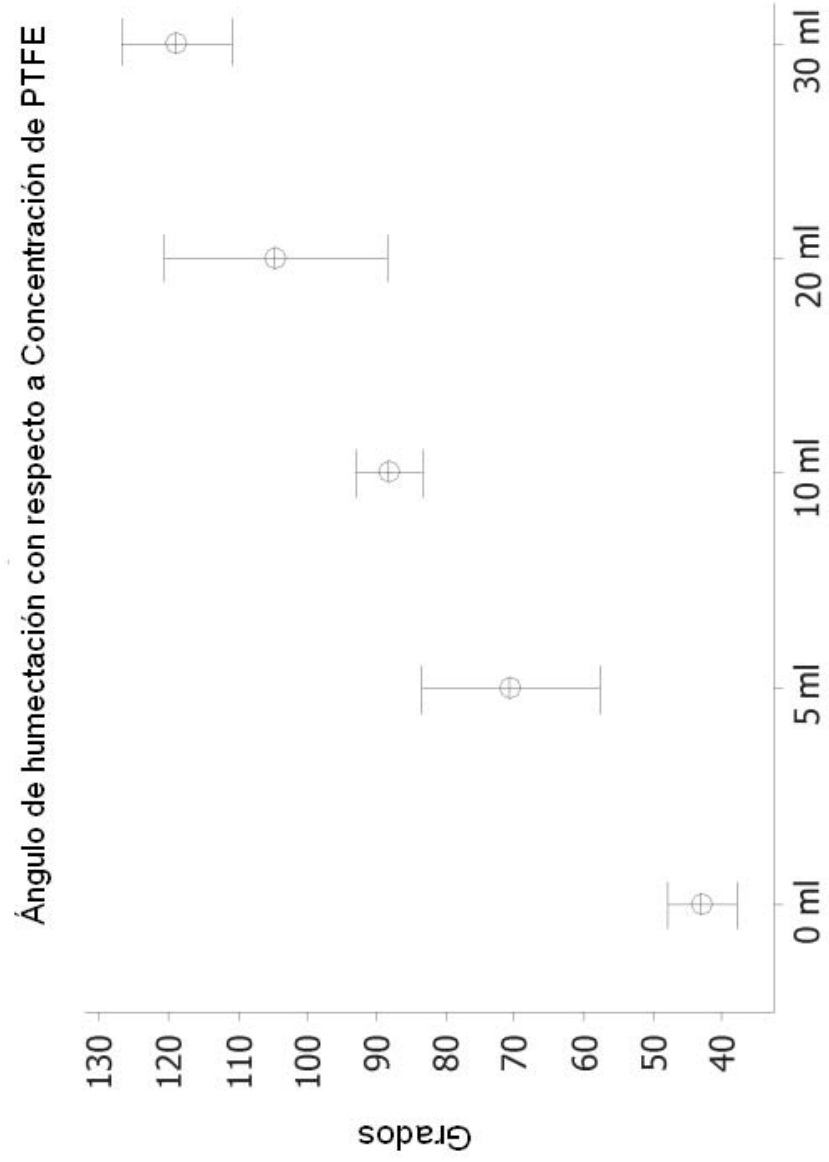


FIG. 22

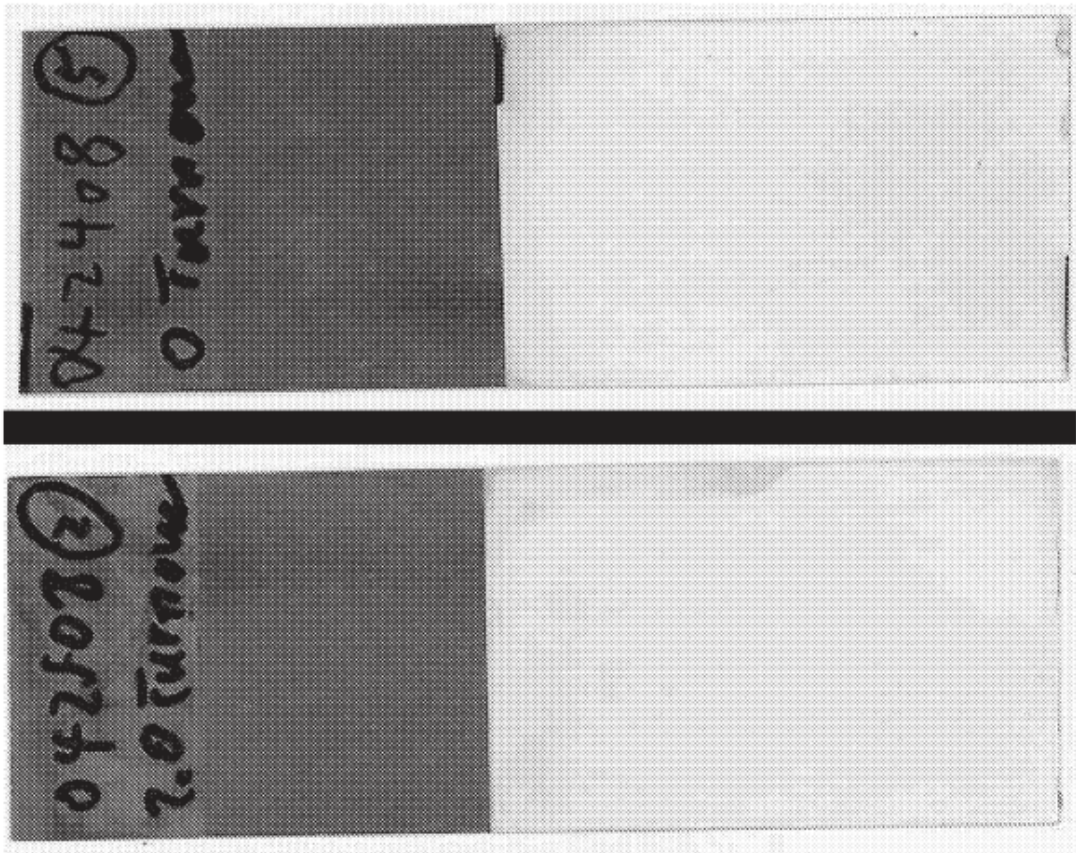


FIG. 23C

