

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97148252

※申請日期：97年12月11日

※IPC分類：C25D 7/06 (2006.01)

B05D 1/36 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 使觸鬚減少的複合塗層

(英) Composite coatings for whisker reduction

二、申請人：(共 1 人)1. 姓名：(中) 安頌股份有限公司
(英) ENTHONE INC.

代表人：(中) 1. 卡蘭伯格 漢斯喬

(英) 1. KAHLENBERG, HANS-JOERG

地址：(中) 美國康乃狄克州西天堂佛蘭堤奇路 350 號

(英) 350 Frontage Road, West Haven, CT 06516, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)1. 姓名：(中) 艾比斯 約瑟夫
(英) ABYS, JOSEPH A.國籍：(中) 美國
(英) U.S.A.2. 姓名：(中) 李 敬業
(英) LI, JINGYE國籍：(中) 大陸地區
(英) CHINA3. 姓名：(中) 庫查克二世 愛德華
(英) KUDRAK, JR., EDWARD J.國籍：(中) 美國
(英) U.S.A.4. 姓名：(中) 許 琛
(英) XU, CHEN

國籍：(中) 美國

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2007/12/11 ; 11/953,936 有主張優先權
2. 美國 ; 2008/10/20 ; 12/254,207 有主張優先權

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2007/12/11 ; 11/953,936 有主張優先權
2. 美國 ; 2008/10/20 ; 12/254,207 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種沈積包含錫和非金屬粒子之複合塗層的方法，該複合塗層係以增加之耐磨性、耐蝕性和增強的抗錫觸鬚形成性為特徵。

【先前技術】

在歷史上，電子工業仰賴錫－鉛焊料來產生電子元件中的連接。在環境、競爭和行銷壓力下，工業正移向不包含鉛之替代性焊料。純錫為較佳替代性焊料，因為單一金屬系統的單純性、其有利物理性質和其作為先前及目前使用於工業中之大眾化焊料的可靠成分之已證明的歷史。錫觸鬚之生長是眾所周知的，但對純錫塗層的問題了解不足。錫觸鬚長度可生長幾微米至幾毫米，因為觸鬚可電氣連接多種造成電氣短路之特性，所以其為棘手的。該問題在具有接近的組態特徵之高螺距（pitch）輸入／輸出元件（例如框架和連接器）中特別明顯。

電連接器為各種應用中所使用之電子元件（例如電腦和其他消費性電子產品）的重要特徵。連接器提供電流藉以在分開的元件之間流動的路徑。連接器應為導電性、耐蝕性、耐磨性、和對於某些應用為可焊性。銅和其合金因為它們的導電性而已用作連接器基底材料。錫之薄塗層已施用於連接器表面以幫助耐蝕性和可焊性。錫塗層中之錫觸鬚存在電接點之間的短路之問題。

因此，持續存在具有賦予耐磨性、耐蝕性、及觸鬚生長之減少晶癖的塗層之電子元件的需要。

【發明內容】

發明概述

在本發明的各種觀點之中可指明用於在基材例如電子元件上沈積包含錫和非金屬粒子之複合塗層的方法及組成物。沈積之複合塗層係以為其增加的耐蝕性、減少的摩擦係數和增加的抗錫觸鬚生長性為特徵。

因此，本發明係有關一種將耐磨複合塗層施用於電子元件之金屬表面上的方法。該方法包含使金屬表面與電解電鍍組成物接觸，該電解電鍍組成物包含（a）錫離子之來源及（b）具有界面活性劑塗層的非金屬粒子，及將外源電子施加至電解電鍍組成物，藉此將複合塗層電解沈積在金屬表面上，其中該複合塗層包含錫和非金屬粒子。

本發明另外係有關一種將耐磨複合塗層電鍍在電子元件之金屬表面上的電解電鍍組成物。該組成物包含錫離子之來源及具有界面活性劑塗層之非金屬粒子。

本發明的其他目的和特徵將部份地指明於後文中且部份是顯而易知的。

發明體系之詳細說明

根據本發明，一種具有觸鬚形成趨向減少、耐磨性增加、耐蝕性增加，和摩擦係數減少的包含錫之複合塗層係

在電子元件的金屬表面上形成。沈積複合塗層的方法藉由將非金屬粒子併入複合塗層中達成這些利益。

在某些較佳體系中併入本發明之複合塗層中的非金屬粒子包含氟聚合物粒子。意想不到地，包含錫和非金屬粒子（例如氟聚合物粒子）之複合塗層顯示老化之後實質上減少之錫觸鬚形成。沒有受到特定理論限制，一般認為氟聚合物粒子（例如 Teflon[®]）為錫塗層中的軟材料，其用作應力緩衝區，以減輕錫塗層中之壓縮應力且因此減少錫觸鬚的發生。而且，氟聚合物粒子，例如，包含 Teflon[®] 的粒子，用作本發明塗料中的固體潤滑劑，其在減少複合塗層的摩擦係數方面很重要的。粒子，由於它們的疏水性，增加複合塗層／空氣／水界面的界面接觸角。接觸角為疏水性之可靠的定量測量，且因此為複合塗層防水能力之測量。本發明之複合塗層顯示高接觸角且因此為疏水性。複合塗層之疏水性有助於它們增強之耐蝕性。

電子裝置可藉由組合幾種電子元件形成。例如，一該類元件為如圖 1 中所顯示之電連接器，其中插入尖端 2 包含其上具有鎳層 10、銀／鈀層 8 及金插接帽（cap）6 之銅基底 4。接觸 12 可與金急驟蒸發（flashed）的鈀針 14 配對。通常，連接器的基底金屬可為銅或銅合金例如黃銅或青銅。習知地，錫或錫合金塗料可施用於基底材料之表面以增加連接器的耐磨性。根據本發明，沈積錫或錫合金塗料的方法進一步合併非金屬粒子，因此沈積包含錫和非金屬粒子之複合塗層。有利地，金屬特性係以在施用本發

明之複合塗層後之增強的抗錫觸鬚形成性為特徵。而且，施用本發明之複合塗層以進一步增強耐磨性、耐蝕性和減少摩擦係數藉此減少插入力。有關電連接器，為了減少可能起因於插入和重新插入插座內的機械損害和總磨損，減少插入力很重要。

傾發現，在一體系中，包含錫和非金屬粒子（例如，奈米粒子氟聚合物）之複合塗層可以產生平滑、亮和光面塗層之方式沈積。而且，複合塗層抵抗錫觸鬚形成，及以增加的耐磨性和耐蝕性為特徵。在另一體系中，複合塗層可包含較大尺寸粒子，其中該複合塗層由於大粒子的光散射效果而以毛面外觀為特徵。仍然，在一些體系中，複合塗層包含較大尺寸粒子，因為該等粒子可用於減少觸鬚之晶癖，甚至它們可具有不想要的外觀特性。在另一方面，包含錫和奈米粒子之複合塗層特別適合於需要光面表面／界面之應用，同時也提供耐磨性、錫觸鬚抵抗性等等的利益。複合塗層可另外包含與錫和非金屬粒子共沈積之另一金屬。典型金屬包括鈹、銅、鋅、銀、鉛、及其組合物。

適合於本發明的電鍍組成物之特定氟聚合物包含聚四氟乙烯（PTFE，例如，以商標名 Teflon[®]在市場上銷售），氟化乙烯－丙烯共聚物（FEP）、全氟烷氧基樹脂（PFE，一種四氟乙烯和全氟乙醚類之共聚物）、乙烯－四氟乙烯共聚物（ETFE）、聚氯三氟乙烯（PCTFE）、乙烯－氯三氟乙烯共聚物（ECTFE）、聚偏二氟乙烯（PVDF）和聚氟乙烯（PVF），且聚四氟乙烯現為較佳。較佳氟

聚合物粒子為 PTFE 粒子。

在一體系中，加至本發明的電鍍組成物之氟聚合物粒子為奈米粒子。即，粒子具有實質上小於可見光的波長的平均粒徑，也就是，小於 380 (0.38 微米) 至 700 奈米 (0.7 微米)。在一體系中，氟聚合物粒子之平均粒徑較佳為實質上小於可見光的波長。因此，平均粒徑為小於約 1000 奈米，較佳介於約 10 奈米和約 500 奈米之間，更佳介於約 10 奈米和約 200 奈米之間，和在一體系中介於 40 奈米和約 120 奈米之間。典型氟聚合物粒子可具有平均粒徑從約 50 奈米至約 110 奈米或從約 50 奈米至約 100 奈米，例如介於約 90 奈米和約 110 奈米之間或介於約 50 奈米和約 80 奈米之間。

上述平均粒徑係指在氟聚合物粒子的群體內之粒子直徑的算術平均。粒子之群體包含廣泛變化的直徑。因此，粒子尺寸可額外地以粒徑分佈描述，也就是，具有直徑在某界限以下的粒子之最小體積百分比。在一體系中，因此，至少約 50 體積%的粒子具有小於 200 奈米之粒徑，較佳至少約 70 體積%的粒子具有小於 200 奈米之粒徑，更佳至少約 80 體積%的粒子具有小於 200 奈米之粒徑，和甚至更佳至少約 90 體積%的粒子具有小於 200 奈米之粒徑。

在一體系中，至少約 30 體積%的粒子具有小於 100 奈米之粒徑，較佳至少約 40 體積%的粒子具有小於 100 奈米之粒徑，更佳至少約 50 體積%的粒子具有小於 100 奈米之粒徑，和甚至更佳至少約 60 體積%的粒子具有小於 100 奈

米之粒徑。

在另一體系中，至少約 25 體積%的粒子具有小於 90 奈米之粒徑，較佳至少約 35 體積%的粒子具有小於 90 奈米之粒徑，更佳至少約 45 體積%的粒子具有小於 90 奈米之粒徑，和甚至更佳至少約 55 體積%的粒子具有小於 90 奈米之粒徑。

在另一體系中，至少約 20 體積%的粒子具有小於 80 奈米之粒徑，較佳至少約 30 體積%的粒子具有小於 80 奈米之粒徑，更佳至少約 40 體積%的粒子具有小於 80 奈米之粒徑，和甚至更佳至少約 50 體積%的粒子具有小於 80 奈米之粒徑。

在另一體系中，至少約 10 體積%的粒子具有小於 70 奈米之粒徑，較佳至少約 20 體積%的粒子具有小於 70 奈米之粒徑，更佳至少約 30 體積%的粒子具有小於 70 奈米之粒徑，和甚至更佳至少約 35 體積%的粒子具有小於 70 奈米之粒徑。

本發明中所使用之氟聚合物粒子具有所謂的“比表面積”，其係指一克粒子的總表面積。當粒徑減少，給定質量之粒子的比表面積增加。因此，較小粒子如一般建議提供較高比表面積，且粒子達成特定功能之相對活性部份為相對於平滑外部的物件之粒子表面積的作用（相同於含豐富的暴露表面積之海綿具有增強的吸收率）。本發明使用具有表面積特性之粒子以幫助達成被各種其他因素所平衡之特定觸鬚－抑制功能。特別地，這些粒子具有表面積特

性，其在某些體系中允許在溶液中使用較低濃度的奈米粒子，其在沈積中促進溶液穩定性，且甚至粒子分佈和均勻粒徑。雖然意欲較大的 PTFE 濃度可以電鍍方法修正滿足，但是此較佳體系之特殊表面特性需要應付穩定性及均勻性爭議至實質上較少程度。而且，初步地出現較高濃度的 PTFE 可能對硬度或韌性具有有害影響；且如果此結果是真實的，則較佳表面積特性有助於避免此結果。

在一體系中，本發明使用氟聚合物粒子，其中至少約 50 重量%，較佳至少約 90 重量%，之粒子具有至少約 15 米²/克（例如，介於 15 和 35 米²/克之間）的比表面積。氟聚合物粒子之比表面積可為高達約 50 米²/克，例如從約 15 米²/克至約 35 米²/克。在另一觀點中，此本發明較佳體系中所使用之粒子具有較高表面積對體積比。這些奈米寸粒子具有在粒子中之每原子數的較高百分比之表面原子。例如，只有 13 個原子之較小粒子之表面具有約 92% 原子。對照之下，有 1415 個總原子之較大粒子之表面只具有 35% 原子。粒子表面上之高百分比的原子係與高粒子表面能源有關，且非常衝擊性質和反應性。具有較高比表面積和高表面積對體積比之奈米粒子是有利的，因為與較大粒子（其需要較多粒子以達成相同的表面積和增加錫觸鬚抵抗性、耐磨性（增加的潤滑性和減少的摩擦係數）、耐蝕性等等之效果）比較，較小比例的氟聚合物粒子可被併入複合塗層。另一方面，較高表面活性防止某些重要挑戰，例如均勻分散。因此，在複合塗層中少至 10 重量%的氟聚

合物粒子達成所要的效果，和在一些體系中，氟聚合物粒子成分少至 5 重量%，例如介於約 1 重量%和約 5 重量%之間。相對較純的錫塗層可比實質上包含較多氟聚合物粒子之錫塗層更硬和更有韌性；然而，合併較小量之奈米粒子於複合塗層中並沒有損及所要之特性。

氟聚合物粒子係以典型地分散在溶劑中之形式商業上獲得。一分散的氟聚合物粒子之典型來源包括 Teflon[®] PTFE 30（可得自 DuPont），其為一種屬於可見光或更小波長的 PTFE 粒子之分散體。即，PTFE 30 包含於約 60 重量%（每 100 克的溶液 60 克的粒子）的濃度之 PTFE 粒子在水中的分散體，其中粒子具有介於約 50 和約 500 奈米之間的粒徑分佈，及約 220 奈米的平均粒徑。另一分散氟的聚合物粒子之典型來源包括 Teflon[®] TE-5070AN（可得自 DuPont），其為一種於約 60 重量%的濃度之 PTFE 粒子在水中的分散體，其中粒子具有約 80 奈米之平均粒徑。這些粒子典型地分散在水／醇溶劑系統中。通常，醇為水溶性醇，其具有從 1 至約 4 個碳原子，例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇和第三丁醇。典型地，水對醇之比例（莫耳：莫耳）為每一莫耳的醇介於約 10 莫耳的水和約 20 莫耳的水之間，更典型地每一莫耳的醇介於約 14 莫耳的水和約 18 莫耳的水之間。

或者，溶液可從乾 PTFE 粒子之來源製備且然後加至電解電鍍浴中。乾 PTFE 粒子之典型來源為 Teflon[®] TE-5069AN，其包含具有約 80 奈米之平均粒徑的乾 PTFE 粒

子。其他 PTFE 粒子之來源包括該等可得自義大利 Solvay Solexis 以商標名 Solvay Solexis 販賣者，和可得自美國明尼蘇達州聖保羅之 3M 以商標名 Dyneon 販賣者。

較佳地，氟聚合物粒子係與預混合塗層（也就是，塗佈粒子），加至電解沈積組成物，其中該塗層為一種在合併粒子與電解沈積組成物之其他成分（也就是，錫離子、酸、水、抗氧化劑、等等）之前施用的界面活性劑塗層。氟聚合物粒子可在水分散體與界面活性劑藉由超音波攪拌及／或高壓流而塗佈。包含氟聚合物且其上具有界面活性劑塗層的分散體然後可加至電解錫電鍍組成物中。界面活性劑塗層抑制粒子之黏聚和提高氟聚合物粒子在溶液中的可溶性／分散性。

界面活性劑可為陽離子性、陰離子性、非離子性或兩性離子。特定界面活性劑可單獨使用或以與其他界面活性劑之組合物使用。界面活性劑之一種類包含親水頭基及疏水尾基。與陰離子性界面活性劑有關之親水頭基包括羧酸鹽、磺酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽、和膦酸鹽。與陽離子性界面活性劑有關之親水頭基包括四級胺、銻和鎘。四級胺包括四級銨、吡啶鎘、聯吡啶鎘、和咪唑鎘。與非離子性界面活性劑有關之親水頭基包括醇和醯胺。與兩性離子性界面活性劑有關之親水頭基包括甜菜鹼。疏水尾基典型地包含烴鏈。烴鏈典型地包含介於約 6 和約 24 個之間，更典型地介於約 8 至約 16 個碳原子之間的碳原子。

典型陰離子性界面活性劑包括磷酸烷鹽類、烷基醚磷

酸鹽類、硫酸烷酯鹽類、烷基醚硫酸鹽類、磺酸烷酯鹽類、烷基醚磺酸鹽類、羧酸醚類、羧酸酯類、烷基芳基磺酸鹽類、和磺酸基琥珀酸鹽類。陰離子性界面活性劑包括任何硫酸酯，例如該等以商標名 ULTRAFAX 販賣者，包括硫酸月桂酯鈉、月桂醇聚醚硫酸酯鈉 (sodium laureth sulfate) (2 EO)、月桂醇聚醚 (sodium laureth)、月桂醇聚醚硫酸酯鈉 (3 EO)、十二烷基硫酸銨、月桂醇聚醚硫酸銨、TEA-硫酸月桂酯鹽、TEA-月桂醇聚醚硫酸酯鹽、MEA-硫酸月桂酯鹽、MEA-月桂醇聚醚硫酸酯鹽、硫酸月桂酯鉀、月桂醇聚醚硫酸酯鉀、硫酸十二酯鈉、硫酸辛基／癸基酯鈉、硫酸 2-乙基己酯鈉、辛基硫酸鈉、壬苯醇醚-4 硫酸鈉、壬苯醇醚-6 硫酸鈉、異丙苯硫酸鈉、和壬苯醇醚-6 硫酸銨；磺酸鹽酯類例如 α -烯烴磺酸酯鈉、二甲苯磺酸酯銨、二甲苯磺酸酯鈉、甲苯磺酸酯鈉、十二烷基苯磺酸酯、和木質磺酸鹽類；磺酸基琥珀酸鹽界面活性劑例如磺酸基琥珀酸月桂酯二鈉、月桂醇聚醚磺酸基琥珀酸酯二鈉；和其他包含椰油基羥乙基磺酸鈉、磷酸月桂酯、全氟化烷基膦酸／膦酸類 (例如 Fluowet PL 80, 可得自 Clariant), 任何 ULTRAPHOS 系列之磷酸鹽酯類、Cyastat[®] 609 (N,N-雙 (2-羥乙基) -正 - (3'-十二氧基-2'-羥丙基) 甲基硫酸甲酯銨) 和 Cyastat[®] LS ((3-月桂醯胺丙基) 三甲基甲基硫酸銨), 可得自 Cytec 工業。

典型陽離子性界面活性劑包括四級銨鹽類例如氯化十二基三甲基銨、溴化和氯化十六基三甲基銨鹽類、溴化和

氯化十六基三甲基銨鹽類、氯化和溴化烷基二甲基苄基銨鹽類，例如氯化椰子二甲基苄基銨鹽類、等等。就此而言，界面活性劑例如 Lodyne[®] S-106A（氯化氟烷基銨陽離子性界面活性劑 28-30%，可得自汽巴特用化學品公司）、Ammonyx[®] 4002（氯化十八烷基二甲基苄基銨陽離子性界面活性劑，可得自美國伊利諾斯州 Northfield 的 Stepan 公司）和 Dodigen 226（氯化椰子二甲基苄基銨，可得自 Clariant 公司）為特佳。

非離子性界面活性劑之一種類包括該等包含以例如氧化乙烯（EO）重複單元及／或氧化丙烯（PO）重複單元為主之聚醚基。這些界面活性劑典型地為非離子性。具聚醚鏈之界面活性劑可包含介於約 1 和約 36 個之間的 EO 重複單元，介於約 1 和約 36 個之間的 PO 重複單元，或介於約 1 和約 36 個之間的 EO 重複單元和 PO 重複單元之組合。更典型地，聚醚鏈包含介於約 2 和約 24 個之間的 EO 重複單元，介於約 2 和約 24 個之間的 PO 重複單元，或介於約 2 和約 24 個之間的 EO 重複單元和 PO 重複單元的組合。甚至更典型地，該聚醚鏈包含介於約 6 和約 15 個之間的 EO 重複單元，介於約 6 和約 15 個之間的 PO 重複單元或介於約 6 和約 15 個之間的 EO 重複單元和 PO 重複單元之組合。這些界面活性劑可包含 EO 重複單元和 PO 重複單元之嵌段，例如，被二個 PO 重複單元之嵌段包含之 EO 重複單元之嵌段或被二個 EO 重複單元包含之 PO 重複單元之嵌段。聚醚界面活性劑之另一種類包含交替 PO 和 EO

重複單元。在這些界面活性劑之種類範圍內者為聚乙二醇類、聚丙二醇類和聚丙二醇／聚乙二醇類。

非離子性界面活性劑之另一種類包含 EO、PO 或 EO/PO 重複單元，其係以醇或酚基為基礎，例如甘油醚類、丁醇醚類、戊醇醚類、己醇醚類、庚醇醚類、辛醇醚類、壬醇醚類、癸醇醚類、十二醇醚類、十四醇醚類、酚醚類、烷基取代之酚醚類、 α -萘酚醚類、和 β -萘酚醚類。關於烷基取代之酚醚類，酚基係被具有介於約 1 和約 10 個碳原子之間，例如約 8 個（辛酚）或約 9 個碳原子（壬酚），的烴鏈取代。聚醚鏈可包含介於約 1 和約 24 個之間的重複單元，介於約 1 和約 24 個之間的重複單元之組合。更典型地，聚醚鏈包含介於約 8 和約 16 個之間的重複單元，介於約 8 和約 16 個之間的重複單元，或介於約 8 和約 16 個之間的重複單元之組合。甚至更典型地，聚醚鏈包含約 9 個、約 10 個、約 11 個或約 12 個 EO 重複單元；約 9 個、約 10 個、約 11 個或約 12 個 PO 重複單元；或約 9 個、約 10 個、約 11 個或約 12 個 EO 重複單元和 PO 重複單元的組合。

典型 β -萘酚衍生物非離子性界面活性劑為 Lugalvan BNO12，其為具有 12 個氧化乙烯單體單元鍵結至萘酚羥基之 β -萘酚乙氧基化物。相似的界面活性劑包括 Polymax NPA-15，一種聚乙氧基化壬酚，和 Lutensol AP 14，一種聚乙氧基化對-異壬酚類。另一界面活性劑為 Triton[®]-

X100 非離子性界面活性劑，其為一種辛酚乙氧基化物，典型地具有約 9 個或 10 個 EO 重複單元。另外商業上可得之非離子性界面活性劑包括 Pluronic® 系列之界面活性劑，可得自 BASF。Pluronic® 界面活性劑包括 EO/PO 嵌段共聚物之 P 系列，包含 P65、P84、P85、P103、P104、P105 和 P123，可得自 BASF；F 系列之 EO/PO 嵌段共聚物，包含 F108、F127、F38、F68、F77、F87、F88、F98，可得自 BASF；和 L 系列之 EO/PO 嵌段共聚物，包含 L10、L101、L121、L31、L35、L44、L61、L62、L64、L81 和 L92，可得自 BASF。

另外商業上可得之非離子性界面活性劑包括可得自 DuPont 且以商標名 Zonyl® 販賣之水溶性乙氧基化非離子氟界面活性劑，包含 Zonyl® FSN（具有聚乙二醇之 Telomar B 單醚非離子性界面活性劑）、Zonyl® FSN-100、Zonyl® FS-300、Zonyl® FS-500、Zonyl® FS-510、Zonyl® FS-610、Zonyl® FSP 和 Zonyl® UR。Zonyl® FSN（具有聚乙二醇之 Telomar B 單醚非離子性界面活性劑）為特佳。其他非離子性界面活性劑包括胺縮合物，例如可可醯胺 DEA 和可可醯胺 MEA，以商標名 ULTRAFAX 販賣。其他種類之非離子性界面活性劑包括酸乙氧基化脂肪酸類（聚乙氧基－酯類），其包含用典型地包含介於約 1 和約 36 個之間的 EO 重複單元的聚醚基酯化之脂肪酸。甘油酯類在甘油基上包含一、二或三個脂肪酸基。

在一較佳體系中，在與其他浴成分混合之前非金屬粒

子係為與在粒子上之非離子塗層之預混合分散體。然後分散體和其他成分（包含酸、Sn 離子及陽離子性界面活性劑）混合。另外的界面活性劑塗層係以賦予在氟聚合物粒子上之整體塗層電荷（在此例子中為正電荷）之方法沈積在非金屬粒子上。較佳地，界面活性劑塗層主要地包含帶正電荷之界面活性劑分子。在電解沈積期間，帶正電荷之界面活性劑塗層將容易驅動粒子向陰極基材而提高與錫和視需要與合金金屬之共沈積。界面活性劑塗層之總電荷可被定量。特定界面活性劑分子之電荷典型地為 -1（陰離子）、0（非離子或兩性離子）或 +1（陽離子）。界面活性劑分子之群體（population）因此具有每一界面活性劑分子的平均電荷之範圍介於 -1（全部群體包含陰離子性界面活性劑分子）和 +1 之間（全部群體包含陽離子性界面活性劑分子）。具有總電荷 0 的界面活性劑分子之群體可包含例如 50% 陰離子性界面活性劑分子和 50% 陽離子性界面活性劑分子；或，具有總電荷 0 之群體可包含 100% 兩性離子性界面活性劑分子或 100% 非離子性界面活性劑分子。

