



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0027747

(51)⁷ C25D 5/18; C25D 5/02; H05K 3/42;
C25D 7/12; C25D 3/38

(13) B

(21) 1-2016-01306

(22) 09/10/2014

(86) PCT/EP2014/071630 09/10/2014

(87) WO2015/058963 30/04/2015

(30) 13189652.4 22/10/2013 EP

(45) 25/03/2021 396

(43) 25/07/2016 340A

(73) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)

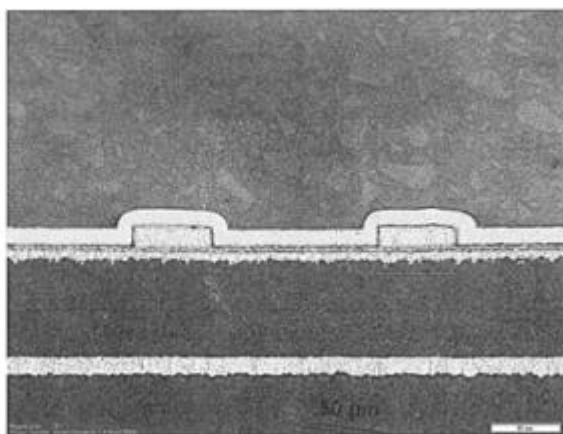
Erasmusstraße 20, 10553 Berlin, Germany

(72) MACIOSSEK Andreas (DE); MANN Olivier (FR); CEBULLA Pamela (DE).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP MẠ ĐỒNG

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp mạ đồng bao gồm bể chứa dung dịch mạ đồng có tính axit chứa chất phụ gia san bằng để tạo ra các rãnh đồng có mặt cắt ngang hình tròn trong các điều kiện mạ dùng dòng điện một chiều, và ít nhất một chu kỳ xung dòng điện gồm một xung dòng điện xuôi và một xung dòng điện ngược, trong đó tỷ lệ giữa điện tích ngược và điện tích xuôi được cấp cho nền này trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5%. Phương pháp này là đặc biệt thích hợp để đồng thời điền đầy các vi lỗ mù và mạ các rãnh có mặt cắt ngang hình chữ nhật.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp mạ đồng để điền đầy vi lỗ mù (blind micro via – BMV) và mạ rãnh kết hợp trong quy trình sản xuất bảng mạch in, nền IC (integrated circuit - mạch tích hợp) và các sản phẩm tương tự.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Mạ đồng là kỹ thuật thông thường trong quy trình sản xuất các linh kiện điện tử như bảng mạch in và nền IC. Các loại kết cấu khác nhau trong vật liệu nhiều lớp như các vi lỗ mù và cấu trúc lỗm trong lớp bảo vệ được tạo mẫu hình cần được điền đầy hoàn toàn bằng đồng. Trong bản mô tả này, cấu trúc lỗm được điền đầy đồng trong các lớp bảo vệ được tạo mẫu hình được gọi là các rãnh.

Với việc thu nhỏ không ngừng kích thước của các kết cấu như vậy trong các linh kiện điện tử, phương pháp mạ đồng trở nên cần thiết hơn. Đường kính của BMV trở nên nhỏ hơn và đồng thời tỷ lệ kích thước của chúng tăng lên. Chiều rộng và khoảng cách giữa các đường của các rãnh được giảm đến 50 μ m hoặc thậm chí dưới 10 hoặc 5 μ m.

Do đó, các yêu cầu đối với việc điền đầy đồng vào BMV tăng lên. Đồng thời, các yêu cầu về hình dạng mặt cắt ngang của các rãnh cũng tăng lên. Rãnh có hình dạng mặt cắt ngang như nhọn đầu (2) (Fig.1) và tròn ở hai đầu (3) (Fig. 2) (các cạnh tròn) là không đủ nữa, ví dụ, về mức độ truyền dòng điện. Các rãnh có mặt cắt ngang hình chữ nhật (4) trên bề mặt nền (1) là điều mong muốn (Fig. 3).

Vì lý do kinh tế, cũng rất muốn mạ điện các kết cấu khác nhau như BMV và các rãnh trong quy trình một bước trong khi đáp ứng được chất lượng điền đầy cần thiết của BMV và thu được các rãnh có mặt cắt ngang hình chữ nhật:

Ví dụ, việc điền đầy đồng vào BMV bằng cách mạ điện trong các điều kiện mạ xung dòng điện ngược đã được bộc lộ trong US 2009/0301889 A1. Phương pháp được bộc lộ trong tài liệu này cho phép điền đầy đồng vào BMV nhưng hình dạng mặt cắt ngang của các rãnh được mạ là luôn không ổn định.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp mạ đồng để đồng thời điền đầy BMV và mạ các rãnh có mặt cắt ngang hình chữ nhật.