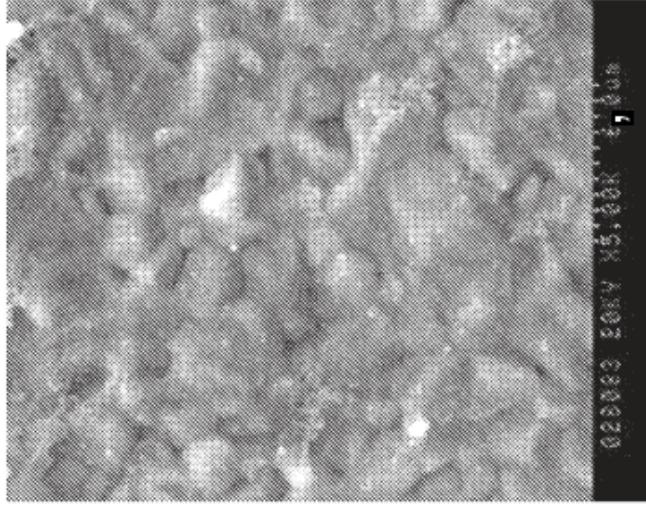


FIG. 23B

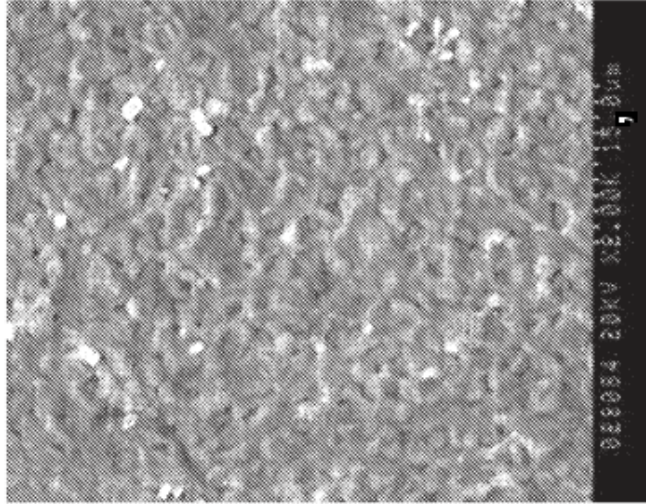
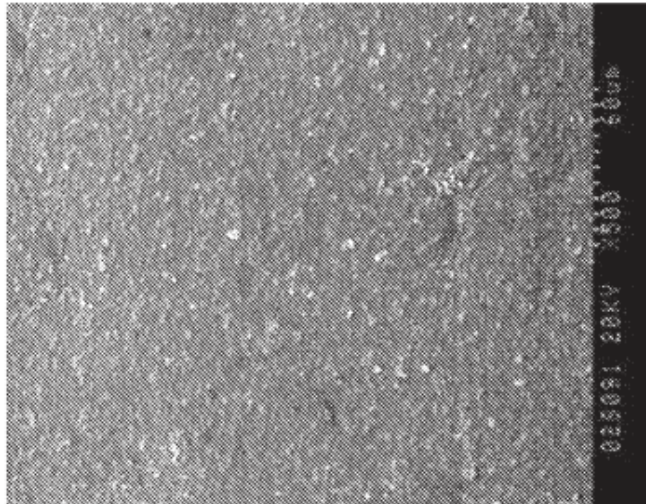