在一體系中，界面活性劑塗層包含單獨或與一或多種額外陽離子性界面活性劑一起使用之陽離子性界面活性劑，致使每一界面活性劑分子之平均電荷實質上等於 +1，也就是，界面活性劑塗層實質上完全地由陽離子性界面活性劑分子組成。

然而，界面活性劑塗層不一定是完全地由陽離子性界

面活性劑組成。換句話說，界面活性劑塗層可包含陽離子性界面活性劑分子與陰離子性界面活性劑分子、兩性離子性界面活性劑分子和非離子性界面活性劑分子之組合物。較佳地，塗覆非金屬粒子之界面活性劑分子的群體之每一界面活性劑分子的平均電荷大於 0，且在一特佳體系中，界面活性劑塗層包含一種單獨使用或與一或多種額外陽離子性界面活性劑和與一或多種非離子性界面活性劑組合使用之陽離子性界面活性劑。包含陽離子性界面活性劑分子和非離子性界面活性劑分子之群體的界面活性劑塗層較佳地具有每一界面活性劑分子之平均電荷介於約 0.01（99%非離子性界面活性劑分子和 1%陽離子性界面活性劑分子）和 1（100%陽離子性界面活性劑分子）之間，較佳介於約 0.1（90%非離子性界面活性劑分子和 10%陽離子性界面活性劑分子）和 1 之間。構成在非金屬粒子上之界面活性劑塗層的界面活性劑分子之群體的每一界面活性劑分子之平均電荷可為至少約 0.2（80%非離子性界面活性劑分子和 20%陽離子性界面活性劑分子），例如至少約 0.3（70%非離子性界面活性劑分子和 30%陽離子性界面活性劑分子）、至少約 0.4（60%非離子性界面活性劑分子和 40%陽離子性界面活性劑分子）、至少約 0.5（50%非離子性界面活性劑分子和 50%陽離子性界面活性劑分子）、至少約 0.6（40%非離子性界面活性劑分子和 60%陽離子性界面活性劑分子）、至少約 0.7（30%非離子性界面活性劑分子和 70%陽離子性界面活性劑分子）、至少約 0.8（20%非離

子性界面活性劑分子和 80%陽離子性界面活性劑分子) 或甚至至少約 0.9 (10%非離子性界面活性劑分子和 90%陽離子性界面活性劑分子)。在這些體系各個中，每一界面活性劑分子平均電荷不大於 1。

界面活性劑之濃度係以總粒子－基質 (matrix) 界面面積測定。對於給定之粒子重量濃度，平均粒徑越小，則粒子表面之總面積越高。總表面積係以比粒子表面 (米²/克) 乘溶液中之粒子重量 (克) 計算。計算產生以米²表示之總表面積。具有高比粒子表面積的給定濃度之奈米粒子，相較於相同重量濃度的微米尺寸粒子，其包括大很多的粒子總數。結果，平均粒子間距離減少。粒子之間的交互作用，像凡得瓦爾吸引，變得更顯著。因此，高濃度之界面活性劑係用以減少粒子彼此絮凝或凝聚的傾向。界面活性劑濃度因此為粒子的質量和比表面積之函數。較佳地，因此。組成物對於每約 100 米²至 200 米²之氟聚合物粒子的表面積，包含約一克界面活性劑，更佳對於氟聚合物粒子的表面積之每 120 米²至約 150 米²，包含約一克界面活性劑。

例如，Teflon[®] TE-5070AN 的分散體 (總質量 750 克) 具有約 450 克的 PTFE 粒子，其具有約 23.0 米²/克的比表面積及約 10350 米²的總表面積。用於塗佈和分散此總表面積之界面活性劑的質量較佳介於 50 克和約 110 克之間，更佳介於約 65 克和約 90 克之間。例如，用於分散約 450 克的這些 PTFE 粒子之組成物可包括介於約 5 克和約

25 克之間 Ammonyx[®] 4002 (氯化十八烷基二甲基苄基銨陽離子性界面活性劑) 、 介於約 5 克和約 25 克之間 Zonyl[®] FSN (具有聚乙二醇之 Telomar B Monoether 非離子性界面活性劑) 、 介於約 40 克和約 60 克之間 Lodyne[®] S-106A (氯化氟烷基銨陽離子性界面活性劑 28-30%) 、 介於約 30 克和約 50 克之間異丙醇、和介於約 150 克和約 250 克之間 H₂O。界面活性劑塗層包含陽離子性界面活性劑和非離子性界面活性劑的組合物以穩定在溶液中的氟聚合物粒子。如此，例如，分散體可用下列成分形成：PTFE 粒子 (450 克) 、 Ammonyx[®] 4002 (10.72 克) 、 Zonyl[®] FSN (14.37 克) 、 Lodyne[®] S-106A (50.37 克) 、 異丙醇 (38.25 克) 和水 (186.29 克) 。

在一體系中，包含錫和非金屬粒子 (例如奈米 - 顆粒氟聚合物) 之複合塗層係以電解電鍍方法沈積。在本發明之電解電鍍組成物中，其上較佳具有含界面活性劑預混合塗層之非金屬粒子最初係以在足以賦予在溶液中介於約 0.1 重量 % 和約 20 重量 % 之間，更佳介於約 1 重量 % 和約 10 重量 % 之間的非金屬粒子濃度之濃度加入。使用分散在溶劑中的氟聚合物粒子源 (例如 Teflon[®] TE-5070AN) 來達成這些濃度，例如，在電鍍浴中此濃度可藉由每 1 升之電解電鍍溶液加入介於約 1.5 克和約 350 克之間的 60 重量 % PTFE 分散體，更佳每 1 升之電解電鍍溶液加入介於約 15 克和約 170 克之間的 60 重量 % PTFE 分散體。以體積計，在電鍍浴中之濃度可藉由將 PTFE 分散體以每 1 升之電

解電鍍溶液添加介於約 0.5 毫升和約 160 毫升之間的 PTFE 分散體，更佳每 1 升之電解電鍍溶液添加介於約 6 毫升和約 80 毫升之間的 PTFE 分散體的體積加至溶液而達成。

除了其上具有含界面活性劑的預混合塗層之非金屬粒子以外，電解電鍍組成物可包含 Sn^{2+} 離子之來源、抗氧化劑、酸及溶劑。典型地，溶劑為水，但其它可被改良而包含小濃度之有機溶劑。為了電鍍進一步包含合金金屬之複合塗層，組成物也可包含合金金屬離子之來源。也就是說，本發明的方法可用以沈積包含錫、非金屬粒子、和選自鈹、鋅、銀、銅、鉛、及其組合物之中的合金金屬之複合塗層。因此，電解電鍍組成物可進一步包含選自 Bi^{3+} 離子之來源、 Zn^{2+} 離子之來源、 Ag^+ 離子之來源、 Cu^{2+} 離子之來源、 Pb^{2+} 離子之來源、及其組合物之中的合金金屬離子之來源。

Sn^{2+} 離子之來源可為包含 Sn^{2+} 鹽的可溶性陽極，或，當使用不溶性陽極時，可使用可溶性 Sn^{2+} 鹽。在一體系中， Sn^{2+} 鹽為 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (甲烷磺酸錫，以下" $\text{Sn}(\text{MSA})_2$ ")。 $\text{Sn}(\text{MSA})_2$ 因其高可溶性而為 Sn^{2+} 離子的較佳來源。額外地，本發明 Sn 電鍍浴之 pH 可使用甲烷磺酸而降低，且使用 $\text{Sn}(\text{MSA})_2$ 而不是例如 $\text{Sn}(\text{X})$ 作為 Sn 來源，避免不必要的額外離子 (例如， X^{2-}) 引進電鍍浴內。在另一體系中， Sn^{2+} 離子之來源為硫酸錫，且使用硫酸降低 Sn 電鍍浴之 pH。典型地， Sn^{2+} 離子之來源的濃度

係足以提供介於約 10 克/升和約 100 克/升之間，較佳介於約 15 克/升和約 95 克/升之間，更佳介於約 40 克/升和約 60 克/升之間的 Sn^{2+} 離子進入該浴中。例如，可加入 $\text{Sn}(\text{MSA})_2$ 以提供介於約 30 克/升和約 60 克/升之間的 Sn^{2+} 離子至電鍍浴中，例如介於約 40 克/升和約 55 克/升之間的 Sn^{2+} 離子（約 100 至 145 克/升以 $\text{Sn}(\text{MSA})_2$ 計），例如介於約 40 克/升和約 50 克/升之間的 Sn^{2+} 離子（約 100 至 130 克/升以 $\text{Sn}(\text{MSA})_2$ 計）。在另一體系中，可加入 $\text{Sn}(\text{MSA})_2$ 以提供介於約 60 克/升和約 100 克/升之間的 Sn^{2+} 離子至（約 155 至 265 克/升以 $\text{Sn}(\text{MSA})_2$ 計）電鍍浴中。

可將抗氧化劑加至本發明之電解電鍍組成物中以穩定組成物以抵抗 Sn^{2+} 離子在溶液中氧化至 Sn^{4+} 離子。 Sn^{4+} （其形成穩定的氫氧化物和氧化物）至 Sn 金屬之還原（為 4 個電子之過程）減慢反應動力學。因此，包含氫醌、兒茶酚、任何二羥基和三羥基苯類和任何的羥基、二羥基或三羥基苯甲酸類之較佳抗氧化劑可以介於約 0.1 克/升和約 10 克/升之間，更佳介於約 0.5 克/升和約 3 克/升之間的濃度加入。例如，氫醌可於約 2 克/升的濃度加至該浴中。

本發明之電解電鍍組成物較佳具有酸性 pH 以抑制陽極鈍化，達成更佳陰極效率和達成可延展的沈積。因此，組成物 pH 較佳為介於約 0 和約 3 之間，較佳約 0。使用硫酸、硝酸、乙酸和甲烷磺酸可達成較佳 pH。酸之濃度較佳為介於約 50 克/升和約 300 克/升之間，例如介於約

50 克/升和約 225 克/升之間，例如介於約 50 克/升和約 200 克/升之間，較佳介於約 70 克/升和約 150 克/升之間（例如約 135 克/升），更佳介於約 70 克/升和約 120 克/升之間的，和在一些體系中，介於約 150 克/升和約 225 克/升之間。甲烷磺酸可以固體物質或從在水中之 70 重量%溶液加入，該二者皆商業上可得自 Sigma-Aldrich。例如，可將介於約 50 克/升和約 160 克/升之間的甲烷磺酸加至電解電鍍組成物以達成組成物 pH 0 且用作導電電解質。

爲了電鍍包含錫、非金屬粒子和鉍之複合塗層， Bi^{3+} 離子之來源係包括在組成物中。鉍來源包括硫酸鉍和烷基磺酸鹽的鹽類，例如甲烷磺酸鉍。典型地， Bi^{3+} 離子之來源的濃度係足以提供介於約 1 克/升和約 30 克/升之間，較佳介於約 5 克/升和約 20 克/升之間的 Bi^{3+} 離子進入該浴中。從包含 Bi^{3+} 離子來源的組成物沈積之複合塗層可產生一具有介於約 1 重量%和約 60 重量%之間的鉍之塗層，在一些複合塗層中具有從約 1 重量%至約 5 重量%的鉍含量和在其他複合塗層中產生介於約 50 重量%和約 60 重量%之間。

爲了電鍍包含錫、非金屬粒子和鋅之複合塗層， Zn^{2+} 離子之來源係包括在組成物中。鋅離子可以可溶性鹽例如甲烷磺酸鋅、硫酸鋅、氯化鋅、二氟化錫、氟硼酸鋅、胺基磺酸鋅、乙酸鋅、和其他之形式存在於浴中。典型地， Zn^{2+} 離子之來源的濃度係足以提供介於約 0.1 克/升和約 20 克/升之間，較佳介於約 0.1 克/升和約 6 克/升之間的

Zn^{2+} 離子進入浴中。從包含 Zn^{2+} 離子之來源的組成物沈積之複合塗可產生一種具有介於約 5 重量%和約 35 重量%之間的鋅之塗層，在某些複合塗層中典型地介於約 7 重量%和約 10 重量%之間，或在耐蝕性複合塗層中高達介於約 25 重量%和約 30 重量%之間。

爲了電鍍包含錫、非金屬粒子和銀之複合塗層， Ag^+ 離子之來源係包括在組成物中。銀化合物包括磺酸類例如甲烷磺酸之銀鹽類，以及，硫酸銀、氧化銀、氯化銀、硝酸銀、溴化銀、碘化銀、磷酸銀、焦磷酸銀、乙酸銀、甲酸銀、檸檬酸銀、葡萄糖酸銀、酒石酸銀、乳酸銀、琥珀酸銀、胺基磺酸銀、四氟硼酸銀和六氟矽酸銀。這些銀化合物每個可個別地使用或以其二或更多的混合物使用。典型地， Ag^+ 離子與大多數的陰離子形成微溶性鹽類。因此， Ag^+ 離子之來源較佳限制於硝酸鹽、乙酸鹽和較佳甲烷磺酸鹽之鹽類。典型地， Ag^+ 離子之來源的濃度係足以提供介於約 0.1 克/升和約 1.5 克/升之間的 Ag^+ 離子進入該浴中，較佳介於約 0.3 克/升和約 0.7 克/升之間，更佳介於約 0.4 克/升和約 0.6 克/升之間。例如，可加入 $Ag(MSA)$ 以提供介於約 0.2 克/升和約 1.0 克/升之間的 Ag^+ 離子至電鍍浴。從包含 Ag^+ 離子之來源的組成物沈積之複合塗層可產生具有介於約 1 重量%和約 10 重量%之間，更典型地從約 2 重量%至約 5 重量%的銀之塗層。

爲了電鍍包含錫、非金屬粒子和銅之複合塗層， Cu^{2+} 離子之來源係包括在組成物中。典型 Cu^{2+} 離子之來源包括

各種有機和無機鹽類，例如甲烷磺酸銅、硫酸銅、氧化銅、硝酸銅、氯化銅、溴化銅、碘化銅、磷酸銅、焦磷酸銅、乙酸銅、甲酸銅、檸檬酸銅、葡萄糖酸銅、酒石酸銅、乳酸銅、琥珀酸銅、胺基磺酸銅、四氟硼酸銅和六氟矽酸銅、及前述化合物之水合物。典型地， Cu^{2+} 離子之來源的濃度係足以提供介於約 0.1 克/升和約 2.0 克/升之間，較佳介於約 0.2 克/升和約 1.0 克/升，例如約 0.3 克/升之間的 Cu^{2+} 離子進入該浴中。從包含 Cu^{2+} 離子之來源的組成物沈積之複合塗層可產生具有介於約 1 重量%和約 10 重量%之間，更典型地介於約 1 重量%和約 3 重量%之間的銅之塗層。

爲了電鍍包含錫、非金屬粒子和鉛之複合塗層， Pb^{2+} 離子之來源係包括在組成物中。典型 Pb^{2+} 離子之來源包括各種有機和無機鹽類，例如硫酸鉛、甲烷磺酸鉛和其他烷基磺酸鉛類和乙酸鉛。典型地， Pb^{2+} 離子之來源的濃度係足以提供介於約 2 克/升和約 30 克/升之間，較佳介於約 4 克/升和約 20 克/升之間，更佳介於約 8 克/升和約 12 克/升之間的 Pb^{2+} 離子進入該浴中。從包含 Pb^{2+} 離子之來源的組成物沈積之複合塗層可產生具有介於約 20 重量%和約 45 重量%之間，更典型地約 37 重量%至約 40 重量%鉛的塗層（共熔錫－鉛焊料）。

錫－基複合塗層係可使用可得自 Enthone 公司（West Haven, CT）的 Stannostar[®]化學品採用 Stannostar[®]添加劑（例如，潤濕劑 300, C1, C2 或其他）而電鍍。對於亮錫

一基複合塗層，Stannostar[®] 1405 為一種典型錫電鍍化學品。對於毛面表面處理，錫一基複合塗層係可使用 Stannostar[®] 2705 化學品或硫酸鹽一基 Stannostar[®] 3805 化學品而電鍍。其他習知亮或毛面錫電鍍化學品係可應用於電鍍本發明之錫一基複合塗層。為了電鍍進一步包含 Bi 的錫一基複合塗層，可使用 Stannostar[®] SnBi 化學品。為了電鍍進一步包含 Cu 的錫一基複合塗層，可使用 Stannostar[®] GSM 化學品。進一步包含 Ag 的錫一基複合塗層可使用美國公開案 2007/0037377 中所揭示之化學品電鍍。

在本發明之電解電鍍操作期間，電子係從電子之外來源供應至基材，其用作陰極，且因此，為還原的位置。電鍍組成物較佳維持在介於約 20°C 和約 60°C 之間的溫度。在一較佳體系中，該溫度為介於約 25°C 和約 35°C 之間。基材係浸入或以其他方式曝露於電鍍浴。所施用之電流密度係介於約 1 安培/公寸²（每平方公寸安培數，以下“ASD”）和約 100ASD 之間，較佳介於約 1ASD 和約 20ASD 之間，更佳介於約 10ASD 和約 15ASD 之間。低電流密度為較佳，因為較高的電流密度在組成物中可產生泡沫和產生黑色沈積物。電鍍速率典型地為介於約 0.05 微米/分鐘和約 50 微米/分鐘之間，典型地以 15ASD 達成約 5 微米/分鐘和約 6 微米/分鐘的電鍍率，及典型地以 10ASD 達成約 4.5 微米/分鐘。典型地，電解沈積之複合塗層的厚度為介於約 1 微米和約 100 微米之間，更佳介於約

1 微米和約 10 微米之間，甚至更佳約 3 微米厚。

陽極可為可溶性陽極或不溶性陽極。如果使用可溶性陽極，陽極較佳地包含 $\text{Sn}(\text{MSA})_2$ ，致使在電鍍浴中 Sn^{2+} 離子之來源為可溶性陽極。使用可溶性陽極是有利的，因為其允許小心控制在浴中的 Sn^{2+} 離子濃度，致使 Sn^{2+} 離子不會變成不夠濃或過濃。可使用不溶性陽極替代 Sn-基可溶性陽極。較佳不溶性陽極包括 Pt/Ti、Pt/Nb 和 DSAs（尺寸穩定的陽極）。如果使用不溶性陽極，則 Sn^{2+} 離子係以可溶性 Sn^{2+} 鹽引入。

在電解電鍍操作期間， Sn^{2+} 離子由於它們在複合塗層中還原成錫金屬而從電解電鍍組成物耗乏。利用本發明的電鍍浴在高電流密度下尤其會發生迅速耗乏的情形。因此， Sn^{2+} 離子可根據各種方法而補充。如果使用 Sn-基可溶性陽極，則 Sn^{2+} 離子係藉由在電鍍操作期間陽極之溶解而補充。如果使用不溶性陽極，則電解電鍍組成物可根據連續模態電鍍方法或使用後廢棄的電鍍方法補充。在連續模態中，使用相同的浴體積以處理大量之基材。在此模態中，反應物必須定期地補充，且反應產物累積，必須週期性過濾電鍍浴。或者，根據本發明之電解電鍍組成物適合於所謂的“使用後廢棄”沈積方法。在使用後處置模態中，電鍍組成物用以處理基材，且然後浴體積直接至廢棄流。雖然此後者方法可能更貴，但使用後廢棄模態不需要計量學，即，不需要測量和調整溶液組成物以維持浴安定性。

沈積之機制為非金屬粒子和金屬粒子之共沈積。例如

，氟聚合物粒子沒被減少，而是被金屬離子的還原（其還原且沈積在氟聚合物粒子周圍）圍困在界面。界面活性劑係藉由將電荷賦予至氟聚合物粒子提供協助，該電荷有助於將氟聚合物粒子掃除向陰極且將它們暫時和輕輕附著在表面直到它們被還原金屬離子包封且捕集在其中。所賦予之電荷典型地為正電荷，因為在電解電鍍操作期間被電鍍以複合塗層之基材為陰極。

電解電鍍組成物可用以將亮光面複合塗層或毛面複合塗層電鍍在基材上，特別是電子元件。複合塗層包含為塗層質量之介於約 0.1 重量%和約 10 重量%之間，較佳介於約 0.5 重量%和約 5 重量%之間，甚至更佳介於約 1 重量%和約 5 重量%之間的非金屬粒子。較佳地，該非金屬粒子實質上平均地分佈在電鍍沈積物各處。包含這些非金屬粒子量的複合塗層其特徵為增加的耐磨性、增加的耐蝕性、減少的摩擦係數和增加的抗錫觸鬚性。純錫塗層、包含非金屬粒子的錫-基複合塗層及包含非金屬粒子和另一金屬的錫-基複合塗層之金屬和氟含量可以能量散射 X 射線光譜術（EDS）測定。

在一體系中，包含錫非金屬粒子之複合塗層係藉由無電或浸漬電鍍方法沈積。用於無電/浸漬錫之電鍍溶液可為習知的。例如，無電/浸漬錫組成物可包括錫離子源、無機酸、羧酸、烷磺酸、錯合劑和水。錫離子源包括該等如上所列者，例如，甲烷磺酸錫、氧化錫、和其他錫鹽類。錫離子濃度可為介於約 1 克/升至約 120 克/升之間，但

可高達特定錫鹽在特定溶液中之溶解度極限。錫離子濃度可為介於約 5 克/升和約 80 克/升之間，較佳介於約 10 克/升和約 50 克/升之間。在一體系中，錫離子濃度為介於約 20 克/升和約 40 克/升之間，例如約 30 克/升，或約 20 克/升。在另一體系中，錫離子濃度為介於約 40 克/升和約 50 克/升之間。

酸類包含無機酸類、羧酸類、烷磺酸類及其組合物。例如，一或多種有機酸類例如酒石酸及/或檸檬酸可以介於約 200 克/升至約 400 克/升之間的濃度加入。尤其，烷磺酸類包括甲烷磺酸、乙烷磺酸、乙烷二磺酸、和甲烷二磺酸。可加入甲烷磺酸，例如，於介於約 50 克/升至約 225 克/升之間，介於約 50 克/升至約 150 克/升之間，介於約 60 克/升和約 100 克/升之間，例如約 70 克/升，約 100 克/升，約 110 克/升，約 120 克/升，約 130 克/升，約 135 克/升，或約 140 克/升，或介於約 150 克/升和約 225 克/升之間的濃度。在另一體系中，氟硼酸以約 70 克/升之量存在。在另一體系中，氟硼酸以約 100 克/升之量存在。在另一體系中，硫酸以約 150 克/升之量存在。可加入酸以達成溶液的 pH 值為約 0 至約 3，例如約 0 至約 2，例如約 0 至約 1，或甚至介於約 0 至約 -1 之間。通常，希望使用具有金屬的酸鹽類中常見的陰離子的酸。

本發明之複合塗層較進一步證明增強之抗錫觸鬚形成性。抗錫觸鬚性可藉由加速錫-基複合塗層的老化測量。例如，錫-基複合塗層可在周圍組成物和壓力下於室溫老

化 4 個月且然後在於 50°C 下老化 2 個月。老化之後，與純錫沈積物比較，包含粒子的錫 - 基複合塗層顯示增強的抗錫觸鬚形成性。

【實施方式】

下列實例進一步說明本發明。

實例 1. 用於電解沈積包含錫和氟聚合物粒子之複合塗層的電鍍組成物

用於電解電鍍包含氟聚合物粒子的亮光面錫 - 基複合塗層之組成物係以包含下列成分製備：

100-145 克 / 升 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (40 至 55 克 / 升 Sn^{2+} 離子)

150-225 毫升 / 升 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (在水中之 70% 甲烷磺酸溶液)

20 毫升 / 升 PTFE 分散體

80-120 毫升 / 升 Stannostar[®] 1405 添加劑

組成物之 pH 為約 0。製備一升的此組成物。使用於此實例和實例 2 之 PTFE 分散體為可得自 DuPont 之 5070AN 分散體，其包含奈米粒子及非離子性界面活性劑。Stannostar 添加劑包括一種陽離子性界面活性劑。所以在實例 1 和 2 中該等粒子用非離子性界面活性劑預濕，但不用陽離子性界面活性劑預濕。

實例 2. 用於沈積包含錫和氟聚合物粒子之複合塗層的電解電鍍組成物

用於電解電鍍包含氟聚合物奈米粒子的亮光面錫－基複合塗層之組成物係以包含下列成分製備：

100-145 克/升 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (40 至 55 克/升 Sn^{2+} 離子)

150-225 毫升/升 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (在水中之 70% 甲烷磺酸溶液)

40 毫升/升 PTFE 分散體

80-120 毫升/升 Stannostar[®] 1405 添加劑

組成物之 pH 為約 0。製備一升的此組成物。

比較例 3. 用於沈積純錫層之電解電鍍組成物

用於電解電鍍亮光面純錫塗層之組成物係以包含下列成分製備：

100-145 克/升 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (40 至 55 克/升 Sn^{2+} 離子)

150-225 毫升/升 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (在水中之 70% 甲烷磺酸溶液)