Mục đích này đạt được bằng phương pháp mạ đồng bao gồm các bước theo trình tự sau:

- (i) tạo ra nền bao gồm các vi lỗ mù và lớp bảo vệ được tạo mẫu hình có các lỗ hở để tạo rãnh và dung dịch điện phân đồng có tính axit,
- (ii) cho nền nêu trên hoạt động như một catot, catot này tiếp xúc với ít nhất một anot và cho nền này tiếp xúc với dung dịch điện phân đồng có tính axit chứa chất phụ gia san bằng, trong đó chất phụ gia san bằng này được chọn từ nhóm bao gồm polyme ureylen, axit aminocarboxylic được tạo chức với các gốc polyalkylen glycol, axit aminocarboxylic được tạo chức với các gốc polyalkylen imin, axit aminocarboxylic được tạo chức với các gốc rượu polyvinyllic, các peptit được tạo chức với các gốc polyalkylen glycol, các peptit được tạo chức với các gốc polyalkylen imin và các peptit được tạo chức với các gốc rượu polyvinyllic,
- (iii) cấp cho nền này một dòng điện, có ít nhất một chu kỳ xung dòng điện gồm một xung dòng điện xuôi và một xung dòng điện ngược và trong đó tỷ lệ giữa điện tích ngược và điện tích xuôi được cấp cho nền này trong ít nhất một chu kỳ xung nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5%, trong đó:

khoảng thời gian xung dòng điện xuôi trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện nằm trong khoảng từ 10 đến 1000 miligiây,

khoảng thời gian xung dòng điện ngược trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1 miligiây, và

mật độ dòng điện của xung dòng điện ngược trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện nằm trong khoảng từ 20 đến 100 A/dm²

và nhờ đó điền đầy dòng vào các vi lỗ mù và tạo ra các rãnh đồng có mặt cắt ngang hình chữ nhật.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ dạng sơ đồ mặt cắt ngang của rãnh có hình dạng nhọn không mong muốn.

Fig.2 là hình vẽ dạng sơ đồ mặt cắt ngang của rãnh có hình dạng tròn.

Fig.3 là hình vẽ dạng sơ đồ mặt cắt ngang của rãnh có hình dạng chữ nhật mong muốn.

Fig.4 là vi ảnh mặt cắt ngang của rãnh có hình dạng nhọn không mong muốn đã được tạo ra trong Ví dụ 1.

Fig.5 là vi ảnh mặt cắt ngang của rãnh có hình dạng nhọn không mong muốn đã được tạo ra trong Ví dụ 2.

Fig.6 là vi ảnh mặt cắt ngang của rãnh có hình dạng tròn đã được tạo ra trong Ví dụ 3.

Fig.7 là vi ảnh mặt cắt ngang của rãnh có hình dạng nhọn không mong muốn đã được tạo ra trong Ví dụ 4.

Fig.8 là vi ảnh mặt cắt ngang của rãnh có hình dạng chữ nhật mong muốn đã được tạo ra trong Ví dụ 5.

Fig.9 là vi ảnh mặt cắt ngang của rãnh có hình dạng tròn đã được tạo ra trong Ví dụ 6.

Fig.10 là vi ảnh mặt cắt ngang của rãnh có hình dạng chữ nhật mong muốn đã được tạo ra trong Ví dụ 7.

Fig.11 là vi ảnh của rãnh có hình dạng nhọn không mong muốn đã được tạo ra trong Ví dụ 8.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp mạ đồng theo sáng chế nhằm đồng thời điền đầy BMV và tạo ra các rãnh có mặt cắt ngang hình chữ nhật.

Phương pháp này dựa vào việc kết hợp của a) dung dịch mạ đồng có tính axit chứa chất phụ gia san bằng để tạo ra các rãnh có (mặt cắt ngang) hình dạng tròn trong các điều kiện mạ dùng DC (dòng điện một chiều) (Fig. 2) và tốt hơn là hệ oxy hóa-khử ion kim loại, và b) dùng dòng điện có ít nhất một chu kỳ xung dòng điện gồm một xung xuôi dài và một xung ngược rất ngắn.