FIG. 23A



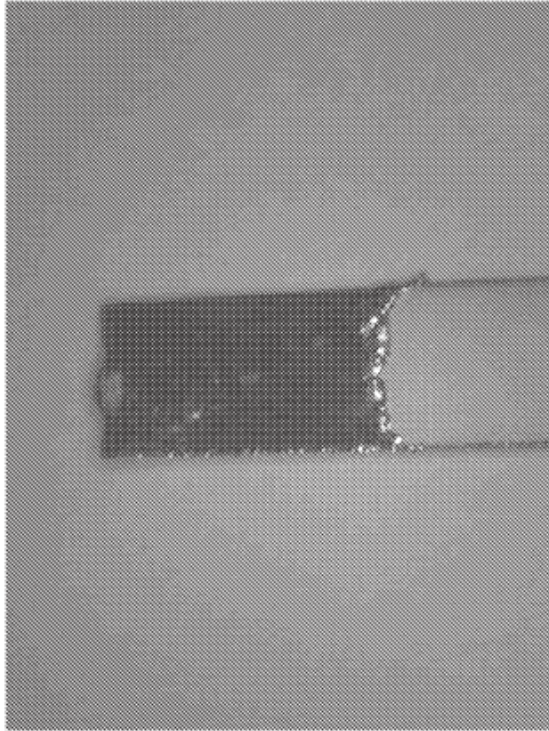
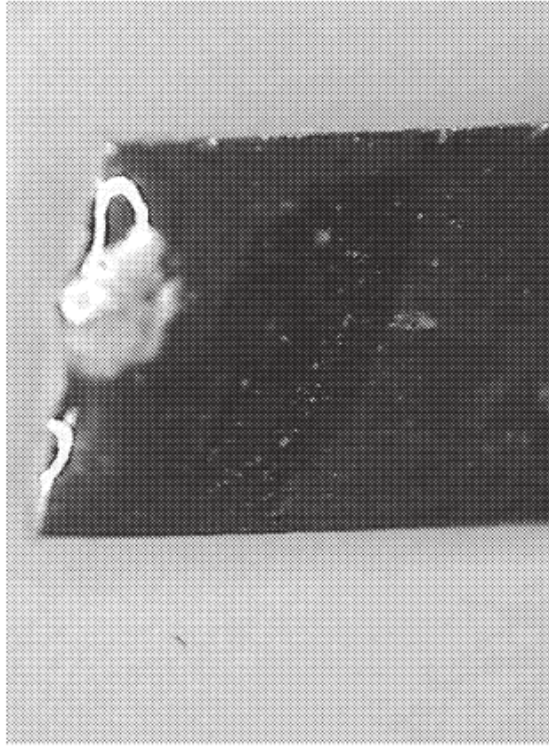