80-120 毫升/升 Stannostar[®] 1405 添加劑

組成物之 pH 為約 0。製備一升的此組成物。

實例 4. 純錫層及包含錫和氟聚合物粒子之複合塗層的電解沈積

銅箔上電鍍出二個包含錫氟聚合物奈米粒子之亮複合塗層（使用實例 1 和 2 之電解電鍍組成物）和一個亮純錫沈積物（使用實例 3 之電解電鍍組成物）。在燒杯中電鍍樣品，且使用攪拌子提供攪拌。爲了沈積包含錫和氟聚合物奈米粒子之複合塗層，對於電鍍速率每分鐘 6 微米，施用電流密度爲 15 ASD，電鍍期間爲 50 秒和沈積厚度爲 5 微米。獲得新沈積之複合塗層的 SEM 圖像且顯示於圖 2（得自實例 1 之組成物的複合塗層，標示 = 2 微米）和在圖 3（得自實例 2 之組成物的複合塗層，標示 = 5 微米）中。

爲了從比較例 3 之電解組成物沈積純錫塗層以達成亮錫沈積，施用電流密度爲 15 ASD，電鍍期間爲 50 秒和沈積厚度爲 5 微米。因此，電鍍率爲每分鐘 6 微米。獲得三個新沈積之純亮錫塗層之 SEM 圖像且顯示於圖 4A（500x 放大，標示 = 20 微米），圖 4B（1000x 放大，標示 = 20 微米）和圖 4C（3000x 放大，標示 = 5 微米）。

實例 5. 在純錫層中之錫含量的測量和在複合塗層中之錫和氟聚合物含量的測量

使用能量散射光譜術（EDS）測量根據實例 4 的方法電鍍的沈積物之錫和氟含量。圖 5A 爲使用比較例 3 的電解組成物沈積之純錫塗層的從 0.0 keV 至約 6 keV（取自 0 至 10keV 之掃描範圍）之 EDS 光譜掃描。幅度從 3.2keV 至 4.0 keV 之大譜峰是錫的特性。圖 5B 爲從 0.0 keV 至約 3 keV 之 EDS 光譜。沒有觀察到氟峰。

圖 6A (從 0.0 keV 至 6.1 keV) 和 6B (0.0 keV 至約 3 keV) 為使用實例 1 的電解組成物沈積之包含錫和氟聚合物奈米粒子的複合塗層之 EDS 光譜。特性錫峰 (位於從 3.2keV 至 4.0 keV) 係與氟峰 (位於從 0.6keV 至 0.8 keV) 一起存在。圖 7A (從 0.0 keV 至 6.1 keV) 和 7B (0.0 keV 至約 3 keV) 描述使用實例 2 之電解組成物沈積之包含錫和氟聚合物粒子的複合塗層之 EDS 光譜。特性錫峰 (位於從 3.2keV 至 4.0 keV) 係與氟峰 (位於從 0.6keV 至 0.8 keV) 一起存在。

從這些光譜，可能定量電鍍沈積物之錫和氟含量。圖 5A 和 5B 中所顯示之 EDS 光譜指示 100 重量%之在塗層中的錫含量，沒有氟。圖 6A 和 6B 中所顯示之 EDS 光譜指示在塗層中的錫含量為 98.5 重量%及 1.5 重量%之氟含量。圖 7A 和 7B 中所顯示之 EDS 光譜指示在塗層中 97.4 重量%的錫含量及 2.6 重量%的氟含量。

實例 6. 純亮錫層和包含錫和氟聚合物粒子之亮複合塗層的摩擦係數之測量

分析亮錫層及亮複合塗層之摩擦係數。摩擦係數試驗測量動摩擦係數， μ_k ，且藉由將 25 克負載以 4 圈/分鐘滑過 3 毫米軌道 10 圈測量。

圖 8A 為由得自純亮錫層之摩擦係數試驗的數據所構成之圖。摩擦係數從 0.4 改變至 0.86。圖 8B 為由得自使用實例 1 的電解組成物獲得之亮複合塗層的摩擦係數試驗

之數據所構成的圖。複合物之摩擦係數從 0.11 改變至 0.18，其指示其與純錫層比較之潤滑性和其增加的耐磨性。

實例 7. 純毛面錫層之摩擦係數和包含錫和氟聚合物粒子之毛面複合塗層之摩擦係數的測量

分析毛面錫層和毛面複合塗層之摩擦係數。摩擦係數試驗測量動摩擦係數， μ_k ，且藉由將 25 克負載以 5 圈/分鐘滑過 2.5 毫米軌道 10 圈測量。

圖 9A 為由得自純錫層之摩擦係數試驗的數據所構成之圖。摩擦係數從 0.2 改變至 0.8。圖 9B 為由得自使用實例 1 的電解組成物獲得之複合塗層的摩擦係數試驗之數據所構成的圖。複合物之摩擦係數從 0.10 改變至 0.16，其指示其與純錫層比較之潤滑性和其增加的耐磨性。圖 9C 為由得自使用實例 2 之電解組成物獲得之複合塗層的摩擦係數試驗之數據所構成的圖。複合物之摩擦係數從 0.10 改變至 0.16，其指示其與純錫層比較之潤滑性和其增加的耐磨性。

實例 8. 純亮錫層和包含錫和氟聚合物粒子之亮錫－基複合塗層之摩擦係數的測量

分析純亮錫層和二個亮錫－基複合塗層之摩擦係數。摩擦係數試驗測量動摩擦係數， μ_k ，且藉由將 250 克負載以 5 圈/分鐘滑過 2.5 毫米軌道 10 圈測量。

圖 10A 為由得自純亮錫層之摩擦係數試驗的數據所構成之圖。摩擦係數從 0.36 改變至 0.82。圖 10B 為由得自使用實例 1 的電解組成物獲得之亮錫 - 基複合塗層的摩擦係數試驗之數據所構成的圖。複合物之摩擦係數從 0.04 改變至 0.08，其指示其與純錫層比較之潤滑性和其增加的耐磨性。圖 10C 為由得自使用實例 2 之電解組成物獲得之亮錫 - 基複合塗層的摩擦係數試驗之數據所構成的圖。複合物之摩擦係數從 0.06 改變至 0.08，其指示其與純錫層比較之潤滑性和其增加的耐磨性。

實例 9. 純亮錫層和包含錫和氟聚合物粒子之亮錫 - 基複合塗層的界面接觸角之測量

使用 TanteC 接觸角計測量根據實例 4 的方法電鍍之沈積物的接觸角（藉由不濡液滴（Sessile Drop）方法測量接觸角）。測量從實例 3 的電解組成物沈積之純錫層（樣品 A）、從實例 1 的電解組成物沈積之複合塗層（樣品 B）及從實例 2 的電解組成物沈積之複合塗層（樣品 C）之接觸角三次。下表顯示結果：

樣品	接觸角		
	試驗 #1	試驗 #2	試驗 #3
A	28	32	32
B	58	50	48
C	84	86	86

樣品 B 和 C 所觀察到之增加的接觸角反映複合塗層之

增加的疏水性。因為水不濕化複合塗層以及純錫塗層，所以接觸角試驗可解釋為複合塗層相較於純錫沈積物的增加耐蝕性之間接測量。

實例 10. 純錫層及包含錫和氟聚合物粒子之複合塗層的耐蝕性之測量

從實例 1 和 2 的組成物電鍍之亮錫－基複合塗層係藉由將其暴露於 85℃、85%相對濕度的周圍濕度測量耐蝕性。將樣品暴露於此周圍環境 24 小時且於 8 小時和於 24 小時觀察變色。沒有觀察到包含氟聚合物粒子的錫複合塗層之變色，指示對高熱、高濕環境之優異耐蝕性。

實例 11. 純錫層和包含錫和氟聚合物粒子之複合塗層的錫觸鬚抵抗性之測量

將一亮純錫層和二個亮複合塗層在室溫、非控制環境下老化 2 個月，然後檢查錫觸鬚的生長。圖 11A 為亮純錫層之 SEM 圖像（標示=20 微米）。凸出的錫觸鬚立即明顯的。圖 11B（從實例 1 的電解組成物沈積之複合物）和圖 11C（從實例 1 的電解組成物沈積之複合物）為複合塗層之 SEM 圖像（標示=100 微米）。雖然相較於圖 11A 放大較少，但在圖 11B 和 11C 的圖像中沒有錫觸鬚是明顯的。

實例 12. 純錫層和包含錫和氟聚合物粒子之複合塗層的錫觸鬚抵抗性之測量

將一純錫層和二個亮複合塗層在 50°C 下老化 70 天及然後在室溫、非控制環境下老化 107 天，然後檢查錫觸鬚的生長。圖 12A 為純錫層之 SEM 圖像（50x 放大，標示 = 200 微米）。缺陷，也就是，錫觸鬚立即明顯的。圖 12B 為純錫層之於較大放大（400x 放大，標示 = 50 微米）的 SEM 圖像。圖像聚焦在凸出的錫觸鬚上。

圖 13A 為從實例 1 的電解組成物沈積之複合塗層的 SEM 圖像（50x 放大，標示 = 200 微米）。在此放大中觀察到少很多的缺陷（與圖 12A 相比），也就是，錫觸鬚。圖 13B 為複合塗層於較大放大（400x 放大，標示 = 50 微米）的 SEM 圖像。圖像聚焦在缺陷上，但立即明顯的是該缺陷不具有觸鬚。

圖 14A 為從實例 2 的電解組成物沈積之複合塗層的 SEM 圖像（50x 放大，標示 = 200 微米）。在此放大中觀察到很少的缺陷，也就是，錫觸鬚。圖 14B 為複合塗層於較大放大（400x 放大，標示 = 50 微米）的 SEM 圖像。圖像聚焦在缺陷上，其顯著地小於圖 13B 中所顯示者。再者，此缺陷沒有生長觸鬚。

實例 13. 應力測量試驗

圖 15 為在包含銅基底基材 28 且其上沈積有純錫層 24 的基材中之錫觸鬚生長 20 的描寫。錫觸鬚生長 20 被認為是由於在銅基底 28 及錫覆蓋層 24 之間形成的 CuSn_x 金屬間層 26 中之壓縮應力。壓縮應力被認為是當錫直接地使

用於一般基底材料（例如銅和其合金）時在錫中發生，因為錫原子擴散進入基底材料的速率比基底材料的原子擴散進入錫塗層更慢。此行為最後形成 CuSn_x 金屬間層 26。壓縮應力（如圖 15 中以箭頭所示）在錫層中促進錫觸鬚 20 穿過氧化錫層 22 的生長。

沒有受到特定理論之限制，認為如圖 16 中所顯示，在錫層 34 中所合併之氟聚合物粒子 40（例如 Teflon[®]）為錫塗料中的軟材料，其用作應力緩衝區，如圖 16 中所顯示，以減輕由銅原子從銅基材 38 擴散進入錫塗層 34 而形成 CuSn_x 金屬間層 36 所引起之壓縮應力且因此減少錫觸鬚的發生。由氟聚合物粒子提供之壓縮應力減輕在圖 16 中係以指向合併粒子的箭頭描述，藉此減輕應力和抑制錫觸鬚在氧化錫層 32 中形成。

氟聚合物粒子可減少壓縮應力之理論係憑經驗地試驗。圖 17 為顯示以純錫層及包含錫和氟聚合物粒子之複合塗層的 X-射線繞射（XRD）測量之應力測量的圖。從圖顯而易知在純錫層中之壓縮應力隨時間減少，而複合塗層的壓縮應力保持相對地固定。

實例 14. 分散試驗

為證明使用以預塗佈之分散體提供之 PTFE 粒子的電解錫組成物和使用以未塗佈形式提供之 PTFE 粒子的電解錫組成物之間的差異而進行試驗。對於其中沒有 PTFE 粒子存在之比較樣品 A，使用比較例 3 之組成物。對於其中

PTFE 粒子以預塗佈分散體提供之電解錫組成物之樣品 B 和 C，使用根據上述實例 1 和 2 製備之組成物。對於其中 PTFE 粒子以未塗佈形式提供之組成物 D，製備包含下列成分的組成物：

100-145 克/升 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (40 至 55 克/升 Sn^{2+} 離子)

150-225 毫升/升 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (在水中之 70% 甲烷磺酸溶液)

16 克乾 PTFE 粉 (Teflon[®] TE-5069AN)

80-120 毫升/升 Stannostar[®] 1405 添加劑

組成物之 pH 為約 0。激烈攪拌溶液以嚐試分散乾 PTFE 粉。將前述樣品 A、B、C 和 D 放置在試管中。新製造之溶液的相片係顯示於圖 18A 中，溶液老化 3 天之後的相片係顯示於圖 18B 中。這些證明於圖 18A 和 18B 二者中，和預塗佈之分散體的粒子比較，未塗佈粒子 (樣品 D) 分散得不是很好。這些相片也顯示具有預塗佈之粒子的組成物在外觀上非常相似於具有 PTFE 粒子的組成物，甚至在三天之後，證明奈米粒子的均勻分散和良好的擱置壽命。

使用此實例之組成物樣品 D 和實例 4 中所述之條件沈積複合塗層。塗層的 SEM 圖像顯示於圖 19A (5000x 放大) 和 19B (20,000x 放大) 中。SEM 圖像顯示在複合塗層表面上之大型粒子，指示有大型聚結 PTFE 粒子沈積。此與圖 2 和 3 中所顯示的沈積物相反，其顯示較均勻的複合

塗層。

實例 15. 用於沈積包含錫和氟聚合物粒子之複合塗層的電解電鍍組成物

製備幾種用於電解電鍍包含氟聚合物奈米粒子的毛面錫－基複合塗層之組成物，其包含下列成分：

155 至 265 克/升 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (60 至 100 克/升 Sn^{2+} 離子)

70 至 180 毫升/升 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (在水中之 70% 甲烷磺酸溶液)

5、10、20、和 30 毫升/升 PTFE 分散體

1 至 4 克/升 氫醌

5 至 10 克/升 Lugalvan BNO 12

50 至 120 ppm Dodigen 226

5 至 20 ppm Fluowet PL 80。

組成物之 pH 為約 0。製備一升的此組成物。

實例 16. 複合塗層中之氟含量和複合塗層之潤濕角的測量

在銅箔上電鍍出四個包含錫氟聚合物奈米粒子之複合塗層（使用實例 15 之電解電鍍組成物）。塗層係使用實例 15 之組成物沈積，其中該 PTFE 分散體之濃度為 5 毫升/升、10 毫升/升、20 毫升/升和 30 毫升/升。在燒杯中電鍍樣品，和使用攪拌子提供攪拌。為了沈積包含錫和氟聚

合物奈米粒子之複合塗層，對於每分鐘 7.5 微米之電鍍率，施用電流密度為 15 ASD，施用電流密度為 15 ASD，電鍍期間為 20 秒和沈積厚度為 2.5 微米。

使用 EDS 以沈積溶液中之 PTFE 分散體濃度的函數測定各複合塗層的氟含量。圖 20 為一種顯示得自實例 15 之組成物的氟含量增加經過各 PTFE 分散體濃度為線性之圖 ($R^2=0.9858$)。

也測量從從物實例 15 的組成物製得之電解電鍍組成物沈積的複合塗層之潤濕角。圖 21 描述從實例 15 的組成物沈積之複合塗層中觀察到的潤濕角之增加。潤濕角之增加係指示疏水性增加，其進一步指示較高耐蝕性和較高潤滑性。

實例 17. 無鉛回流和可焊性

二個在銅箔上具有 30 毫升/升 PTFE 分散體之從實例 15 的組成物沈積之複合塗層係進行 1x 無鉛回流及目視檢查。圖 22 為二個試樣之光學相片。在 1x 無鉛回流之後在任一複合塗層中沒有觀察到由於氧化之變色。圖 23A (500x 放大)、23B (2000x 放大) 和 23C (5000x 放大) 為在 1x 無鉛回流之後一試樣的 SEM 圖像。甚至在 5000x 放大下，沒有氧化或錫-觸鬚生長。

複合塗層之可焊性係透過多金屬浴週轉定量地試驗。三個其上具有複合塗層之銅試樣，以焊料濕潤，顯示於圖 24、25 和 26 中。圖 24 中所顯示之焊料潤濕試樣係以具有

30 毫升/升 PTFE 分散體之實例 15 的新錫－氟聚合物電鍍組成物塗佈。圖 25 中所顯示之焊料潤濕試樣以具有 30 毫升/升 PTFE 分散體之實例 15 的錫－氟聚合物電鍍組成物塗佈，其中該錫和氟聚合物成分係透過一次浴週轉補充。圖 26 中所顯示之焊料潤濕試樣係以具有 30 毫升/升 PTFE 分散體之實例 15 的錫－氟聚合物電鍍組成物塗佈，其中該錫和氟聚合物成分係透過二次浴週轉補充。從圖 24、25 和 26 可知本發明之複合塗層可容易地被焊料潤濕，且和塗層可焊性係透過多次浴週轉再現。

鑒於上述，將了解本發明的一些目的被達成和達到其他有利的結果。

當介紹本發明或其較佳體系的要素 (element) 時，冠詞“一 (a)”、“一” (an)、“該 (the)”和“該 (said)”意欲表示一或更多要素。例如，前述說明和下列申請專利範圍有關“一種”電子元件表示具有一或更多該等元件。術語“包含”、“包括”和“具有”意欲包含且表示可有非所列之要素的額外要素。

在上述中可進行各種改變而沒有離開本發明之範圍，一般欲所有包含在上述說明和顯示在所附圖示中的內容將被解釋說明且不為限制的意思。

【圖式簡單說明】

圖 1 電路封包連接器的描寫及具有配合順應針 (compliant pin) 之連接器的描寫。

圖 2 為一種根據實例 4 的方法沈積之包含氟聚合物粒子的錫－基複合塗層之 SEM 圖像。電解電鍍浴包含 20 毫升的 PTFE 分散體。

圖 3 為一種根據實例 4 的方法沈積之包含氟聚合物粒子的錫－基複合塗層之 SEM 圖像。電解電鍍浴包含 40 毫升的 PTFE 分散體。

圖 4A、4B、和 4C 為根據實例 4 的方法沈積之亮純錫塗層的 SEM 圖像。

圖 5A 和 5B 為根據實例 5 的方法獲得之純錫沈積物的 EDS 光譜。

圖 6A 和 6B 為根據實例 5 的方法獲得之錫－基複合塗層的 EDS 光譜。電解電鍍浴包含 20 毫升的 PTFE 分散體。

圖 7A 和 7B 為根據實例 5 的方法獲得之錫－基複合塗層的 EDS 光譜。電解電鍍浴包含 40 毫升的 PTFE 分散體。

圖 8A 和 8B 為由純錫層（8A）及本發明之複合塗層（8B）的摩擦係數數據所構成之圖。

圖 9A 至 9C 為由純錫層（9A）和本發明之複合塗層（9B 和 9C）的摩擦係數數據所構成之圖。

圖 10A 至 10C 為由純錫層（10A）和本發明之複合塗層（10B 和 10C）的摩擦係數數據所構成之圖。

圖 11A 至 11C 為老化之錫沈積物的 SEM 圖像。

圖 12A 和 12B 為老化之純錫沈積物的 SEM 圖像。

圖 13A 和 13B 為本發明老化之複合塗層的 SEM 圖像

圖 14A 和 14B 為本發明老化之複合塗層的 SEM 圖像

圖 15 為引起錫觸鬚而在基底金屬上的錫塗層上形成之壓縮應力機制的描寫。

圖 16 為氟聚合物粒子藉其減輕壓縮應力和抑制錫觸鬚形成之機制的描寫。

圖 17 為老化之純錫層和本發明老化之複合塗層的應力測量之圖。

圖 18A 和 18B 為電解電鍍組成物的相片。

圖 19A 和 19B 為根據實例 14 的方法沈積之包含氟聚合物粒子的錫-基複合塗層的 SEM 圖像。

圖 20 為顯示從電解電鍍組成物沈積之複合塗層中的氟含量隨電解電鍍組成物中之氟分散體濃度相當地線性增加的圖。數據係根據實例 16 的方法獲得。

圖 21 為顯示從電解電鍍組成物沈積之複合塗層的潤濕角隨電解電鍍組成物中之氟分散體濃度增加的圖。數據係根據實例 16 的方法獲得。

圖 22 為二個其上具有複合塗層之銅試樣在 1x 無鉛回流之後的光學相片。試樣係根據實例 17 的方法塗佈和回流。

圖 23A、23B 和 23C (5000x 放大) 為其上具有複合塗層之銅試樣在 1x 無鉛回流之後的 SEM 圖像。試樣係根

據實例 17 的方法塗佈和回流。

圖 24 為用焊料潤濕之其上具有複合塗層之銅試樣的相片。複合塗層係從新鮮電解電鍍組成物沈積在銅塗層上。

圖 25 為用焊料潤濕之其上具有複合塗層之銅試樣的相片。複合塗層係在 1 浴週轉之後從補充電解電鍍組成物沈積在銅塗層上。

圖 26 為用焊料潤濕之其上具有複合塗層之銅試樣的相片。複合塗層係在 2 浴週轉之後從補充電解電鍍組成物沈積在銅塗層上。

【主要元件符號說明】

- 2：插入尖端
- 4：銅基底
- 6：金插接帽
- 8：銀／鈀層
- 10：鎳層
- 12：接觸
- 14：金急驟蒸發的鈀針
- 20：錫觸鬚生長
- 22：氧化錫層
- 24：純錫層
- 26：CuSn_x金屬間層
- 28：銅基底基材

32 : 氧化錫層

34 : 錫層

36 : CuSn_x 金屬間層

38 : 銅基材

40 : 氟聚合物粒子

五、中文發明摘要

發明之名稱：使觸鬚減少的複合塗層

本發明提供一種將具有增強的抗錫觸鬚形成性之複合塗層施用於電子元件之金屬表面上的方法及組成物。該方法包含使金屬表面與電解電鍍組成物接觸，該電解電鍍組成物包含 (a) 錫離子之來源及 (b) 非金屬粒子，及將外源電子施加至電解電鍍組成物，藉此將複合塗層電解沈積在金屬表面上，其中該複合塗層包含錫和非金屬粒子。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

COMPOSITE COATINGS FOR WHISKER REDUCTION

There is provided a method and composition for applying a composite coating having enhanced resistance to tin whisker formation onto a metal surface of an electrical component. The method comprises contacting the metal surface with an electrolytic plating composition comprising (a) a source of tin ions and (b) non-metallic particles, and applying an external source of electrons to the electrolytic plating composition to thereby electrolytically deposit the composite coating onto the metal surface, wherein the composite coating comprises tin metal and the non-metallic particles.