Để mạ điện đồng trên bề mặt nền không dẫn điện (1), lớp hạt dẫn điện được tạo ra trên bề mặt không dẫn điện này là cần thiết để khơi mào quá trình mạ đồng. Nói chung, lớp hạt, ví dụ, được tạo ra bằng cách lắng phủ đồng không dùng điện. Lớp hạt kim loại dẫn điện, tạo ra sự bám dính và cho phép các phần được để lộ ra của bề mặt trên của nó được dẫn điện.

Các thành điện môi của BMV được làm sạch để loại bỏ vết bẩn và các chất cặn được tạo ra từ các phương pháp như khoan cơ học, khoan bằng tia laze, khắc

được ăn mòn bằng plasma và ăn mòn bằng tia lửa điện. Quá trình làm sạch có thể là quá trình tẩy bản dùng hóa chất ướt hoặc tẩy bản bằng plasma. Các phương pháp như vậy là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này (ví dụ: C. F. Coombs, Jr., “Printed Circuits Handbook”, 5th Ed. 2001, Chapter 28.4, pages 28.5 đến 28.7).

Quá trình tẩy bản dùng hóa chất ướt bao gồm các bước a) làm trương nở các bề mặt điện môi của các lớp điện môi, b) khắc ăn mòn các bề mặt điện môi của các lớp điện môi bằng dung dịch permanganat và c) loại bỏ MnO_2 ra khỏi các bề mặt điện môi của các lớp điện môi bằng cách khử hóa học.

Tiếp theo, bề mặt điện môi của BMV được hoạt hoá bằng các phương pháp thông thường như mạ đồng không dùng điện hoặc bằng phương pháp mạ trực tiếp. Các phương pháp như vậy cũng là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này (ví dụ: C. F. Coombs, Jr., “Printed Circuits Handbook”, 5th Ed. 2001, Chapter 28.5, pages 28.7 đến 28.10).

Dung dịch mạ đồng có tính axit theo phương pháp của sáng chế có ít nhất một nguồn ion đồng, axit, chất phụ gia tẩy trắng hữu cơ, chất mang, ion halogenua và chất phụ gia san bằng như được xác định trong điểm 1 yêu cầu bảo hộ. Chất phụ gia san bằng này tạo ra các rãnh có hình dạng tròn trong các điều kiện mạ dùng DC. Các thành phần tiếp theo được ưu tiên là hệ oxy hóa-khử ion kim loại và các chất hoạt động bề mặt.

Ion đồng được bổ sung vào bể mạ dưới dạng muối đồng hòa tan trong nước. Tốt hơn là, nguồn ion đồng được chọn từ dung dịch đồng sulfat pentahydrat, đồng sulfat hoặc đồng metan sulfonat. Nồng độ của các ion đồng trong dung dịch mạ nằm trong khoảng từ 15 đến 75 g/l, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40 đến 60 g/l.

Ít nhất một axit được chọn từ nhóm bao gồm axit sulfuric, axit flo boric và axit metan sulfonic. Nồng độ của ít nhất một axit trong dung dịch mạ nằm trong khoảng từ 20 đến 400 g/l và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40 đến 300 g/l.

Trong trường hợp axit được sử dụng là axit sulfuric, nó được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 50 đến 96% khối lượng dung dịch. Tốt nhất là, axit sulfuric có nồng độ 50% khối lượng được bổ sung vào dung dịch mạ với lượng nằm trong khoảng từ 60 đến 120 g/l.

Các chất phụ gia tẩy trắng hữu cơ được chọn từ các hợp chất chứa lưu huỳnh như các hợp chất thiol, sulfua, disulfua và polysulfua (US 4,975,159). Các chất phụ gia tẩy trắng được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm axit 3-(benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonic, axit 3-mercaptopropan-1-sulfonic, axit etylendithiodipropylsulfonic, bis-(p-sulfophenyl)-disulfua, bis-(ω -sulfobutyl)-disulfua, bis-(ω -sulfohydroxypropyl)-disulfua, bis-(ω -sulfopropyl)-disulfua, bis-(ω -sulfopropyl)-sulfua, metyl-(ω -sulfopropyl)-disulfua, metyl-(ω -sulfopropyl)-trisulfua, S-(ω -sulfopropyl)-este của axit O-etyl-dithiocacbonic, axit thioglycolic, O-etyl-bis-(ω -sulfopropyl)-este của axit thiophosphoric, tris-(ω -sulfopropyl)-este của và axit thiophosphoric, các muối tương ứng của chúng. Nồng độ của chất phụ gia tẩy trắng có mặt trong dung dịch mạ đồng có tính axit nằm trong khoảng từ 0,005 mg/l đến 200 mg/l, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 100 mg/l và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 50 mg/l.