FIG. 24

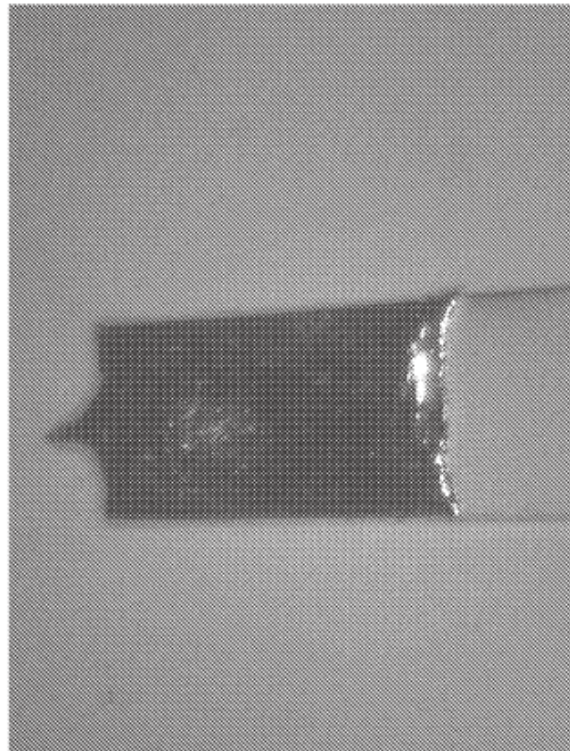
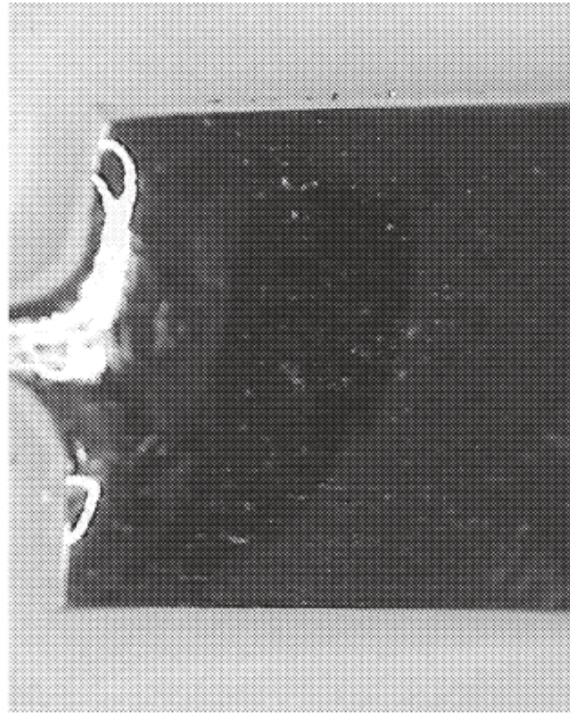


FIG. 25

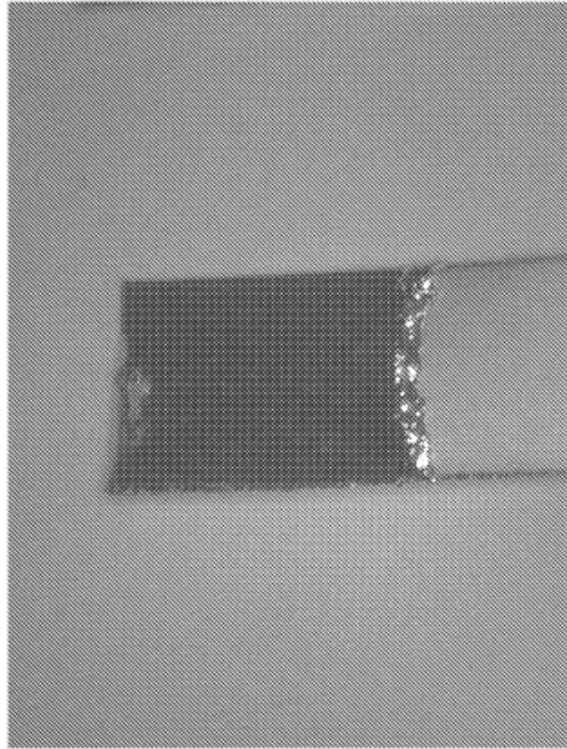
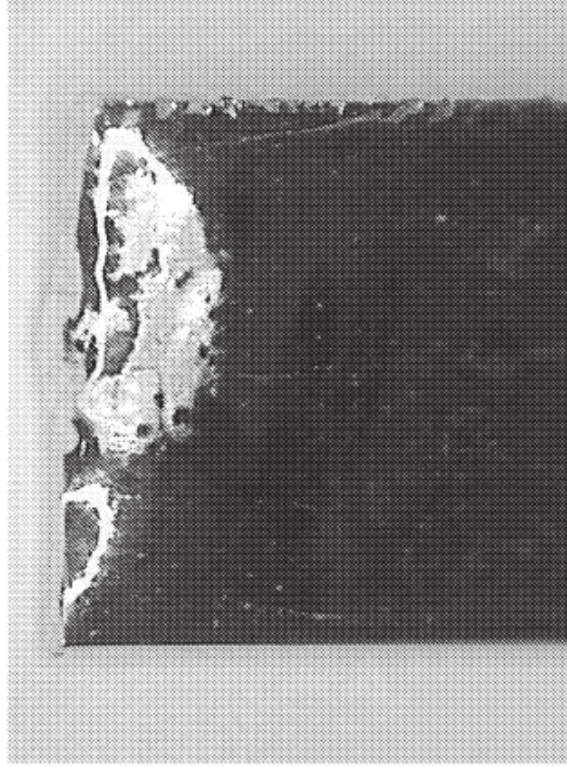


FIG. 26