圖1

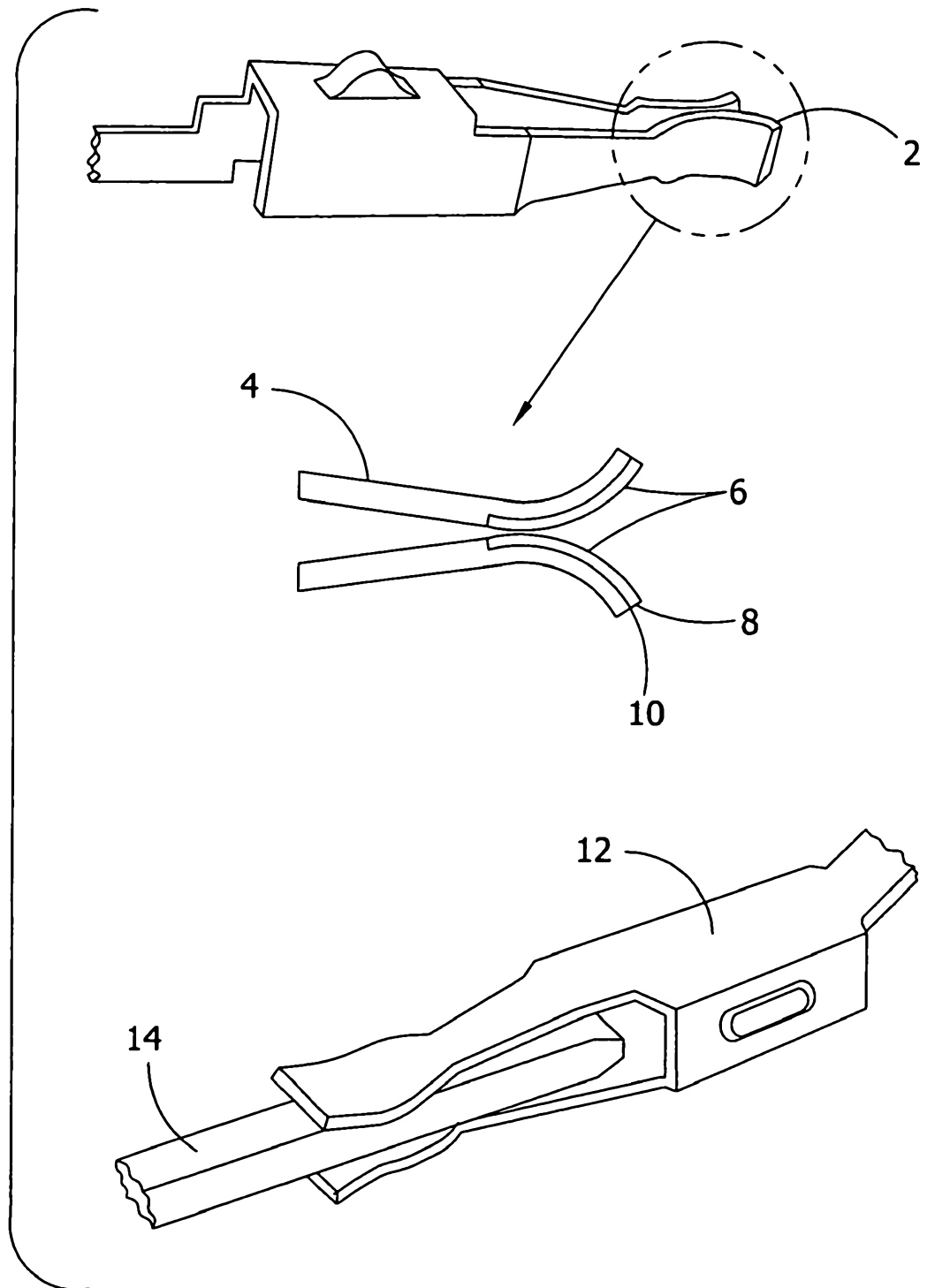


圖 2

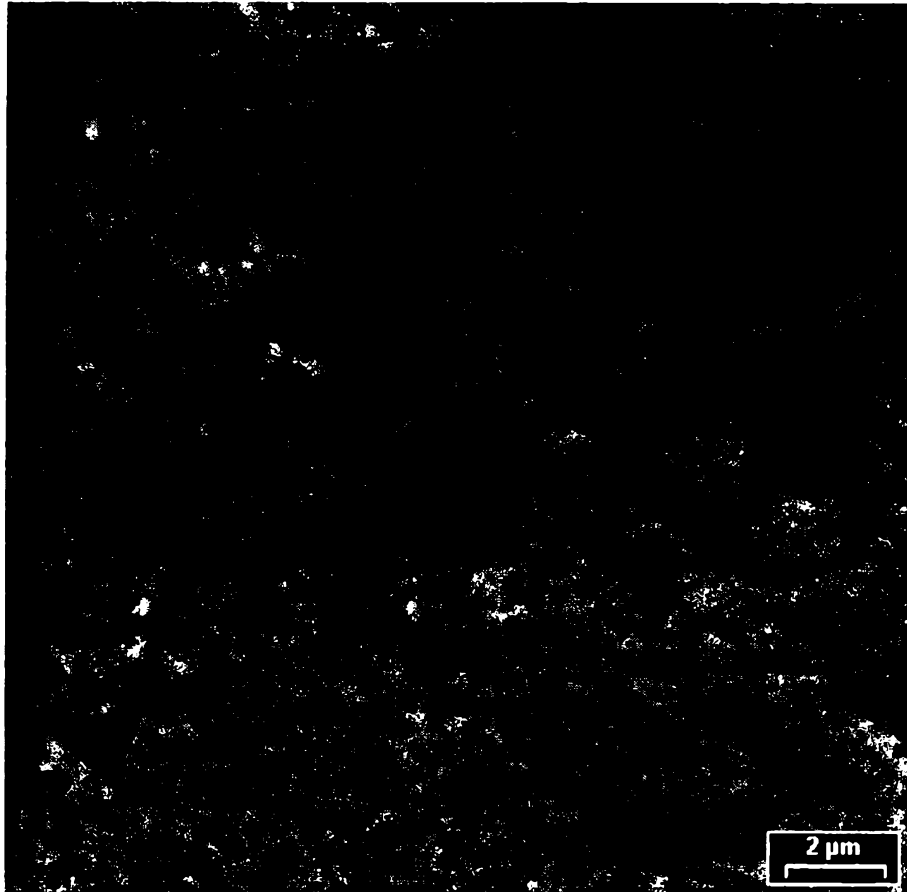


圖 3

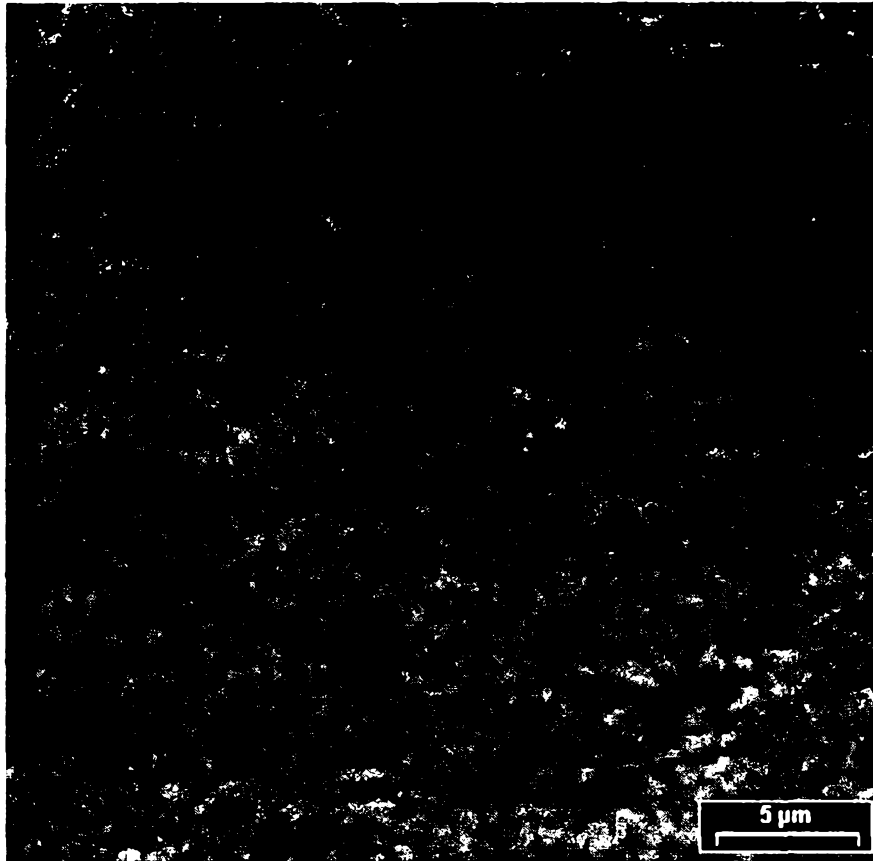
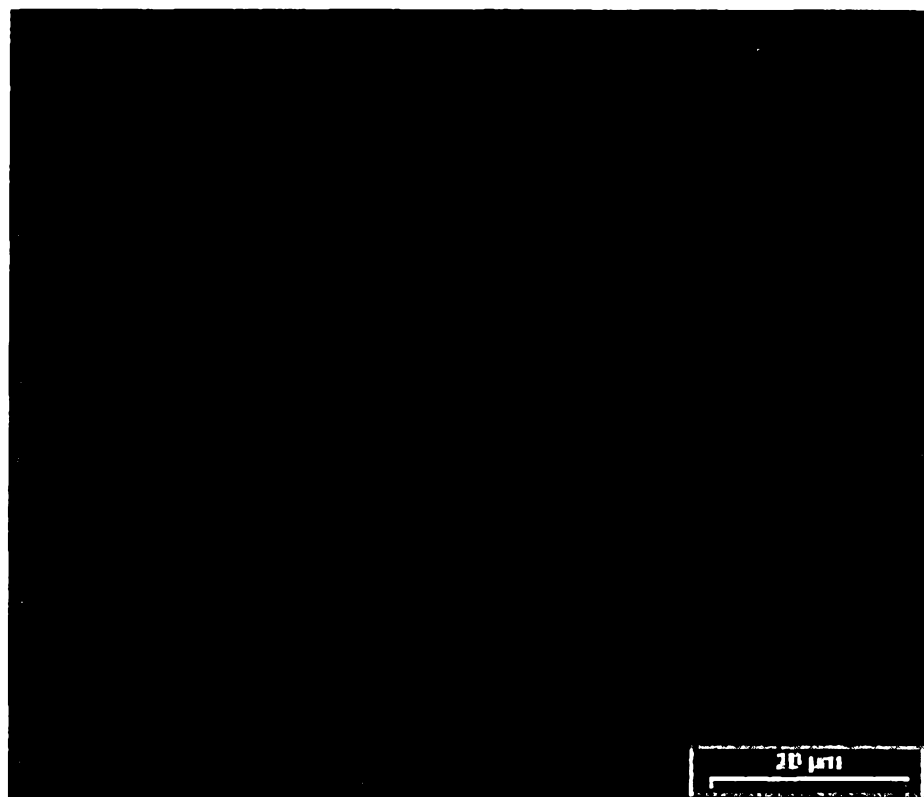