Dung dịch mạ đồng có tính axit còn chứa ít nhất một chất mang thường là hợp chất polyalkylenglycol (US 4,975,159) và được chọn từ nhóm bao gồm polyvinylalcohol, carboxymethylxeluloza, polyetylenglycol, polypropylenglycol, este polyglycol của axit stearic, este polyglycol của axit oleic, stearylalcoholpolyglycolete, nonylphenolpolyglycolete, octanolpolyalkylenglycolete, octandiol-bis-(polyalkylenglycolete), poly(etylenglycol-*ran*-propylenglycol), poly(etylenglycol)-*block*-poly(propylenglycol)-*block*-poly(etylenglycol), poly(propylenglycol)-*block*-poly(etylenglycol)-*block*-poly(propylenglycol). Nồng độ của chất mang nêu trên nằm trong khoảng từ 0,005 g/l đến 20 g/l, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,01 g/l đến 5 g/l.

Ion halogenua có thể được bổ sung vào dung dịch mạ đồng có tính axit dưới dạng muối kim loại kiềm hoặc axit tương ứng. Tốt hơn là, nồng độ của các ion halogenua trong dung dịch mạ nằm trong khoảng từ 20 đến 200 mg/l, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30 đến 100 mg/l và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 35 đến 75 mg/l. Ion clorua là ion halogenua được ưu tiên nhất và dung dịch natri clorua và dung dịch axit clohydric loãng là các nguồn ion clorua được ưu tiên nhất.

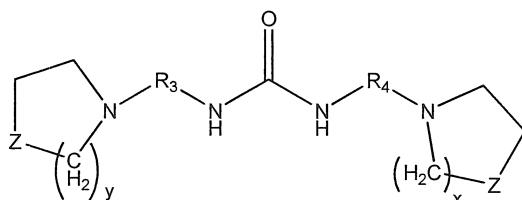
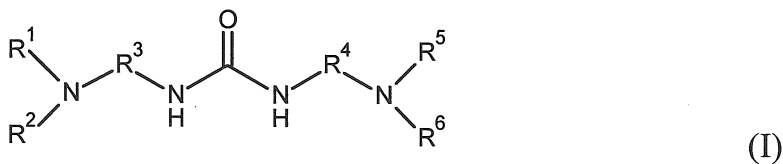
Mặt cắt ngang hình chữ nhật mong muốn của các rãnh được mạ đồng (3) (Fig.3) đạt được bằng phương pháp theo sáng chế nếu chất phụ gia san bằng như được xác định trong điểm 1 yêu cầu bảo hộ có mặt trong bể mạ đồng tạo ra hình dạng mặt cắt ngang các rãnh được điền đầy đồng trong các điều kiện mạ dùng DC (dòng điện một chiều) được gọi là “hình dạng tròn” (Fig. 2). Các chất phụ gia san bằng tạo rãnh “có hình dạng nhọn” (Fig. 1) trong các điều kiện mạ dùng DC là không thích hợp dùng làm chất phụ gia san bằng duy nhất đối với phương pháp theo sáng chế.

Các điều kiện mạ dùng DC thích hợp để xác định chất phụ gia san bằng nhằm tạo ra các rãnh có (mặt cắt ngang) hình dạng tròn “trong các điều kiện mạ dùng DC” là, ví dụ, tác động một dòng điện một chiều có mật độ dòng điện nằm trong khoảng từ 1 đến 5 A/dm² trong thời gian từ 30 đến 60 phút ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 30°C lên nền bao gồm các rãnh cần được mạ đồng.

Chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể phân biệt các chất phụ gia san bằng tạo ra các rãnh “có hình dạng nhọn” và “hình dạng tròn” trong các điều kiện mạ dùng DC (Các ví dụ 1, 3 và 6).

Các chất phụ gia san bằng tạo rãnh “có hình dạng tròn” (3) trong các điều kiện mạ dùng DC và là thích hợp đối với phương pháp theo sáng chế là, ví dụ, polyme ureylen.