圖 4A



500X 原始

圖 4B



1KX 原始

圖 4C



BKX 原始

圖5A

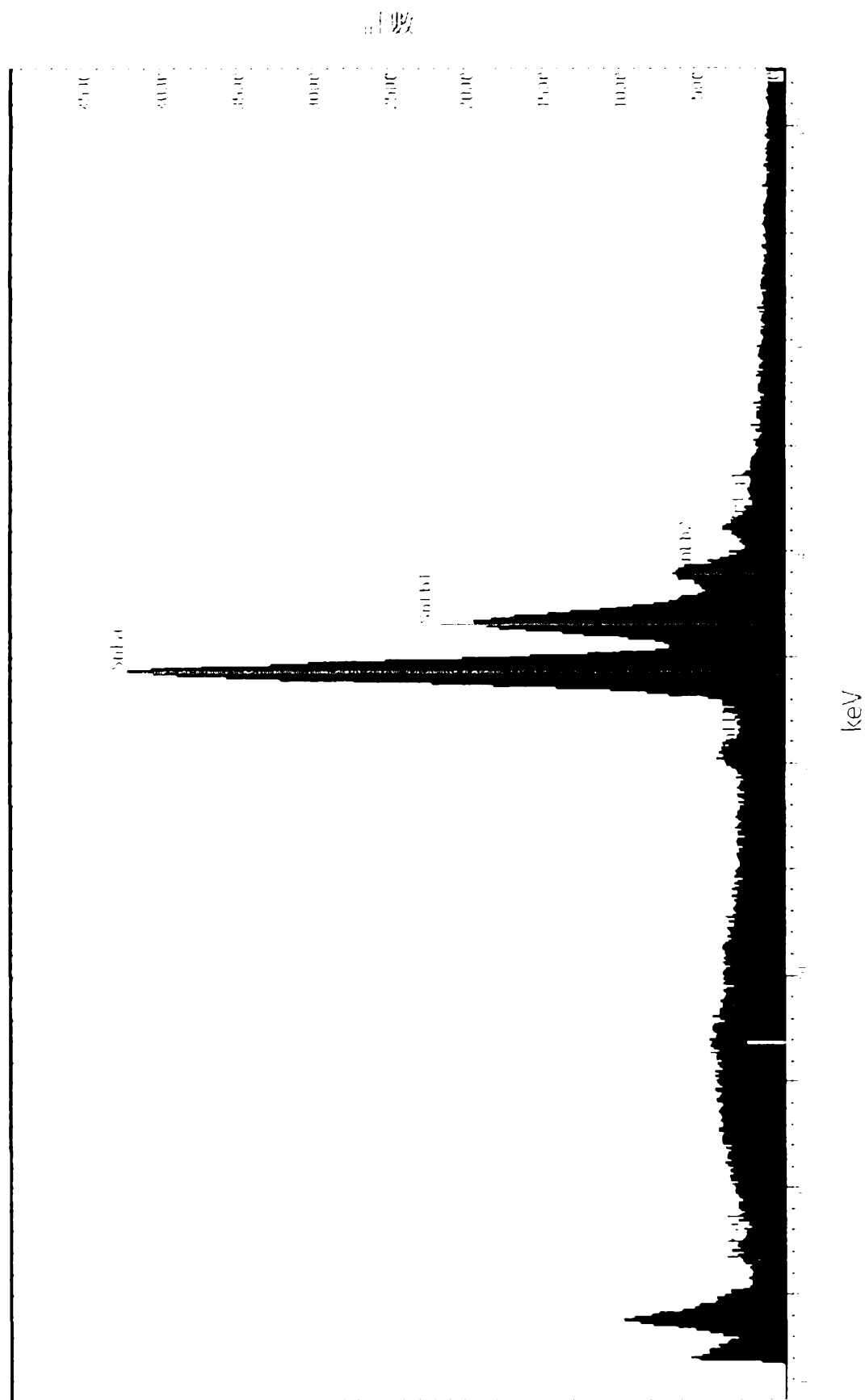


圖 5B

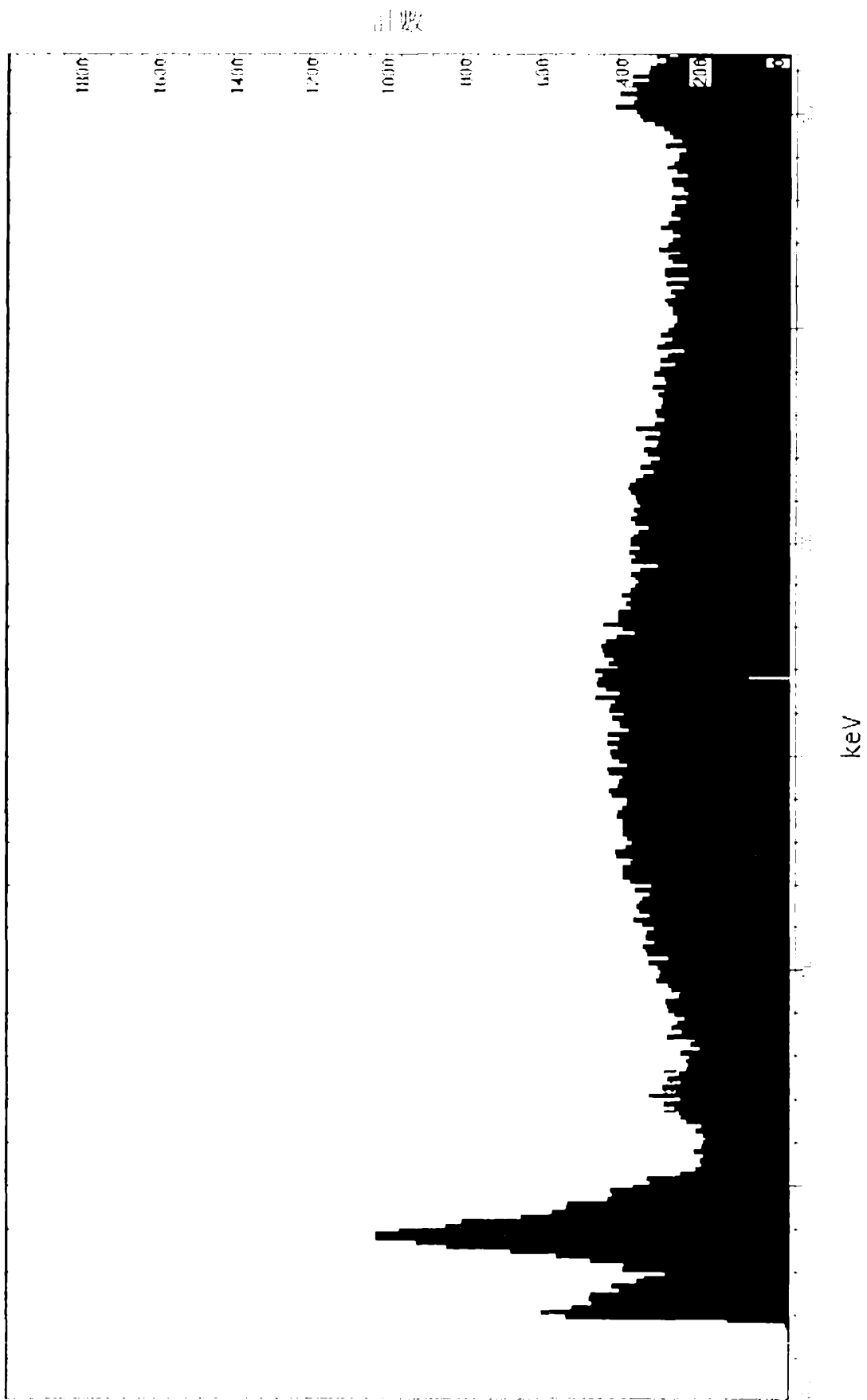


圖 6A

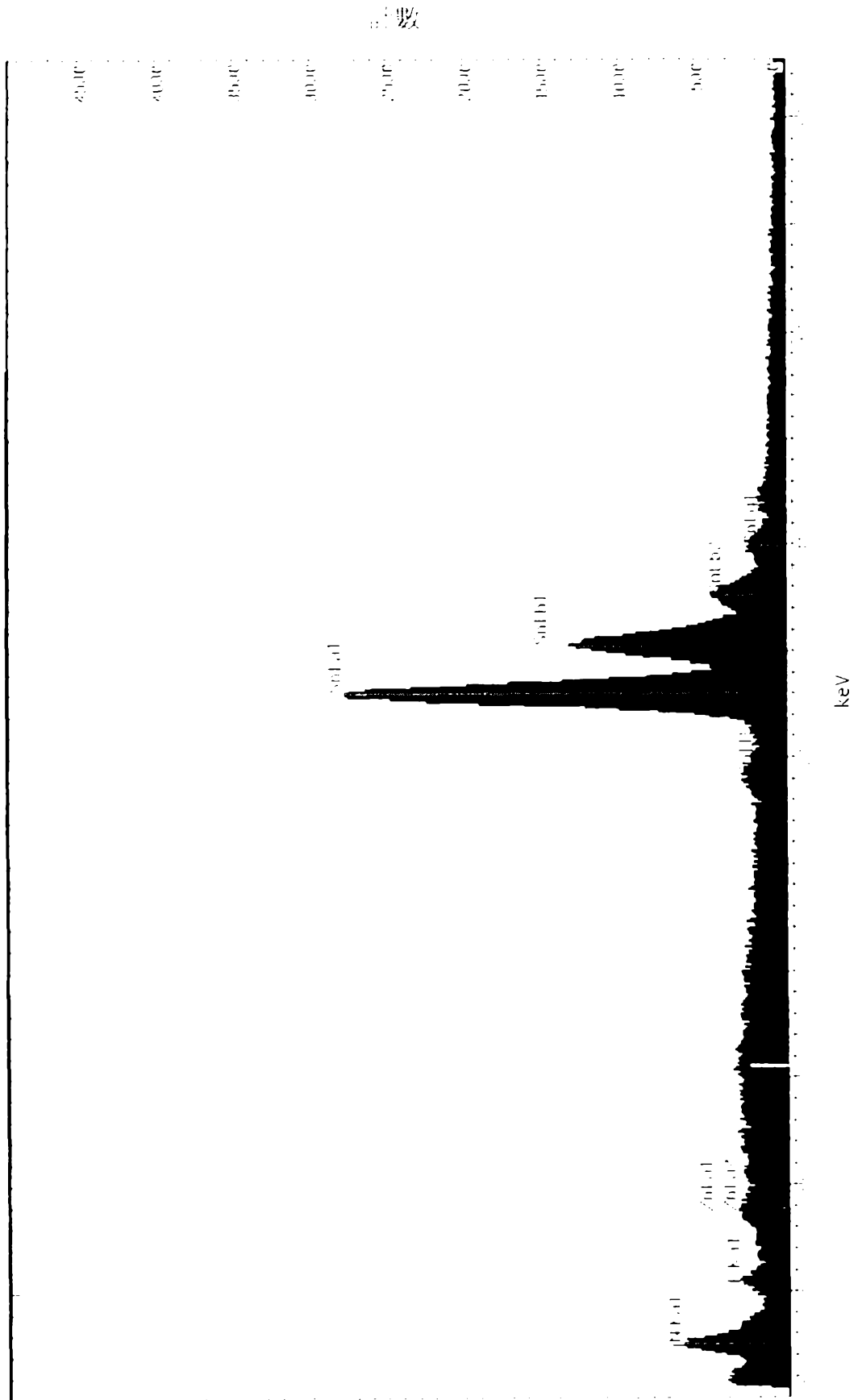


圖6B

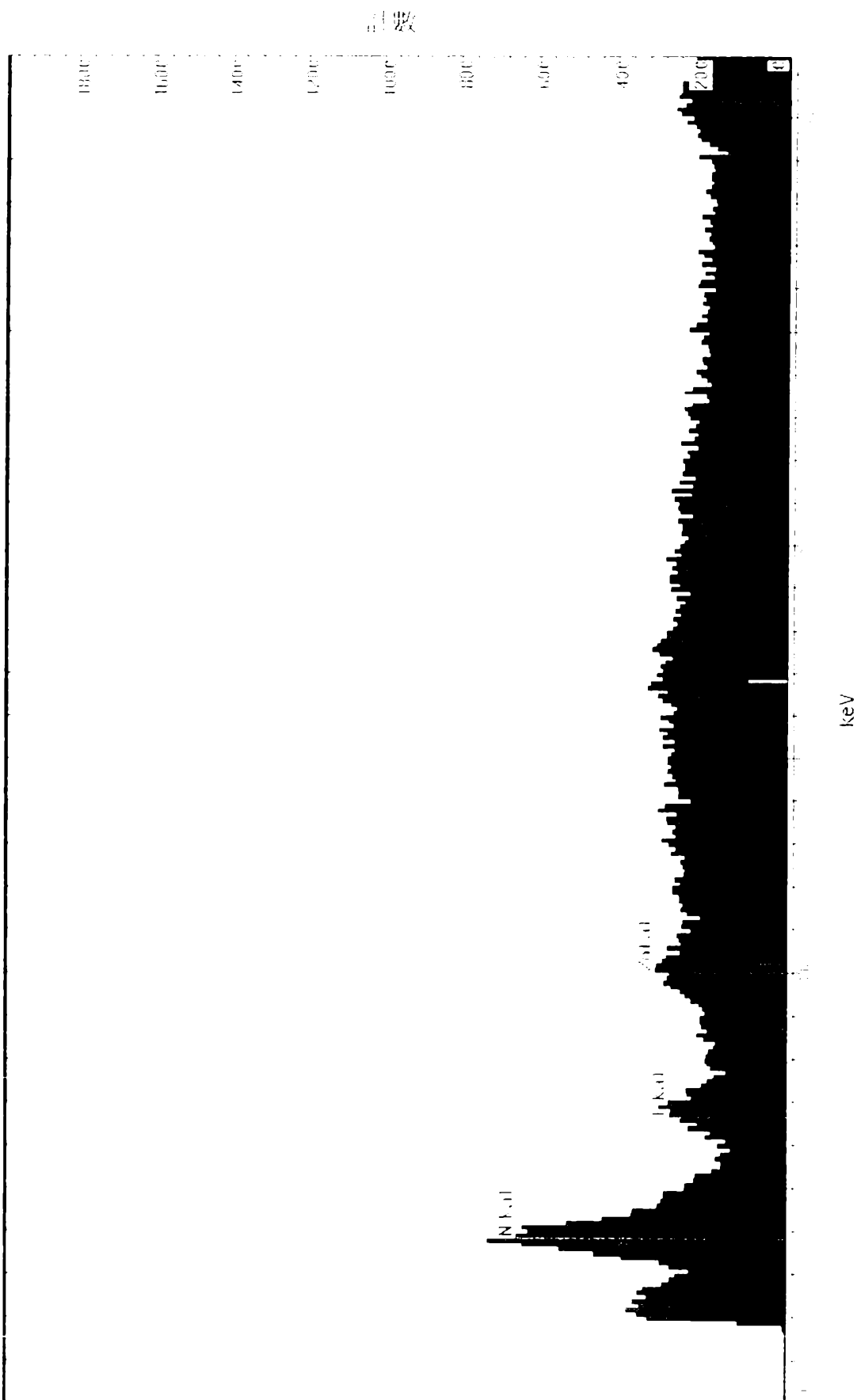


圖 7A



圖7B

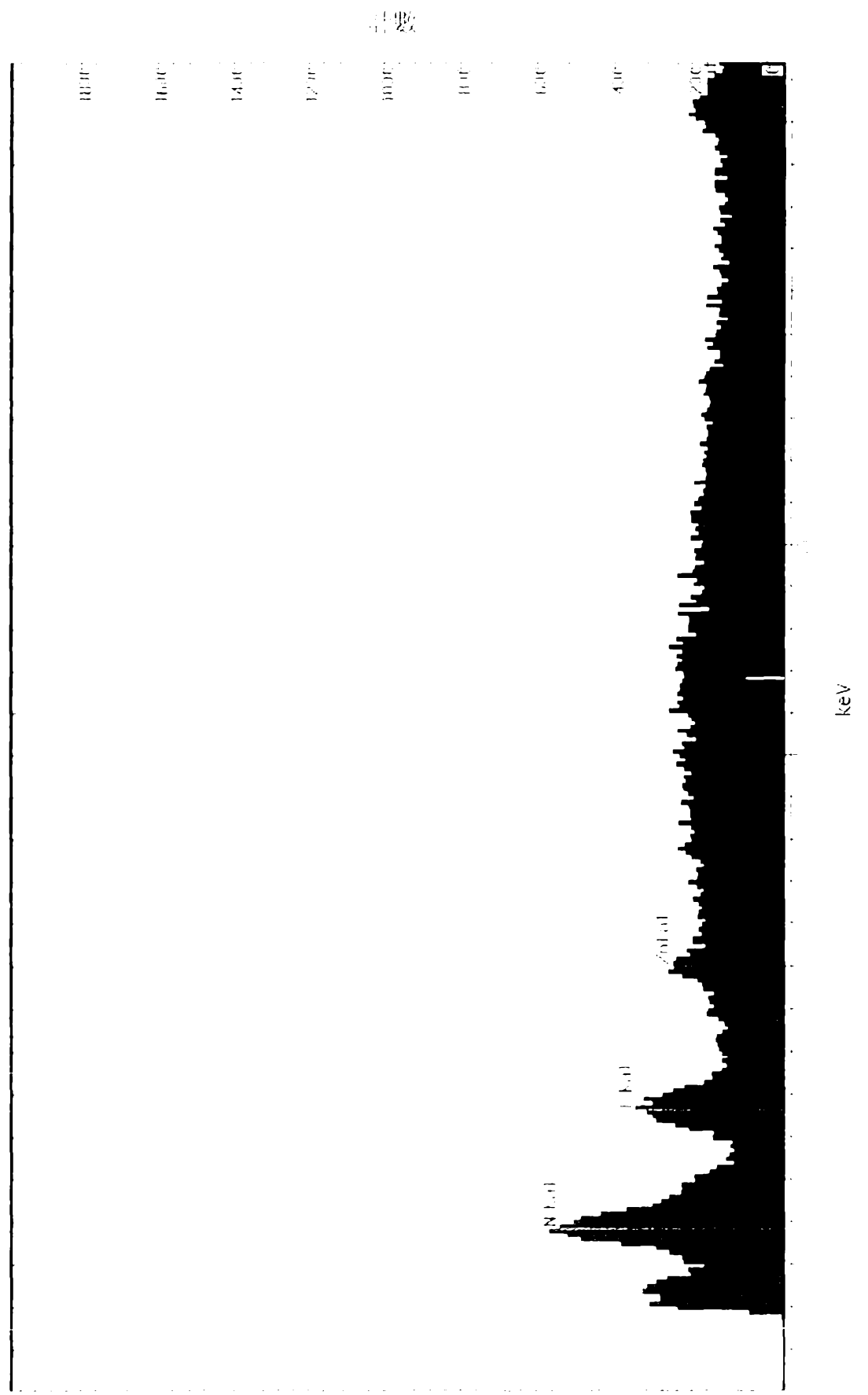


圖8A

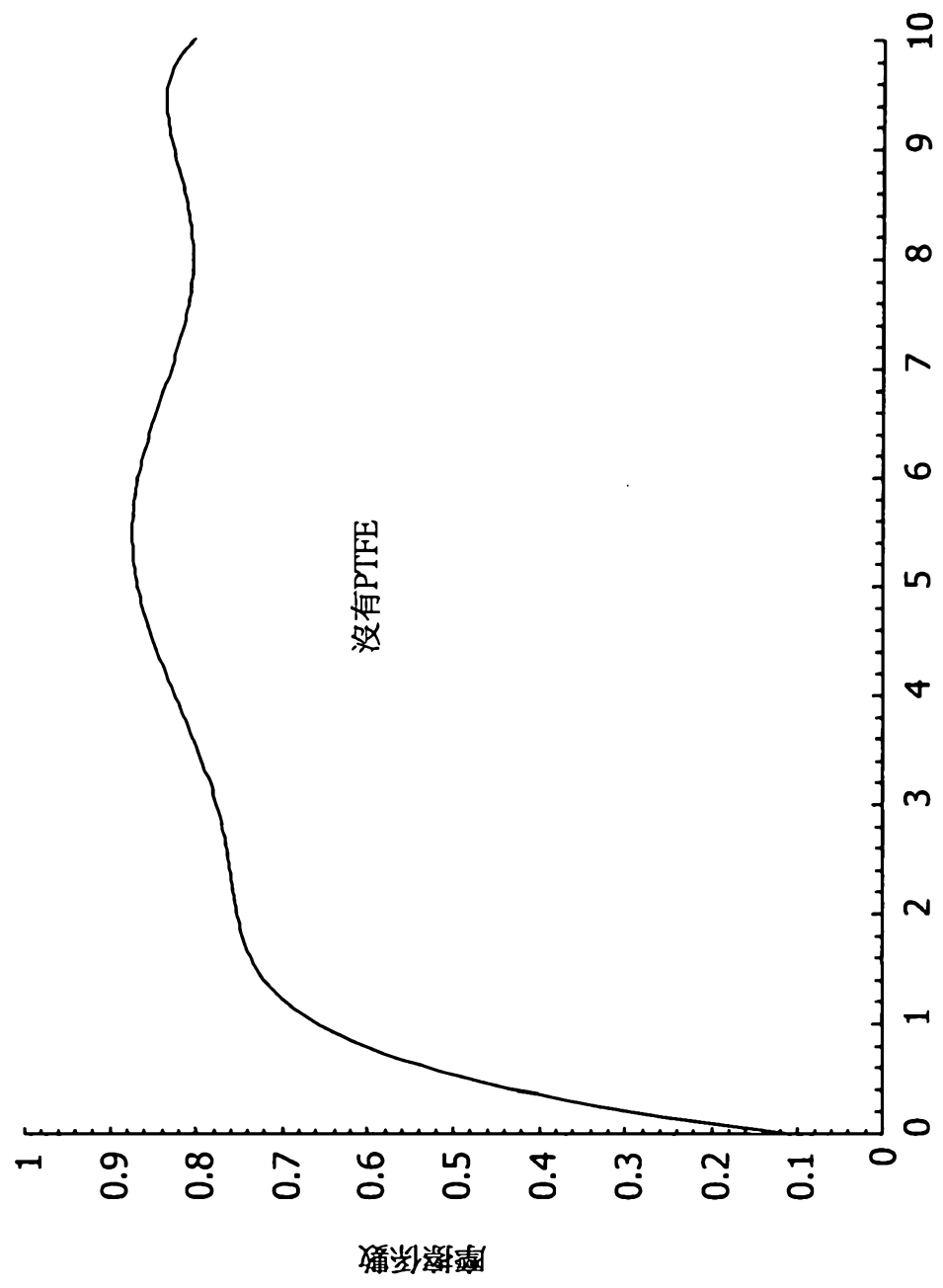
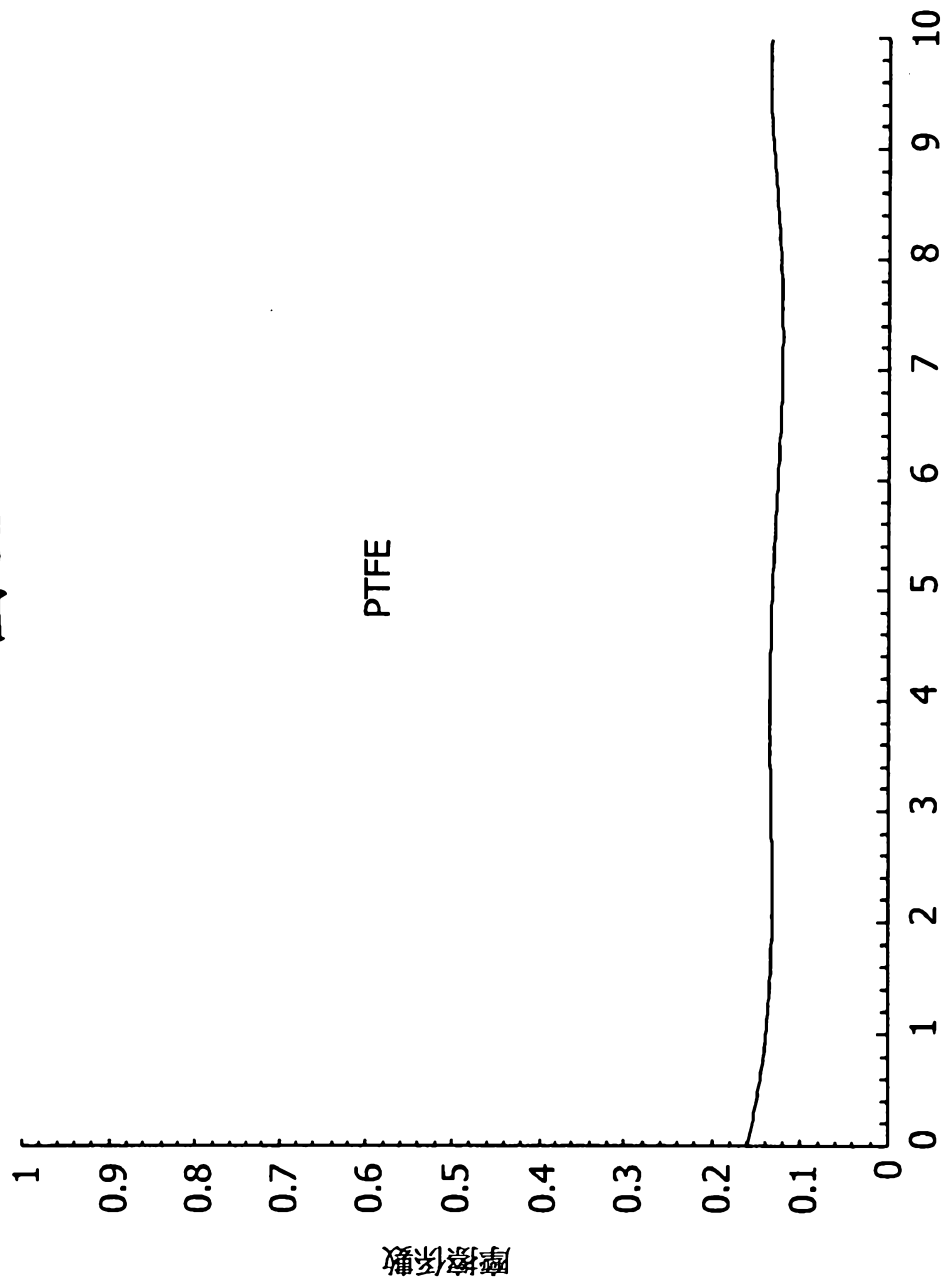


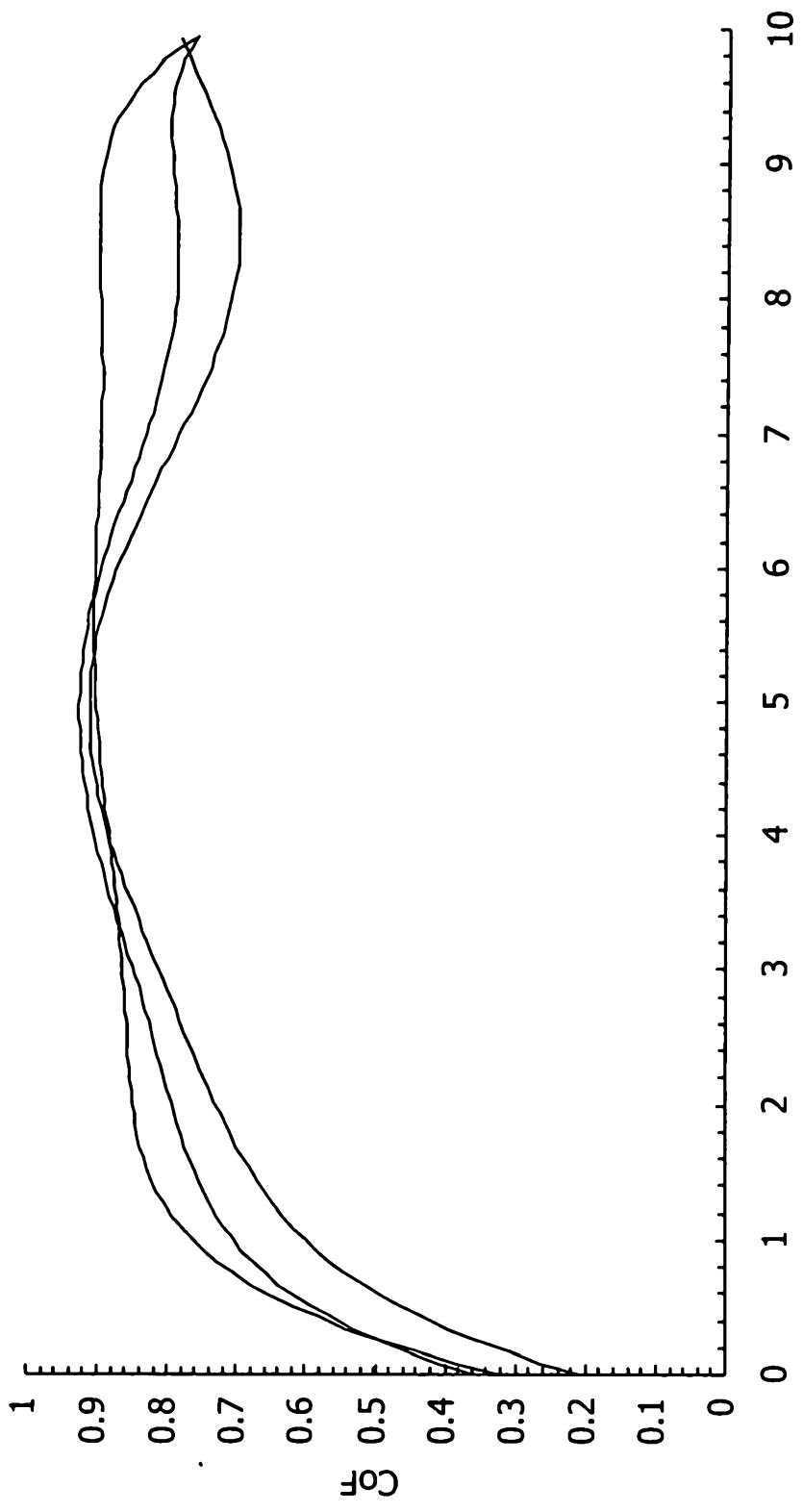
圖 8B



圖

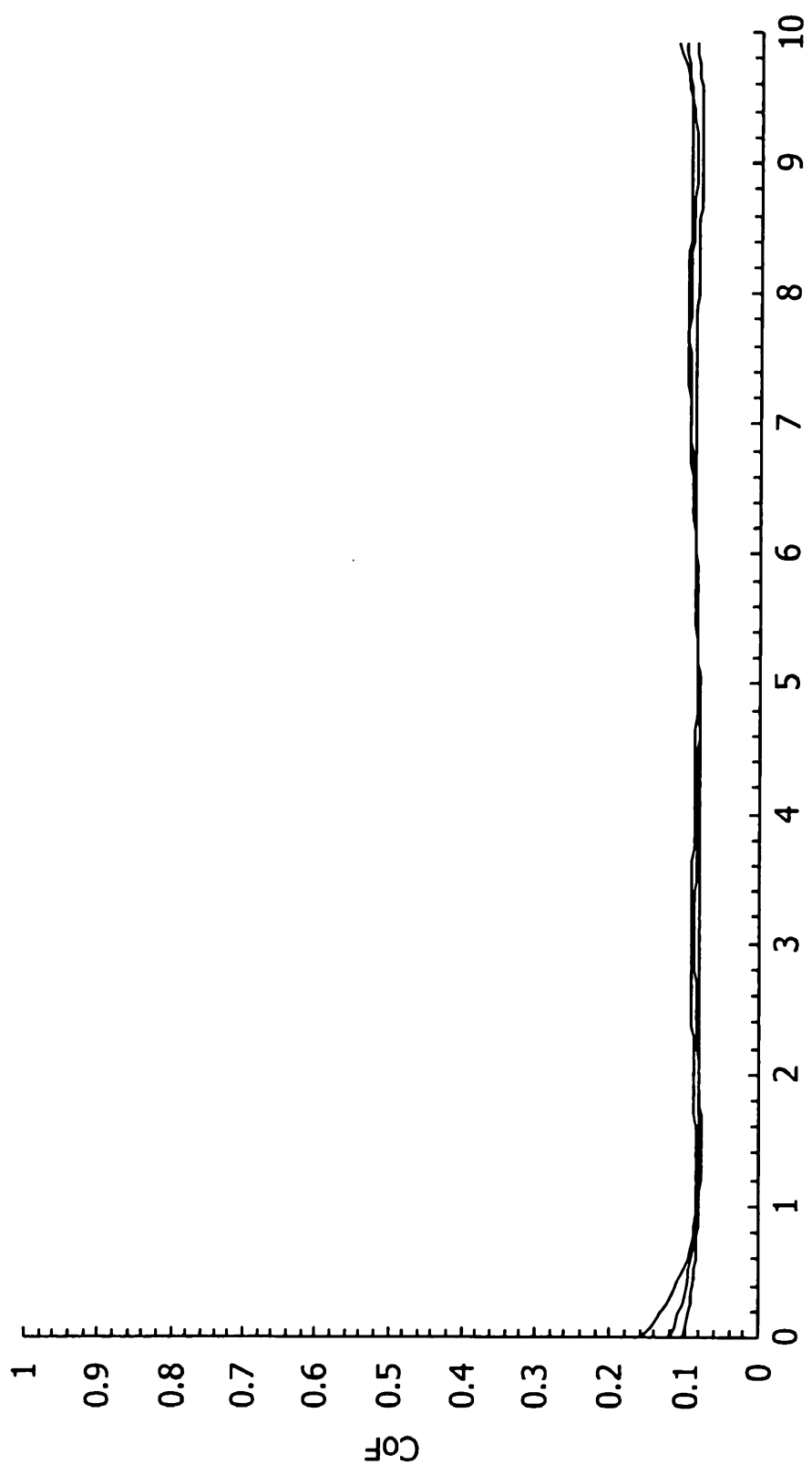


圖 9A



圖

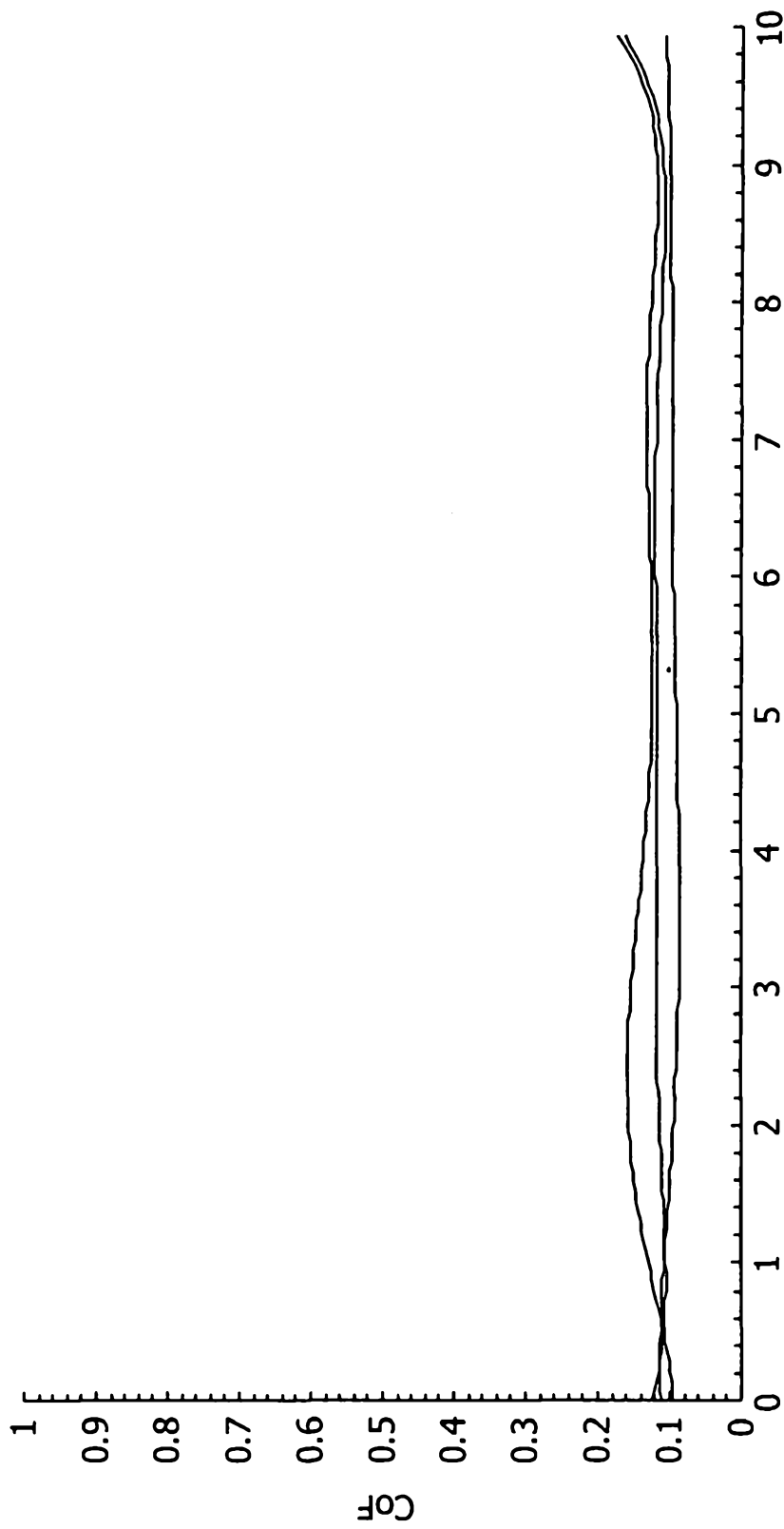
圖 9B



圖

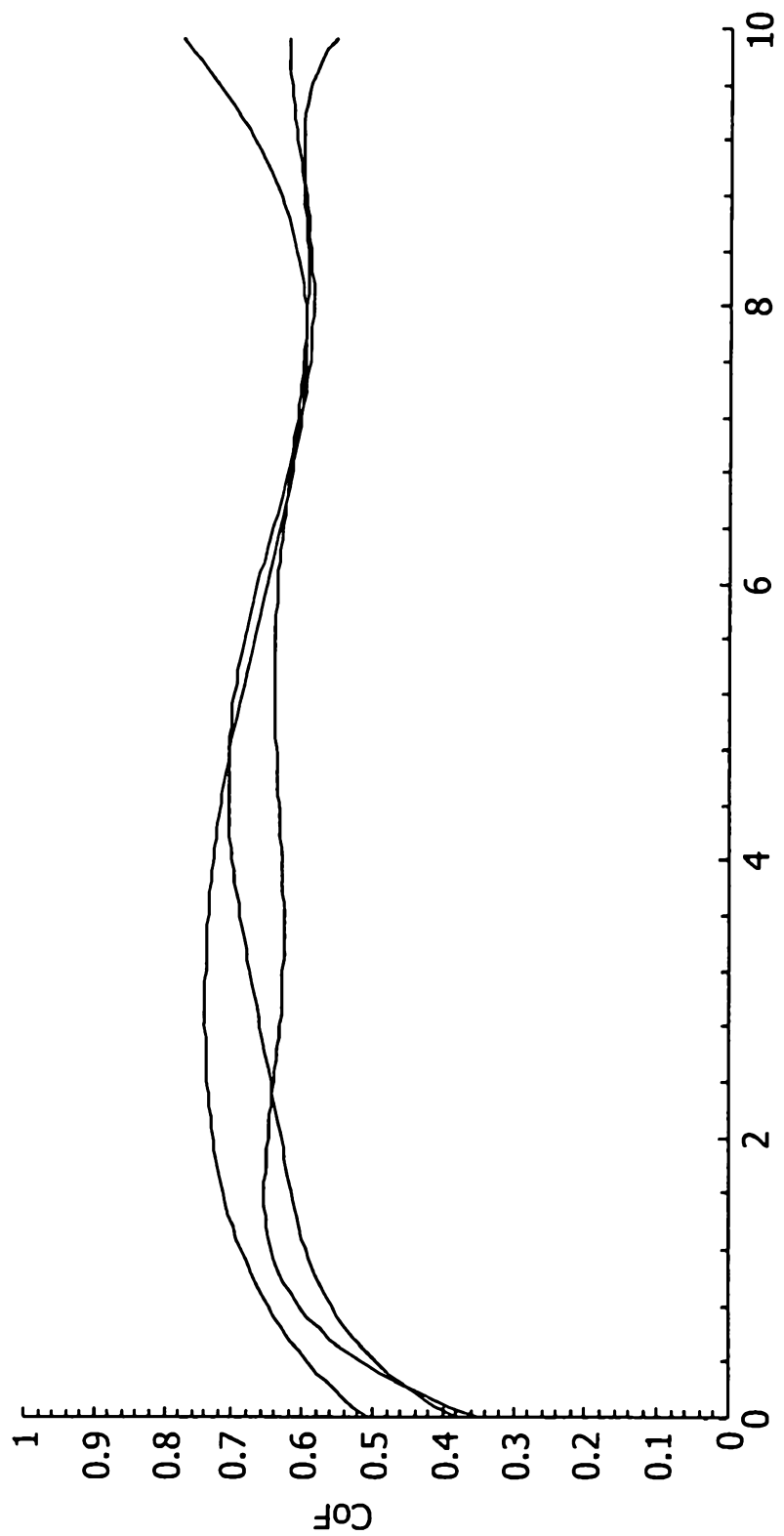


圖9C



圖

圖10A



圈



圖10B

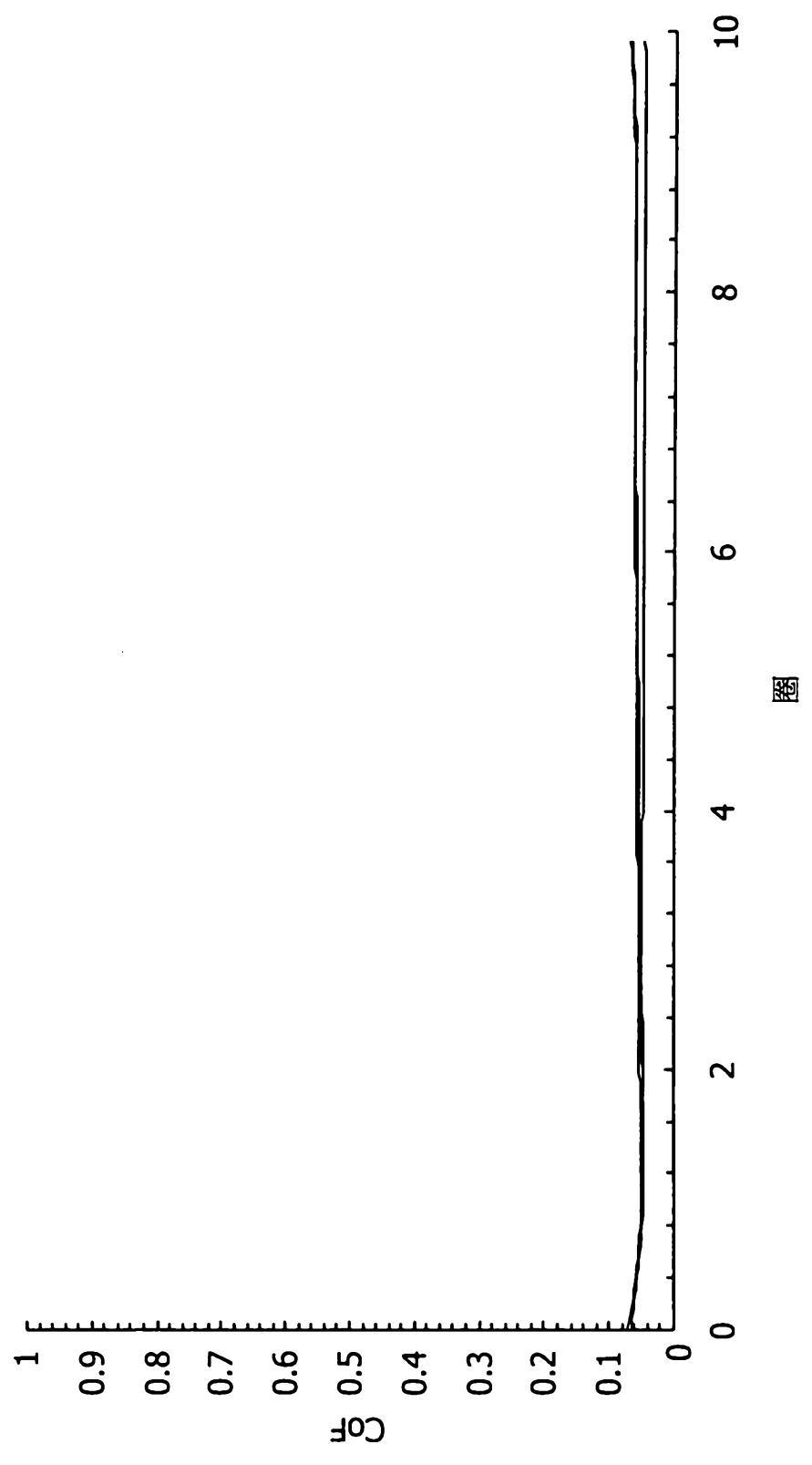
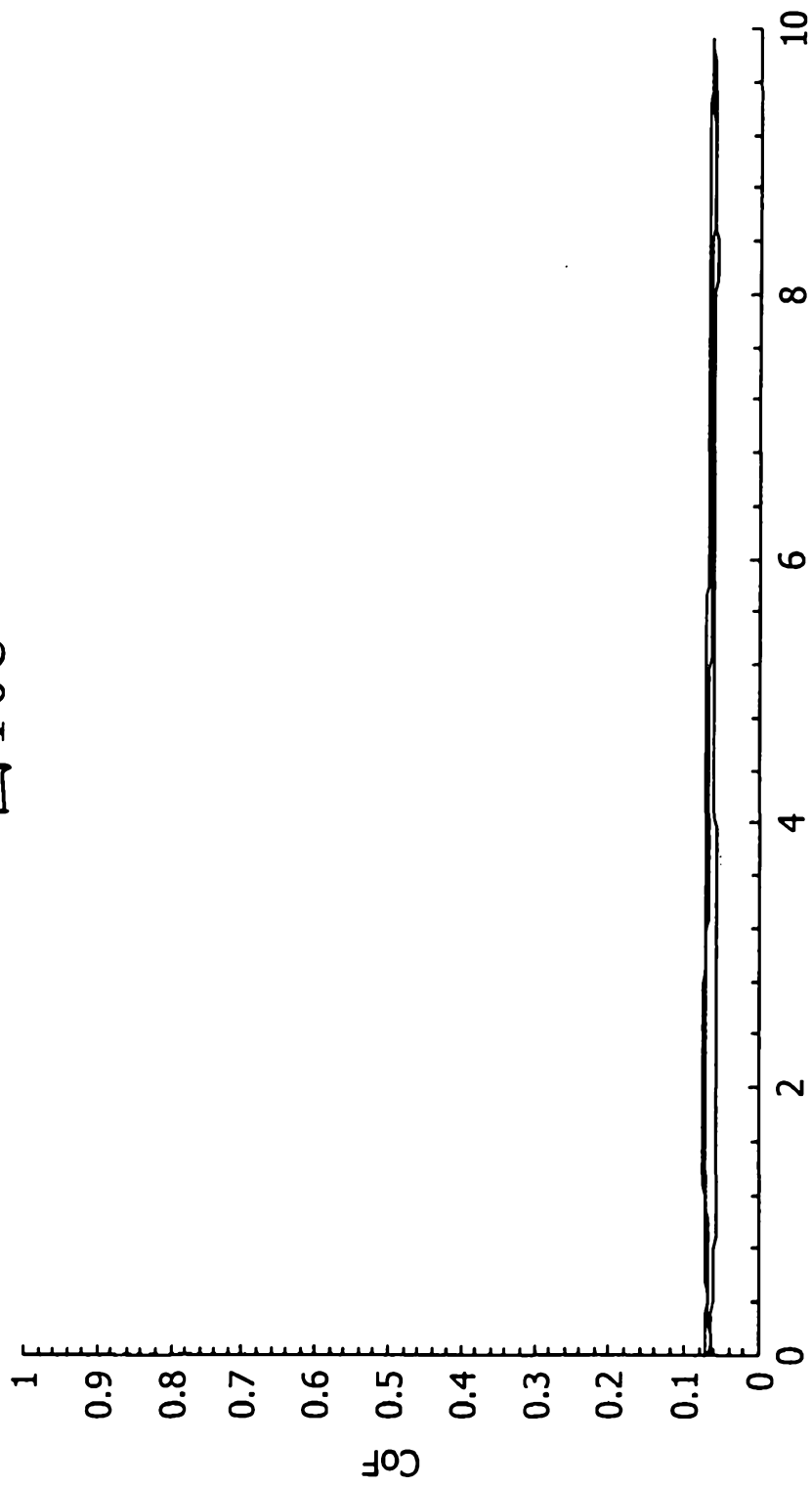