Một loại polyme ureylen cụ thể như vậy đã được bộc lộ trong EP 12194261 và có phần tử cấu trúc có công thức (I) và/hoặc công thức (II) sau:



trong đó R^1 , R^2 , R^5 , và R^6 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, gốc hydrocacbon được thế hoặc không được thế có 1 đến 10 nguyên tử cacbon, tốt hơn là methyl, etyl, hydroxyetyl hoặc $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a-\text{OH}$, trong đó a là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 4, và

R^3 và R^4 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm $(\text{CH}_2)_p$, trong đó p là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 12, tốt hơn là đối với nhóm etylen hoặc propylen, hoặc đối với nhóm $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, trong đó m là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 40, tốt hơn là đối với nhóm $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ hoặc $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$.

Z có thể là giống nhau hoặc khác nhau và là O hoặc S, tốt hơn là, Z là giống nhau, tốt nhất là, Z là O,

x và y có thể là giống nhau hoặc khác nhau và tốt hơn là số nguyên được chọn từ 1, 2 và 3, tốt hơn nữa nếu x và y đều là 2.

Ngoài ra, polyme ureylen poly[bis(2-cloetyl)ete]-alt-1,3-bis[3-đimetylamino)propyl]ure (CAS-No. 68555-36-2) tạo ra các rãnh có hình dạng tròn khi mạ trong các điều kiện mạ dùng DC.

Ví dụ khác về các chất phụ gia san bằng tạo ra các rãnh “có hình dạng tròn” mong muốn trong các điều kiện mạ dùng DC và là thích hợp đối với phương pháp theo sáng chế là các peptit và/hoặc axit amin được tạo chức với các gốc polyalkylen glycol và/hoặc polyalkylen imin và/hoặc rượu polyvinyllic. Các chất phụ gia san bằng như vậy đã được bộc lộ trong US 2011/0011746 A1.

Các chất phụ gia san bằng tạo ra các rãnh “có hình dạng nhọn” (2) trong các điều kiện mạ dùng DC và là không được ưu tiên dùng làm chất phụ gia san bằng duy nhất trong phương pháp theo sáng chế là, ví dụ, polyvinylpyrrolidon và các copolyme chứa monome vinylpyrrolidon như Luviquat[®] FC 370, Luviquat[®] MS 370, Luviquat[®] Hold và Luviquat[®] Excellence (các sản phẩm của BASF SE), Luviskol[®] Plus (polyvinyl-ε-caprolactam, sản phẩm của BASF SE), polyvinylpyridin, 5-phenyl-1H-1,2,4-triazol-3-thiol và các dẫn xuất azol phân tử khác.

Theo một phương án của sáng chế, dung dịch mạ đồng có tính axit chứa ít nhất một chất phụ gia san bằng tạo ra các rãnh “có hình dạng tròn” trong các điều kiện mạ dùng DC và ít nhất một chất phụ gia san bằng tạo ra các rãnh có “hình dạng nhọn” hoặc hình chữ nhật trong các điều kiện mạ dùng DC được kết hợp.

Chất phụ gia san bằng được bổ sung vào dung dịch mạ đồng với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 200 mg/l, tốt hơn nữa là với lượng nằm trong khoảng từ 0,05 đến 100 mg/l và tốt nhất là với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 50 mg/l.

Phương pháp mạ theo sáng chế sử dụng các thông số xác định đối với dòng điện cấp cho nền trong khi mạ đồng:

Dòng điện nêu trên có ít nhất một chu kỳ xung dòng điện gồm một xung dòng điện xuôi và một xung dòng điện ngược. Dòng điện nêu trên cấp cho nền nêu trên cũng có thể được biểu thị dưới dạng điện tích thu được bằng cách nhân cường độ dòng điện tính theo Ampe với thời gian (tính theo mili giây) trong khi dòng điện này cấp cho nền nêu trên. Do đó, đơn vị của điện tích nêu trên là Ampe · mili giây.

thời gian xung dòng điện ngược không lớn hơn 5%, tốt hơn nữa là không lớn hơn 1% và tốt nhất là không lớn hơn 0,5% khoảng thời gian xung xuôi trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện.

Tốt hơn là, khoảng thời gian xung dòng điện xuôi trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 1000 miligiây, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 đến 500 miligiây và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 40 đến 200 miligiây.

Tốt hơn là, mật độ dòng điện của xung dòng điện xuôi trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10 A/dm², tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 8 A/dm² và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 2 đến 6 A/dm².

Tốt hơn là, khoảng thời gian xung dòng điện ngược trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1 miligiây, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,8 miligiây và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5 miligiây.