圖10C



圖



圖 11A

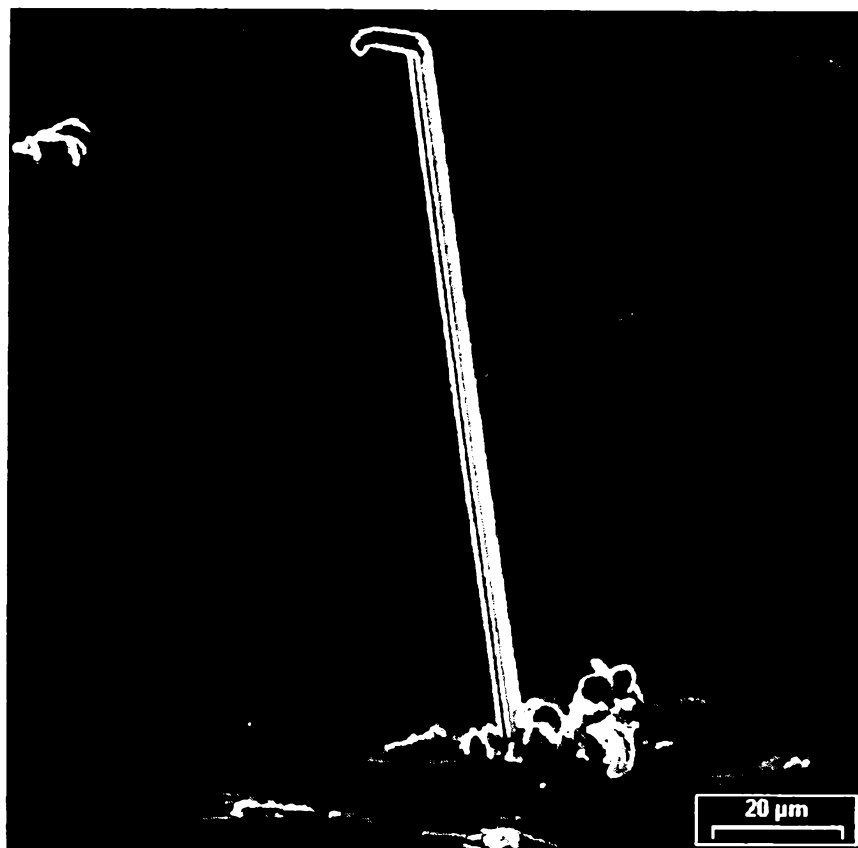


圖 11B



圖 11C

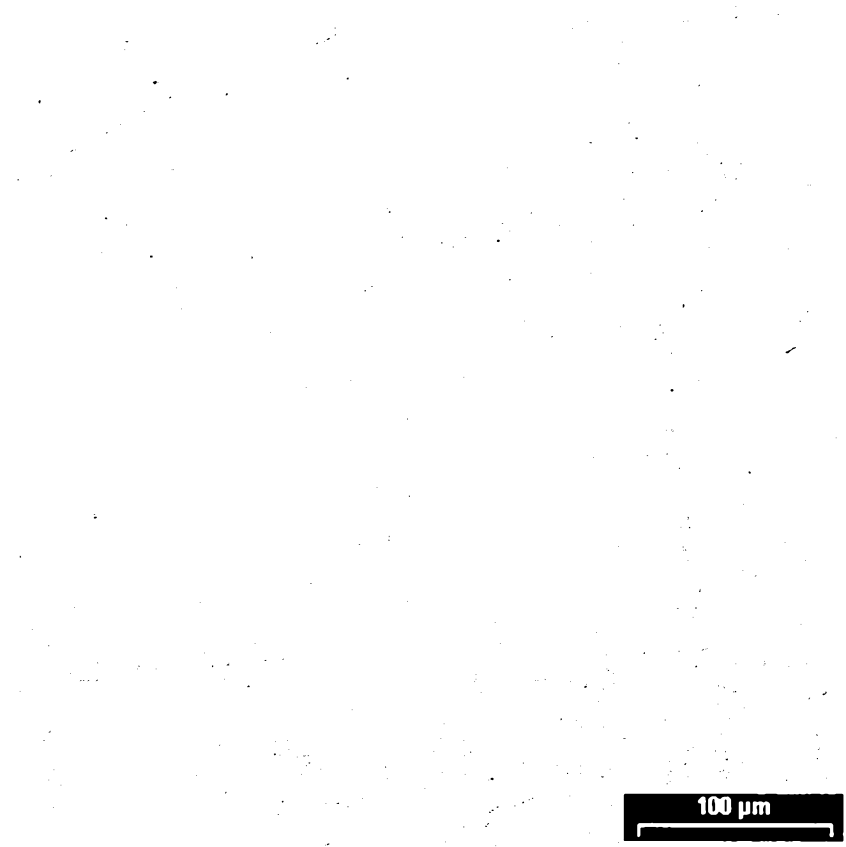


圖 12A

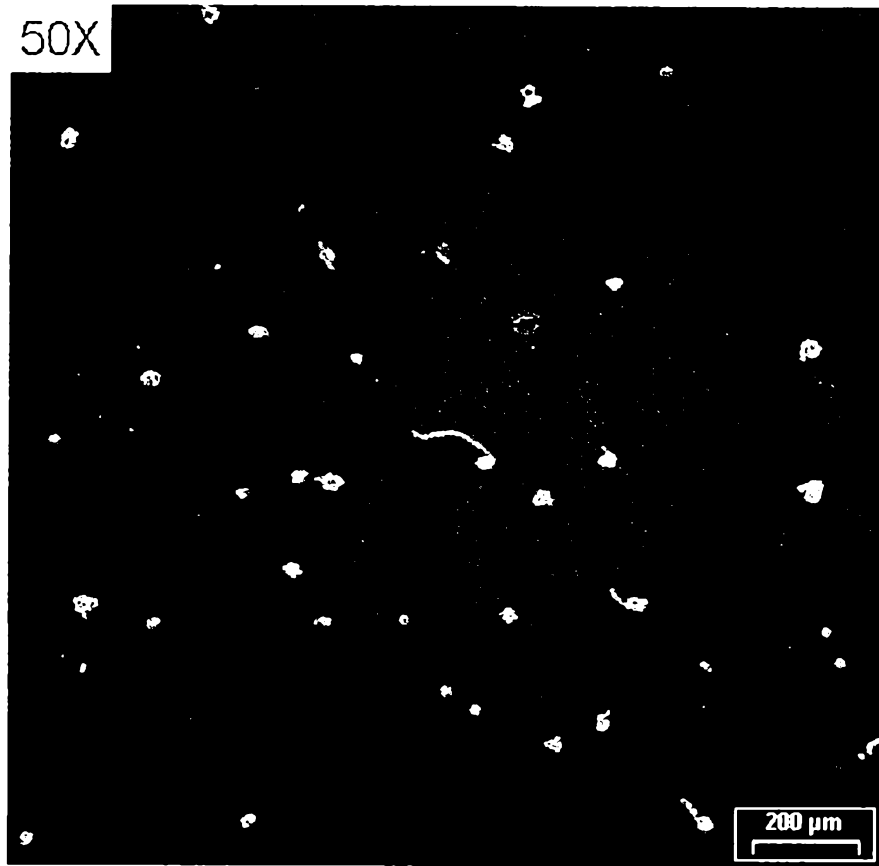


圖 12B

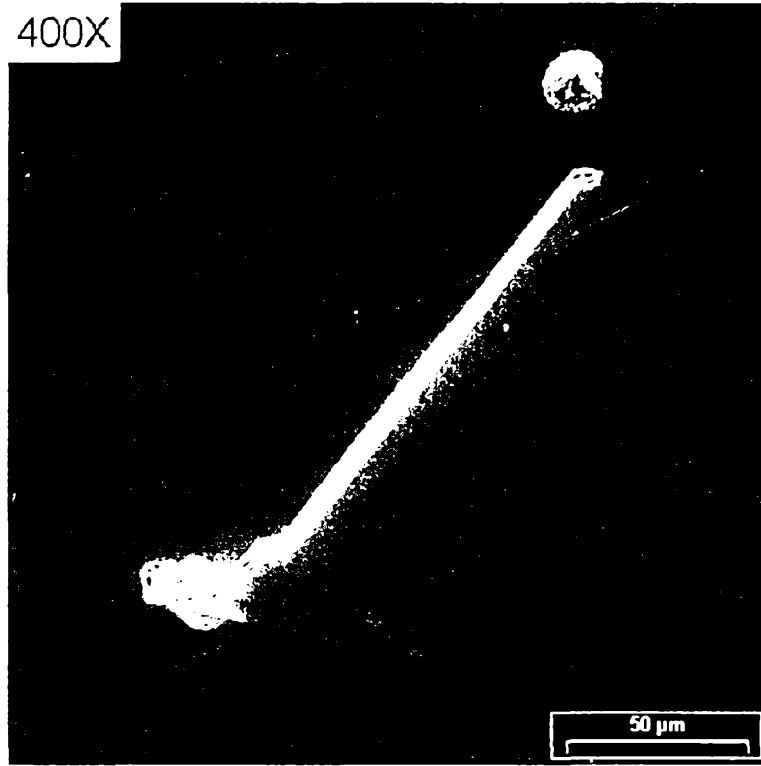


圖 13A

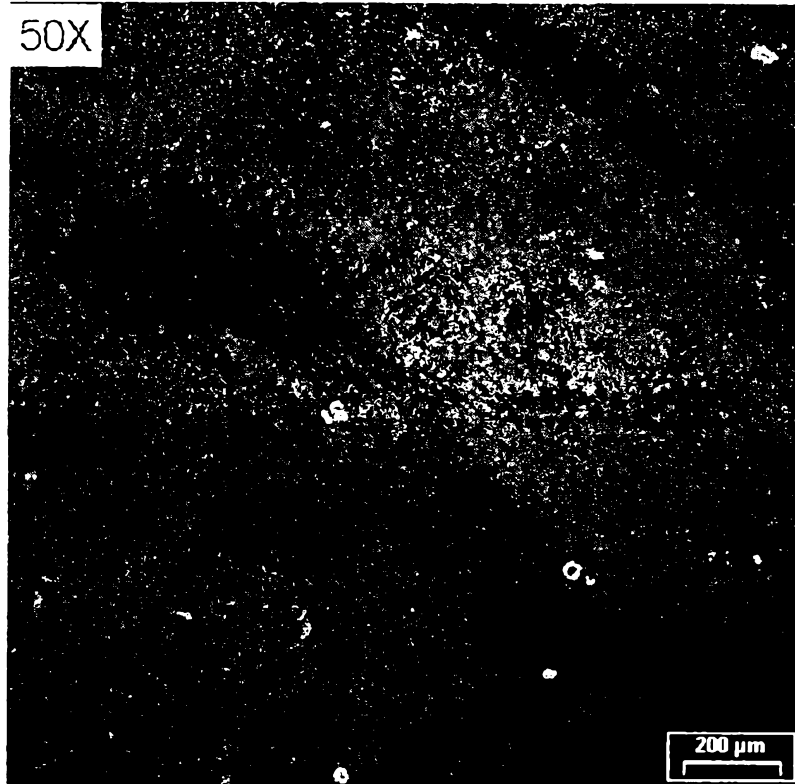


圖 13B

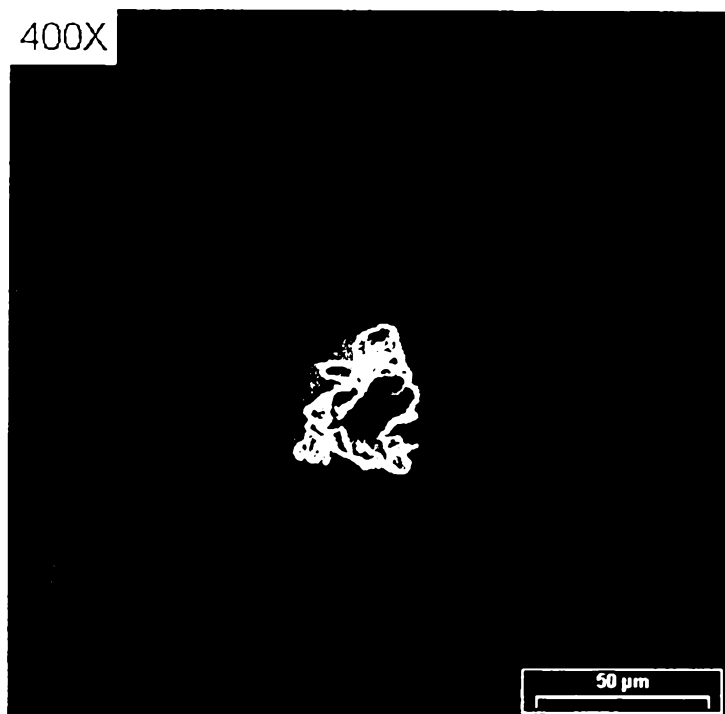


圖 14A

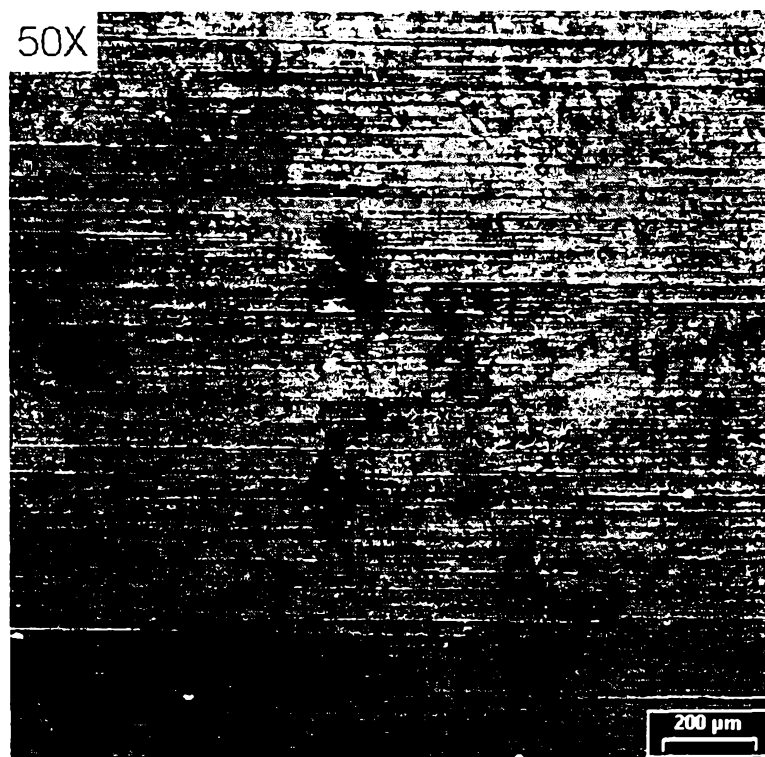


圖 14B

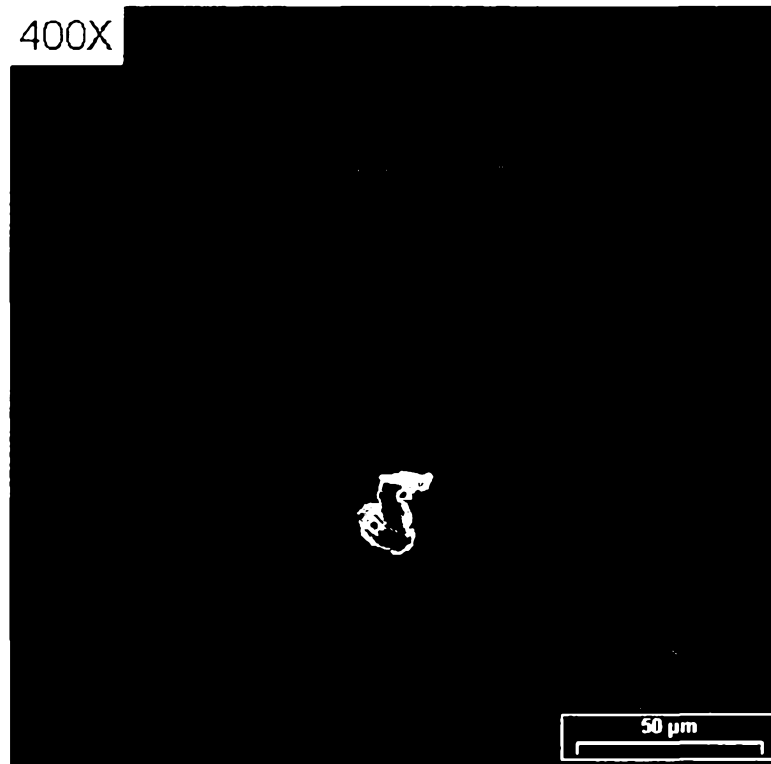


圖15

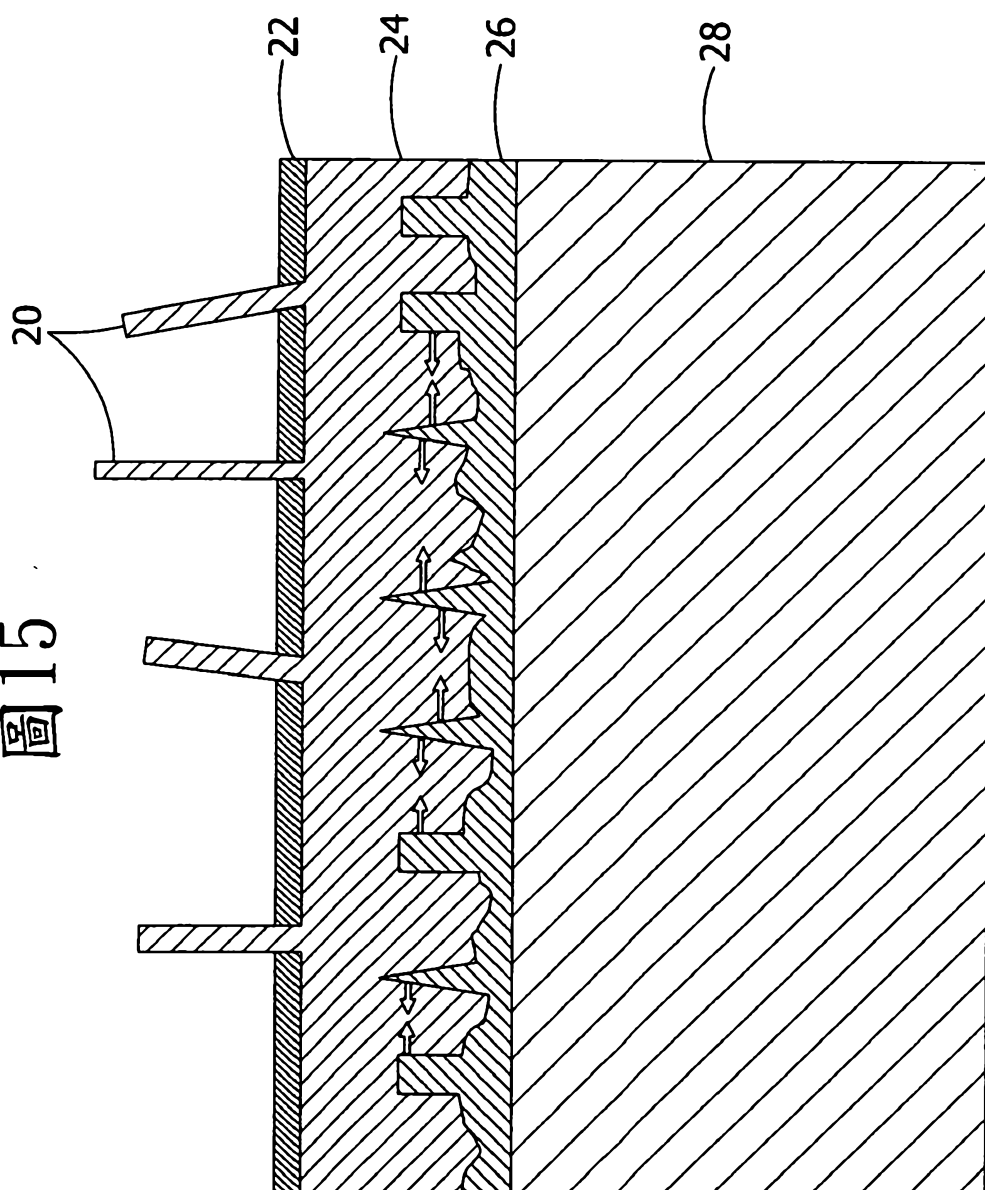


圖16

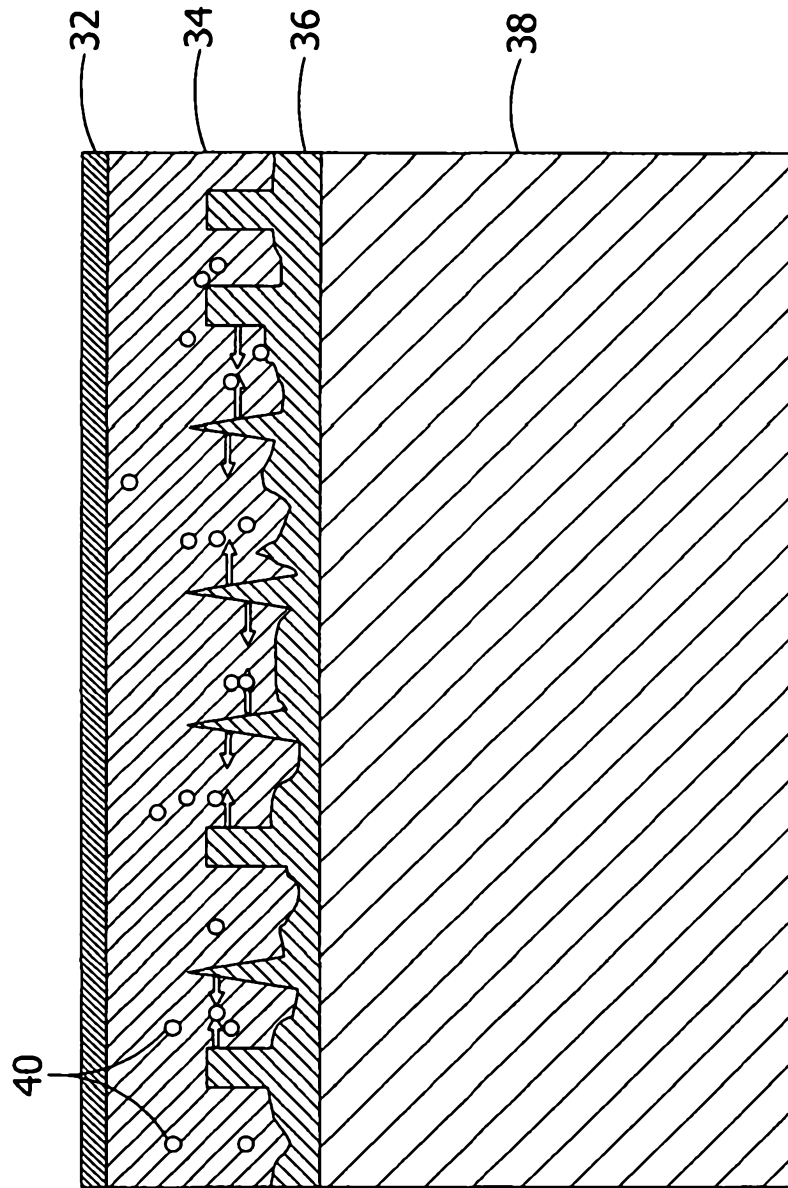


圖17

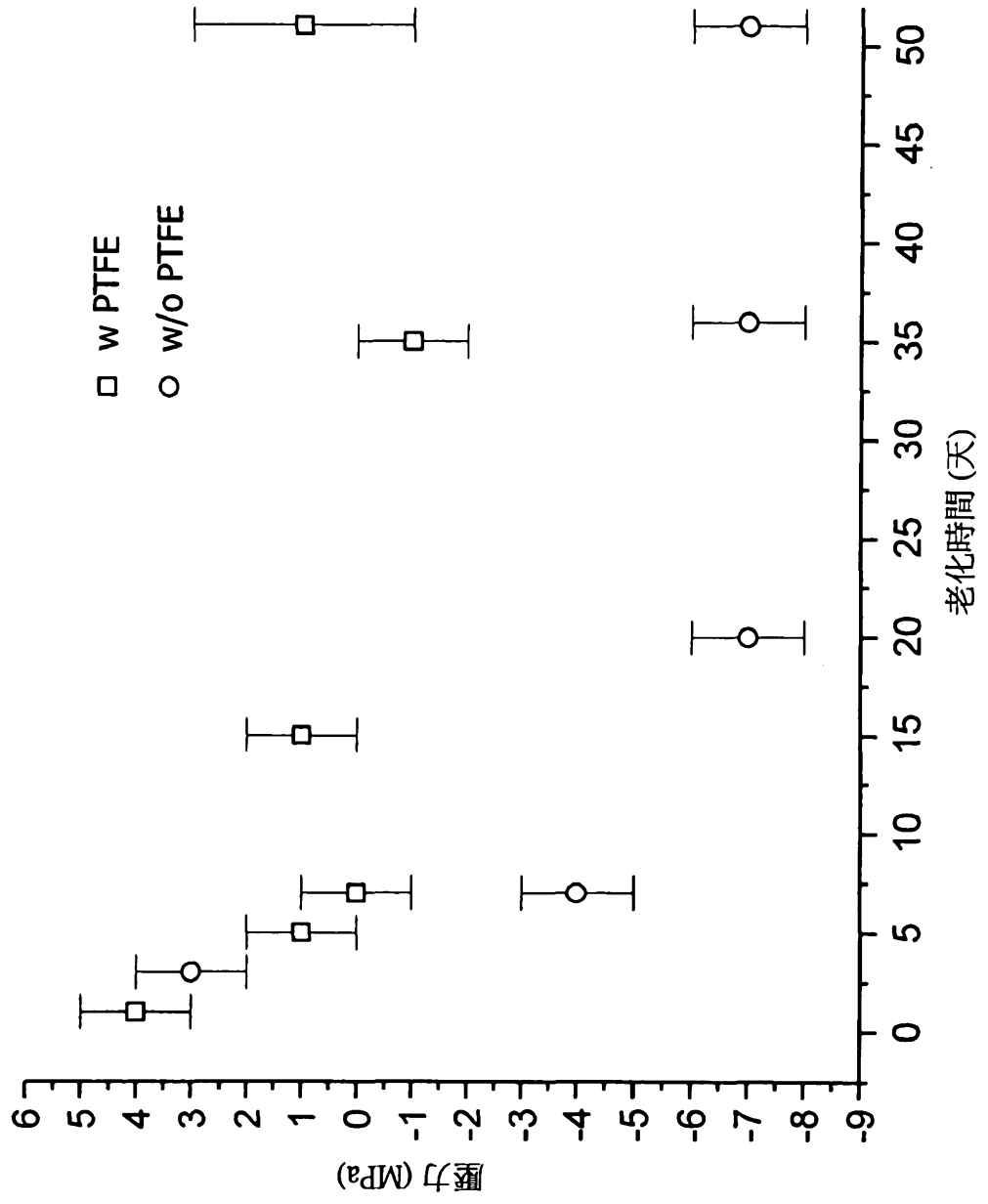
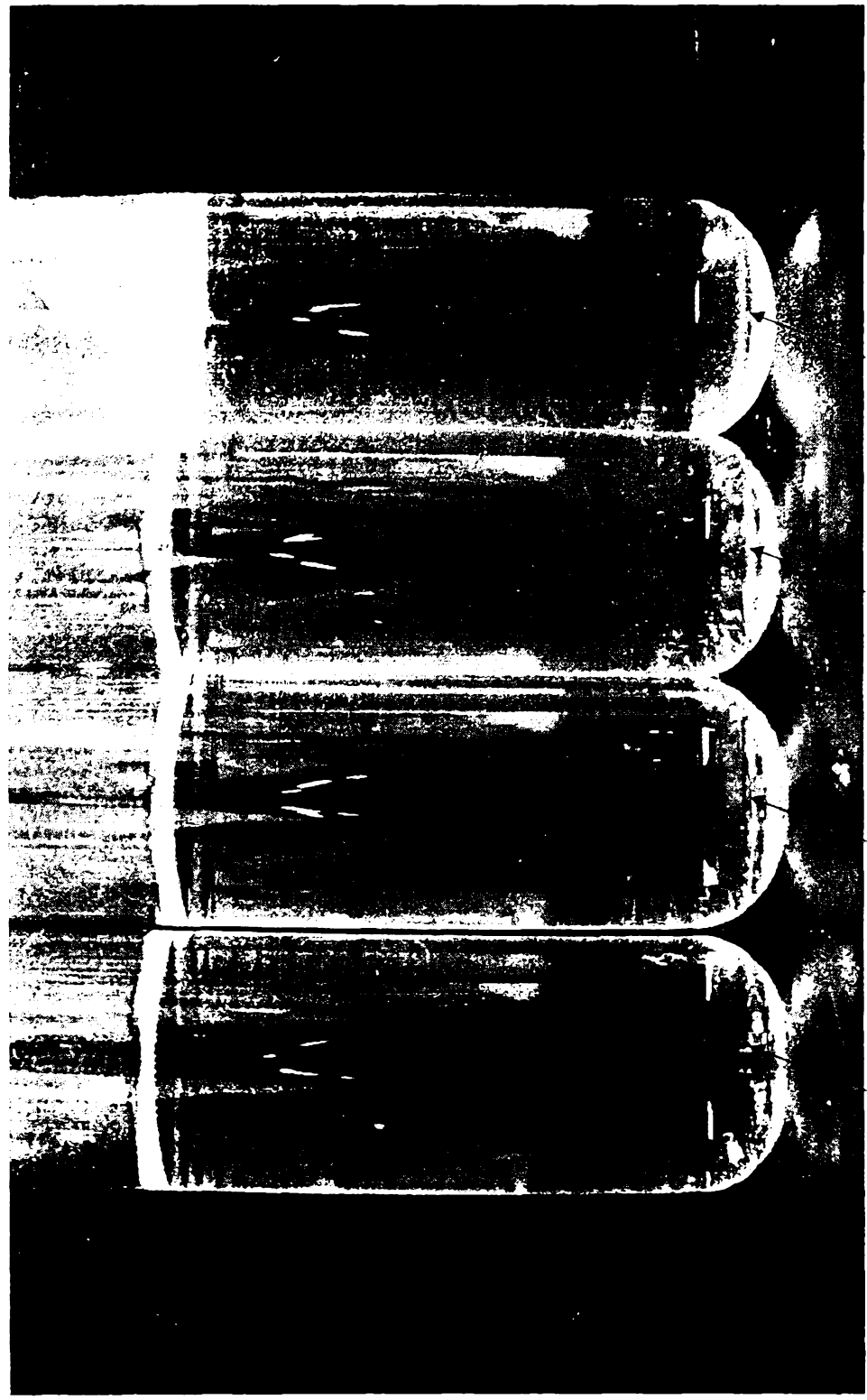
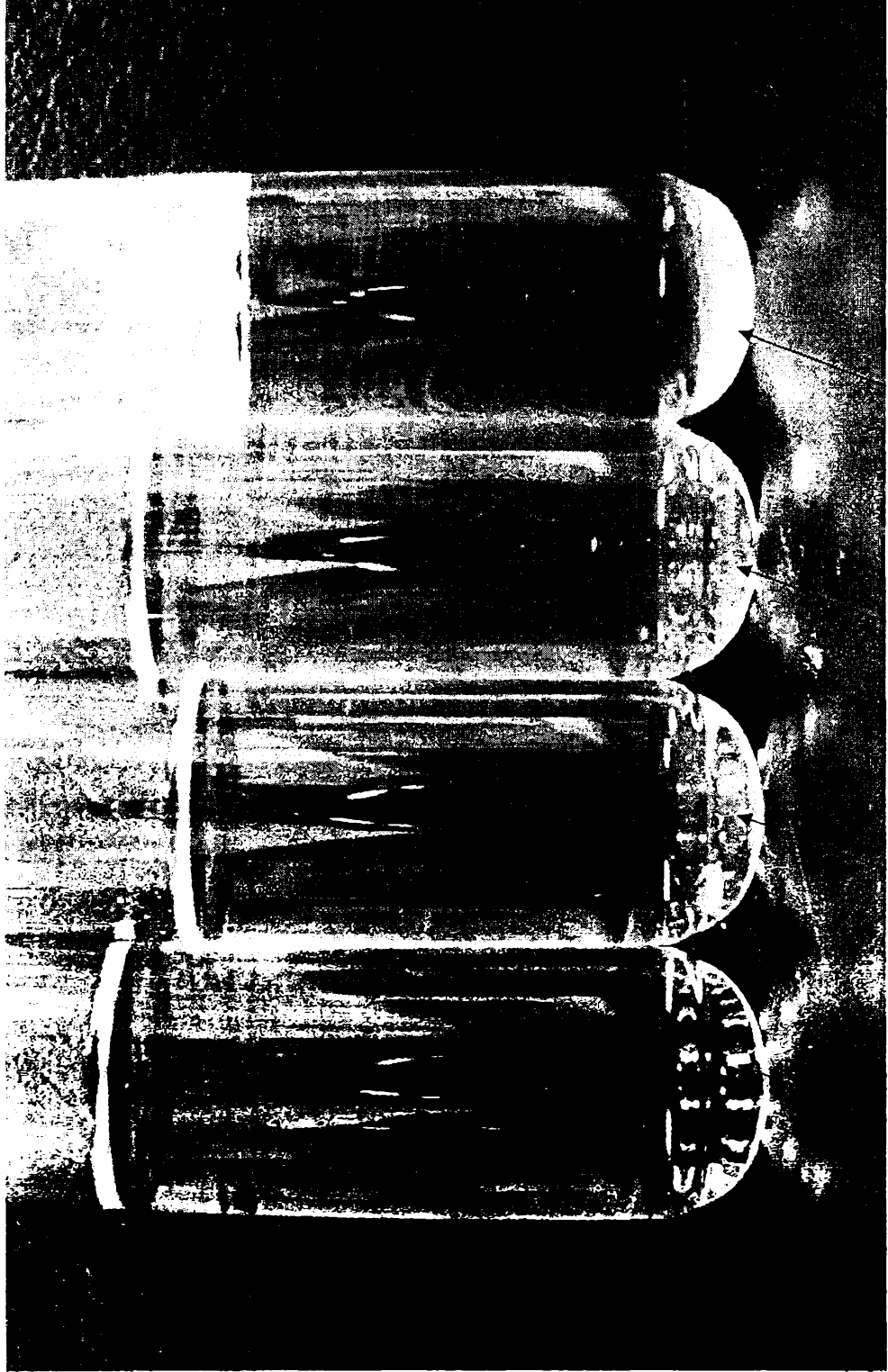


圖 18A



A B C D

圖 18B



A B C D



圖 19A

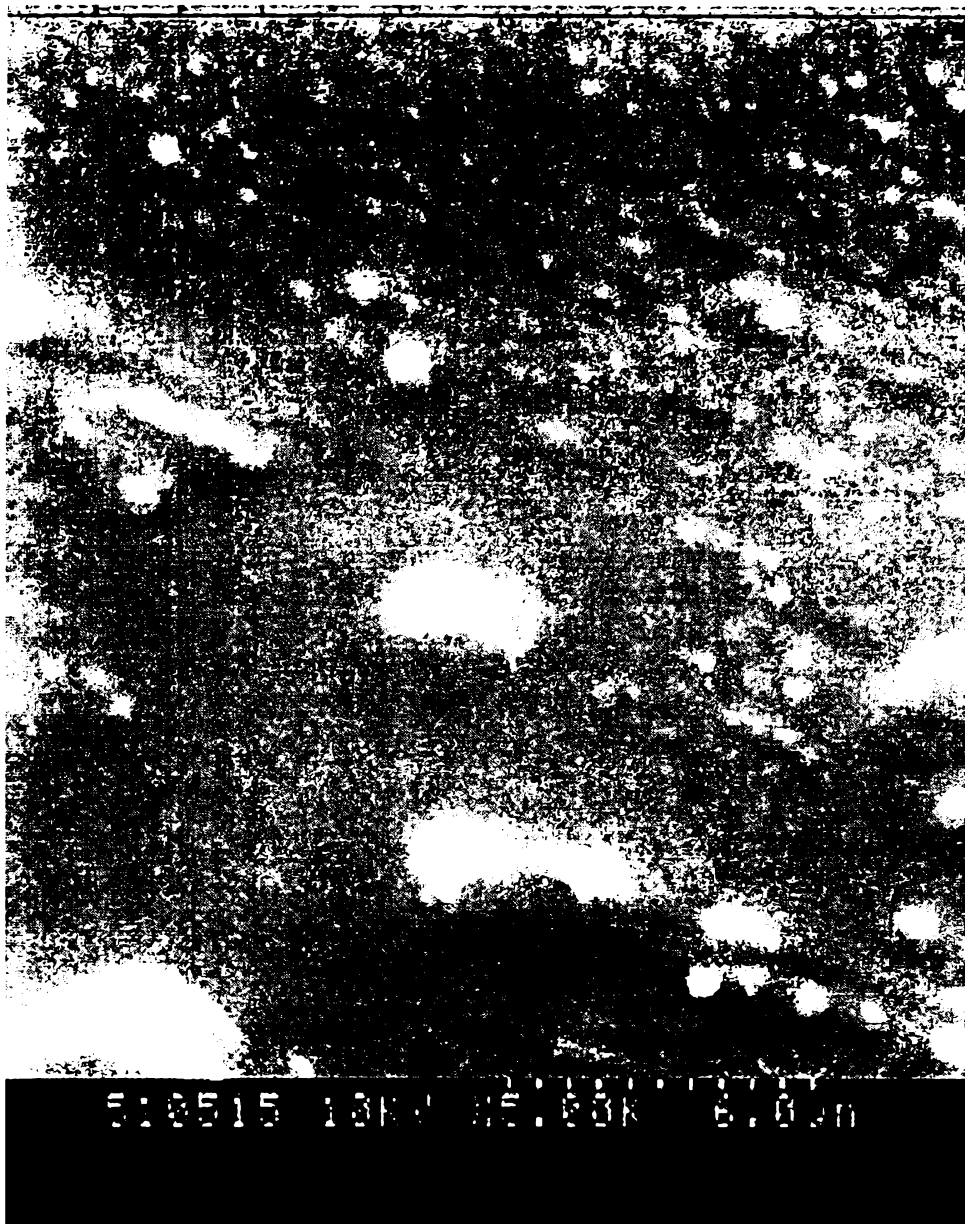


圖 19B

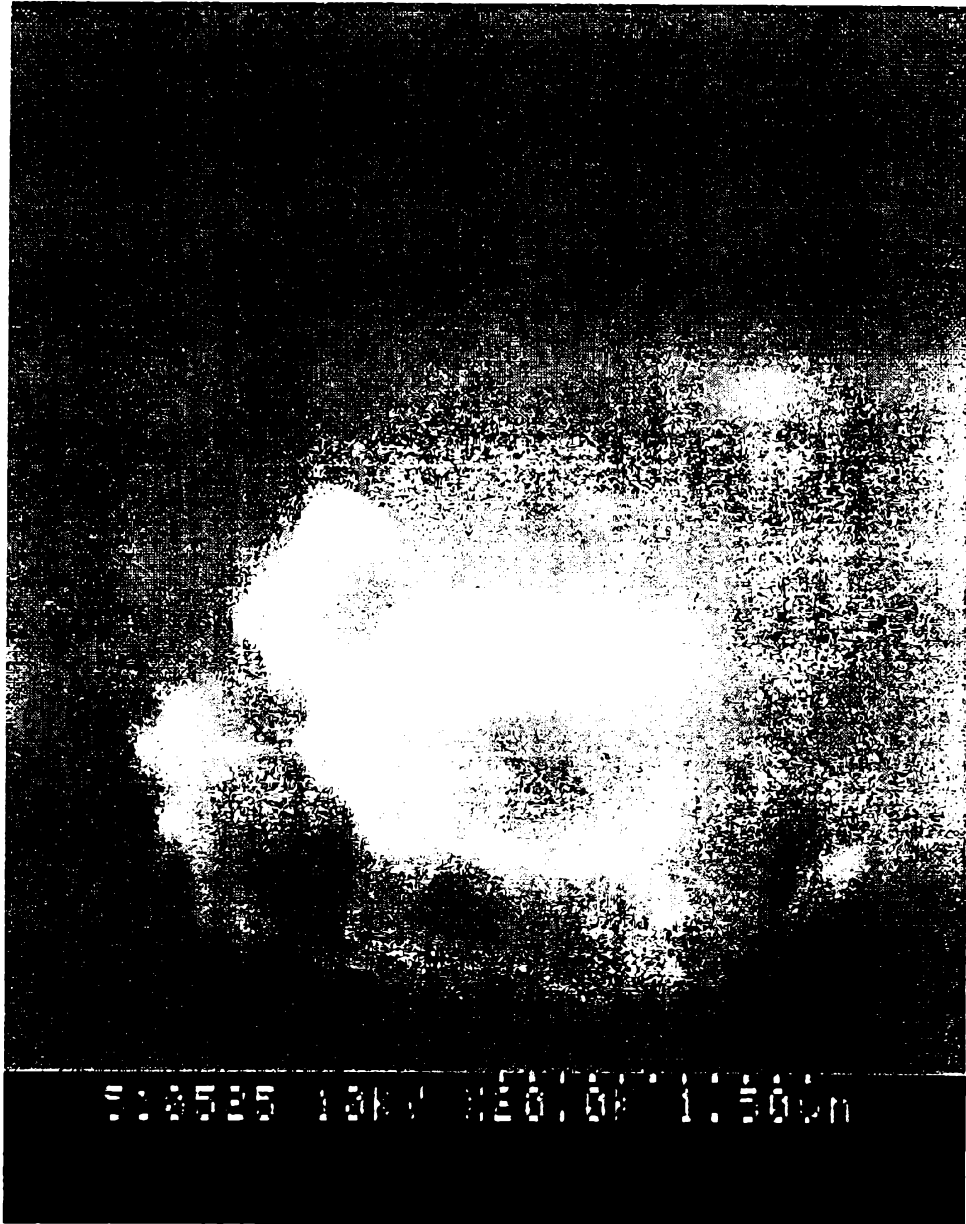


圖20

PTFE 共沈積對浴濃度

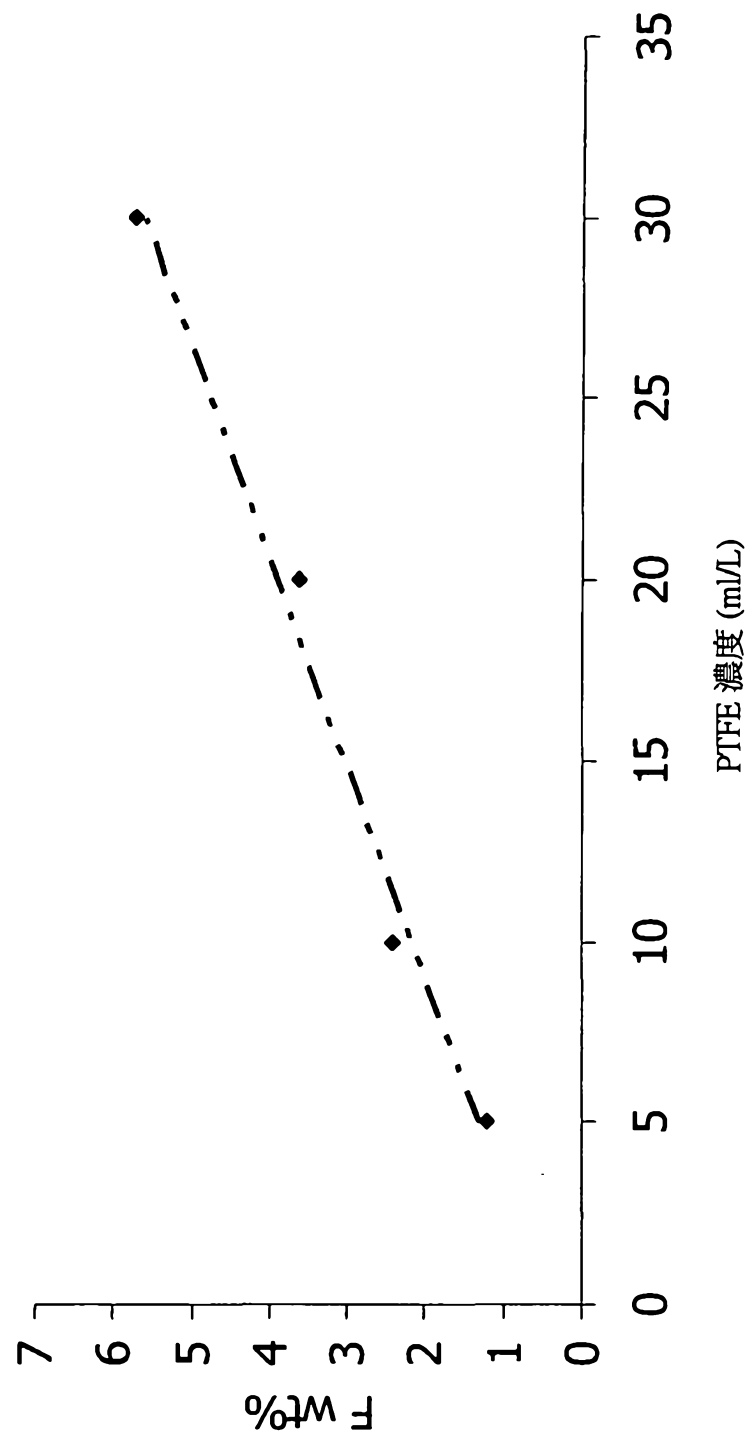


圖21

濕潤角對PTFE濃度

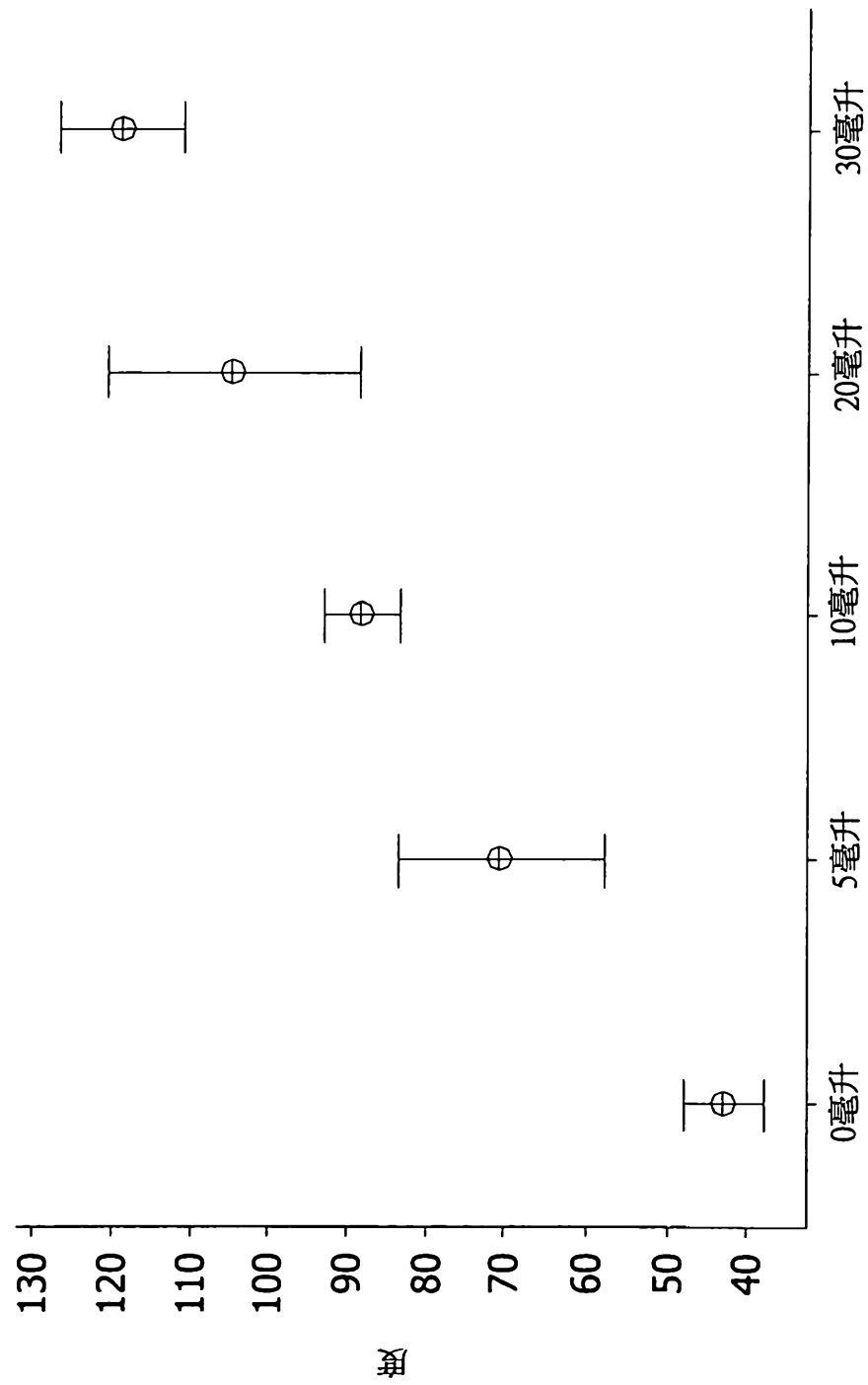


圖 22

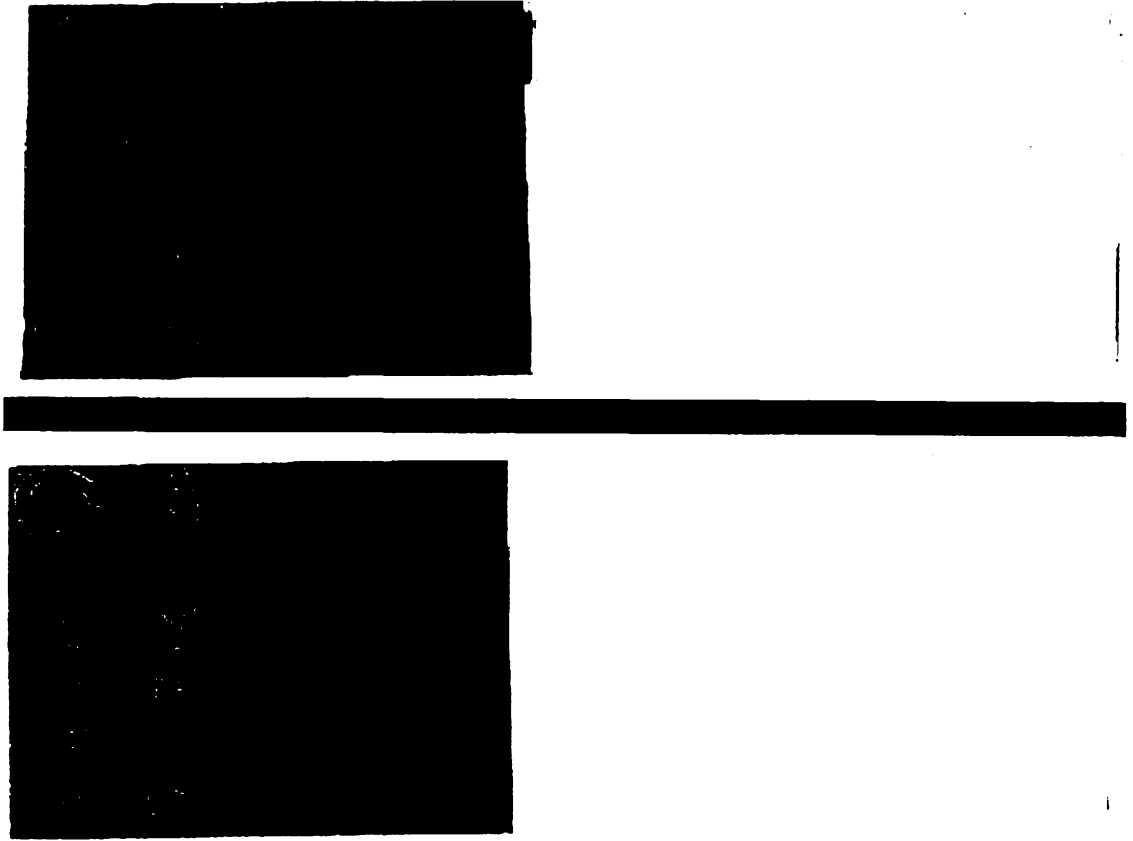


圖 23C

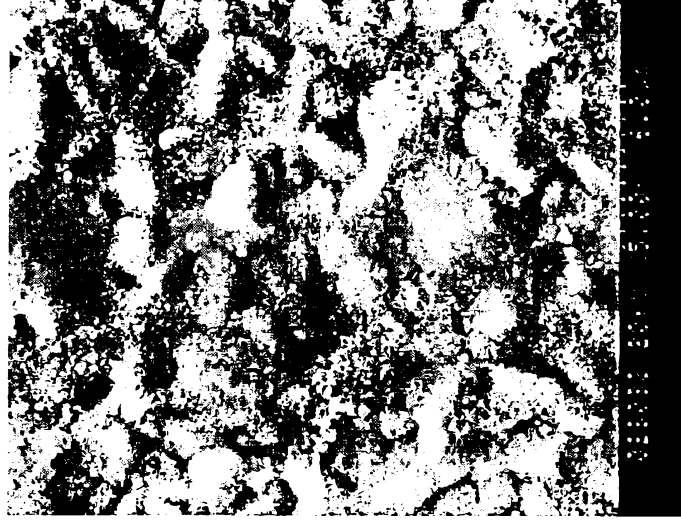


圖 23B

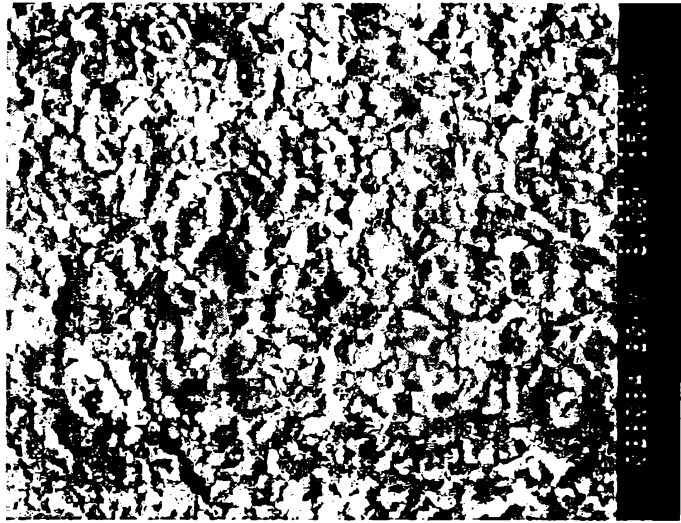


圖 23A

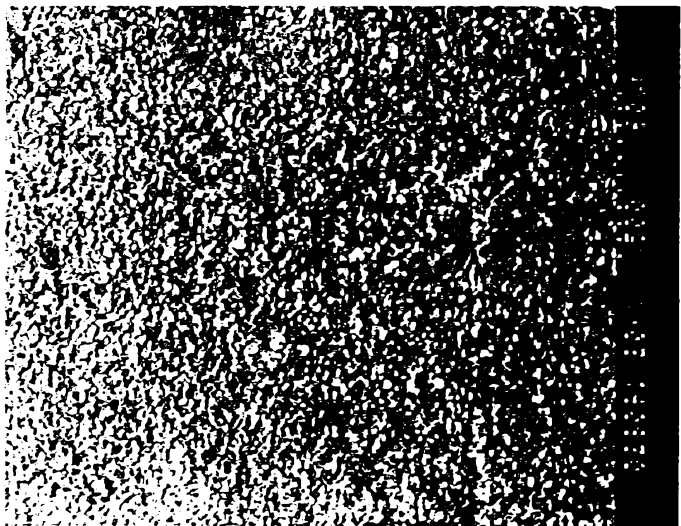




圖24

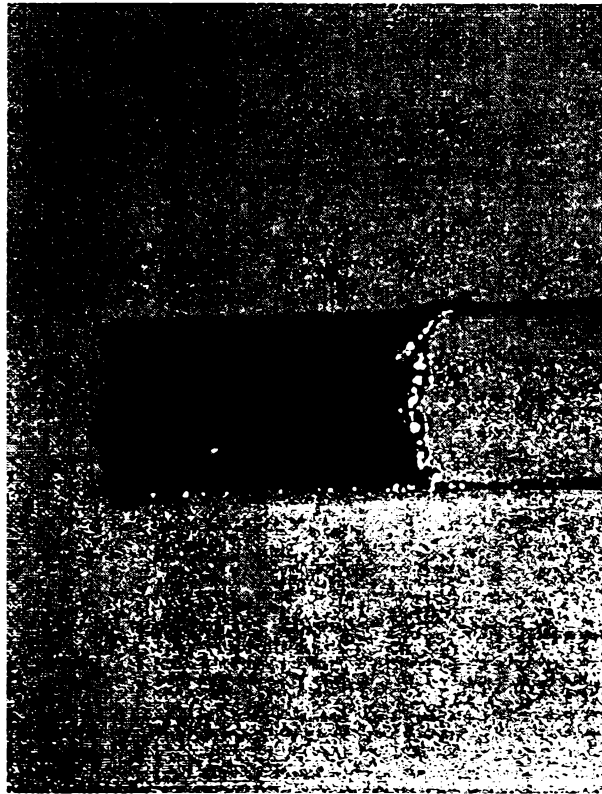




圖25

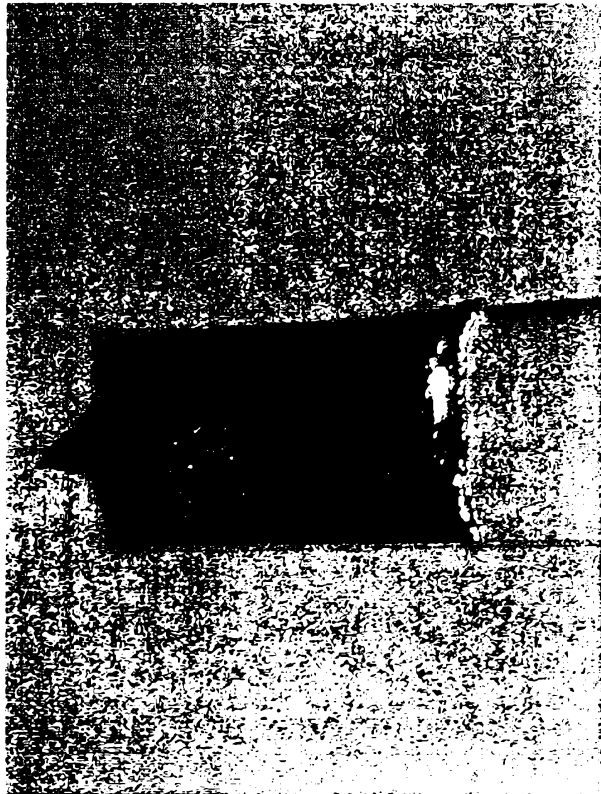
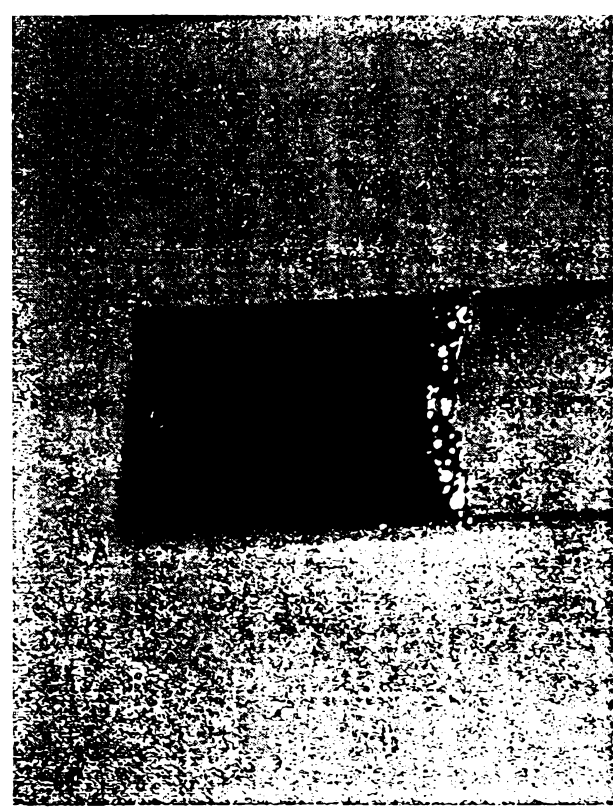




圖26



七、指定代表圖：

- (一)、本案指定代表圖為：第 (16) 圖
- (二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

32：氧化錫層
34：錫層
36：CuSn_x 金屬間層
38：銅基材
40：氟聚合物粒子

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

十、申請專利範圍

1. 一種將複合塗層施用於電子元件之金屬表面上的方法，該方法包含：

使該金屬表面與電解電鍍組成物接觸，該電解電鍍組成物包含 (a) 錫離子之來源及 (b) 具有平均粒徑介於約 10 和約 500 奈米之間及具有至少約 30 體積%的粒子具有小於 100 奈米之粒徑的粒徑分佈的氟聚合物粒子之預混合分散體，其中該氟聚合物粒子上具有界面活性劑分子之預混合塗層；及

將外源電子施加至該電解電鍍組成物，藉此將複合塗層電解沈積在金屬表面上，其中該複合塗層包含錫和該氟聚合物粒子，

其中該預混合分散體包含非離子性界面活性劑及陽離子性界面活性劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該氟聚合物粒子構成電解電鍍組成物之約 1 重量%至約 10 重量%。

3. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該錫離子之來源足以提供介於約 10 克/升和約 100 克/升之間的 Sn^{2+} 離子濃度。

4. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該錫離子之來源係足以提供介於約 10 克/升和約 100 克/升之間的 Sn^{2+} 離子濃度，該氟聚合物粒子構成電解電鍍組成物之約 1 重量%至約 10 重量%，該電解電鍍組成物具有介於約 0 和約 3 之間的 pH，至少約 80 體積%的氟聚合物粒子具有

小於 200 奈米的粒徑，和該複合塗層包含介於約 1 重量%和約 5 重量%之間的氟聚合物粒子。

5. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該接觸步驟包含使金屬表面與電解電鍍組成物接觸，該電解電鍍組成物包含 (a) 錫離子之來源及 (b) 具有界面活性劑塗層之氟聚合物粒子，其中該界面活性劑塗層之每一界面活性劑分子的平均電荷介於 +0.1 和 +1 之間。

6. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中接觸步驟包含使金屬表面與電解電鍍組成物接觸，該電解電鍍組成物包含 (a) 一種足以提供介於約 10 克/升和約 100 克/升之間的 Sn^{2+} 離子濃度之錫離子的來源，(b) 一種濃度足以賦予組成物介於約 0 和約 3 之間的 pH 之酸，和 (c) 構成該電解電鍍組成物之約 1 重量%至約 10 重量%的氟聚合物粒子。

7. 一種將複合塗層施用於電子元件之金屬表面上的方法，該方法包含：

使該金屬表面與電解電鍍組成物接觸，該電解電鍍組成物包含 (a) 錫離子之來源及 (b) 具有界面活性劑塗層之氟聚合物粒子，其中該界面活性劑塗層之每一界面活性劑分子的平均電荷介於 +0.1 和 +1 之間，及其中該氟聚合物粒子具有平均粒徑介於約 10 和約 500 奈米之間及具有至少約 30 體積%的粒子具有小於 100 奈米之粒徑的粒徑分佈；及

將外源電子施加至該電解電鍍組成物，藉此將複合塗

層電解沈積在金屬表面上，其中該複合塗層包含錫和該氟聚合物粒子。

8. 如申請專利範圍第 7 項的方法，其中該氟聚合物粒子構成電解電鍍組成物之約 1 重量%至約 10 重量%。

9. 如申請專利範圍第 7 項的方法，其中該錫離子之來源足以提供介於約 10 克/升和約 100 克/升之間的 Sn^{2+} 離子濃度。

10. 如申請專利範圍第 7 項的方法，其中該錫離子之來源足以提供介於約 10 克/升和約 100 克/升之間的 Sn^{2+} 離子濃度，該氟聚合物粒子構成電解電鍍組成物之約 1 重量%至約 10 重量%，該電解電鍍組成物具有介於約 0 和約 3 之間的 pH，至少約 80 體積%的氟聚合物粒子具有小於 200 奈米的粒徑，和該複合塗層包含介於約 1 重量%和約 5 重量%之間的氟聚合物粒子。

11. 一種將以 Sn 為底的複合塗層施用於電子元件之金屬表面上的方法，該方法包含：

使該金屬表面與電解電鍍組成物接觸，該電解電鍍組成物包含 (a) 一種濃度足以提供介於約 10 克/升和約 100 克/升之間的 Sn^{2+} 離子的錫離子之來源，(b) 一種濃度足以賦予組成物介於約 0 和約 3 之間的 pH 之酸，和 (c) 一種具有平均粒徑介於約 10 和約 500 奈米之間及具有至少約 30 體積%的粒子具有小於 100 奈米之粒徑的粒徑分佈且其上具有預混合界面活性劑塗層的氟聚合物粒子之預混合分散體，以使該氟聚合物粒子的濃度為該電解電鍍組成物

之約 1 重量%至約 10 重量%；及

將外源電子施加至該電解電鍍組成物，藉此將複合塗層電解沈積在金屬表面上，其中該複合塗層包含錫和該氟聚合物粒子，

其中該界面活性劑塗層主要帶正電荷。

12. 如申請專利範圍第 11 項的方法，其中該界面活性劑塗層包含陽離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑、或其組合物。

13. 如申請專利範圍第 11 項的方法，其中該電解電鍍組成物另外包含 Bi^{3+} 離子之來源、 Zn^{2+} 離子之來源、 Ag^+ 離子之來源、 Cu^{2+} 離子之來源、 Pb^{2+} 離子之來源、及其組合物。

14. 一種將複合塗層施用於電子元件之金屬表面上的方法，該方法包含：

使該金屬表面與電解電鍍組成物接觸，該電解電鍍組成物包含 (a) 錫離子之來源及 (b) 具有平均粒徑介於約 40 和約 120 奈米之間及具有至少約 30 體積%的粒子具有小於 100 奈米之粒徑的粒徑分佈的非金屬粒子之預混合分散體，其中該非金屬粒子上具有界面活性劑分子之預混合塗層；及

將外源電子施加至該電解電鍍組成物，藉此將複合塗層電解沈積在金屬表面上，其中該複合塗層包含錫和該非金屬粒子。

15. 如申請專利範圍第 14 項的方法，其中該非金屬

粒子為氟聚合物粒子。

16. 如申請專利範圍第 14 項的方法，其中該預混合分散體包含氟聚合物粒子及非離子性界面活性劑。

17. 如申請專利範圍第 14 項的方法，其中該預混合分散體包含氟聚合物粒子、非離子性界面活性劑、及陽離子性界面活性劑。

18. 如申請專利範圍第 15 項的方法，其中該氟聚合物粒子構成電解電鍍組成物之約 1 重量%至約 10 重量%。

19. 如申請專利範圍第 16 項的方法，其中該氟聚合物粒子構成電解電鍍組成物之約 1 重量%至約 10 重量%。

20. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中該氟聚合物粒子構成電解電鍍組成物之約 1 重量%至約 10 重量%。

21. 如申請專利範圍第 14 項的方法，其中該錫離子之來源足以提供介於約 10 克/升和約 100 克/升之間的 Sn^{2+} 離子濃度，該氟聚合物粒子構成電解電鍍組成物之約 1 重量%至約 10 重量%，該電解電鍍組成物具有介於約 0 和約 3 之間的 pH，及該複合塗層包含介於約 1 重量%和約 5 重量%之間的氟聚合物粒子。