Tốt hơn là, mật độ dòng điện của xung dòng điện ngược trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện nằm trong khoảng từ 5 đến 100 A/dm², tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 80 A/dm² và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 20 đến 60 A/dm².

Khi được xác định trong bản mô tả này, thuật ngữ “điện tích xuôi” (Forward Charge - FC) được tính bằng trị số của cường độ dòng điện có xung

xuôi cấp cho nền (tính theo Ampe) nhân với thời gian xung xuôi nêu trên (tính theo mili giây) trong khoảng thời gian của ít nhất một xung dòng điện nêu trên.

Khi được xác định trong bản mô tả này, thuật ngữ “điện tích ngược” (Reverse Charge) được tính bằng trị số của cường độ dòng điện có xung ngược cấp cho nền (tính theo Ampe) nhân với thời gian của xung ngược nêu trên (tính theo mili giây) trong khoảng thời gian của ít nhất một chu kỳ xung dòng điện nêu trên.

Khi được xác định trong bản mô tả này, thuật ngữ “tỷ lệ giữa điện tích ngược và điện tích xuôi (Fraction of the Reverse Charge to the Forward Charge – FRCFC) cấp cho nền trong khoảng thời gian ít nhất một chu kỳ xung dòng điện nêu trên” được dùng để chỉ tỷ lệ giữa “điện tích ngược” RC và “điện tích xuôi” FC cấp cho nền, nhân với 100, và được biểu thị bằng “%”:

$$FRCFC = \frac{RC}{FC} \cdot 100$$

Thuật ngữ “tỷ lệ giữa điện tích ngược và điện tích xuôi được cấp cho nền này trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện” theo phương pháp của sáng chế nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4% và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 3%.

Theo một phương án của sáng chế, ngoài ra dòng điện cấp cho nền còn bao gồm việc cấp dòng điện một chiều (các điều kiện mạ dùng DC) cho nền trước khi và/hoặc sau khi diễn ra ít nhất một chu kỳ xung dòng điện nêu trên gồm một xung dòng điện xuôi và một xung dòng điện ngược. Việc điện đầy BMV thậm chí có thể còn được cải thiện hơn theo phương án này.

Theo phương án khác của sáng chế, ngoài ra dòng điện cấp cho nền còn có ít nhất một chu kỳ xung dòng điện tiếp theo gồm một xung dòng điện xuôi và một xung dòng điện ngược, trong đó tỷ lệ giữa điện tích ngược và điện tích xuôi được cấp cho nền nêu trên trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện tiếp theo nêu trên là

lớn hơn 5%. Chu kỳ xung dòng điện tiếp theo nêu trên có thể được áp dụng trước và/hoặc sau ít nhất một chu kỳ xung dòng điện trong đó tỷ lệ giữa điện tích điện và điện tích xuôi được cấp cho nền nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5%. Việc điều khiển BMV thậm chí có thể còn được cải thiện hơn theo phương án này.

Theo phương án tiếp theo khác của sáng chế, ngoài dòng điện cấp cho nền có ít nhất một chu kỳ xung dòng điện tiếp theo gồm một xung dòng điện xuôi và một xung dòng điện ngược trong đó phần điện tích ngược nêu trên cấp cho nền nêu trên trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện là lớn hơn 5%, và còn cấp dòng điện một chiều (các điều kiện mạ dùng DC) cho nền.

Trong phương pháp theo sáng chế, để làm anot, cả anot trơ lẫn anot hòa tan đều có thể được sử dụng. Anot hòa tan có thể được làm thụ động hóa khi cấp mật độ dòng điện cao hơn, ví dụ 5 A/dm^2 , cho nền.

Do đó, tốt hơn là ít nhất một anot trơ được sử dụng thay cho ít nhất một anot hòa tan. Anot trơ thích hợp là, ví dụ, anot titan phủ iridi oxit và/hoặc nguyên tố kim loại nhóm platin hoặc hợp kim của chúng.

Trong dung dịch mạ đồng có tính axit, được đặc biệt ưu tiên là hệ oxy hóa-khử ion kim loại chứa các ion sắt (II) và sắt (III). Trong trường hợp này, 0,1 g/l đến 4,0 g/l, tốt hơn là 0,5 đến 3,0 g/l và tốt nhất là 0,8 đến 1,5 g/l ion sắt (III) có mặt trong bể mạ. Tốt hơn là, nồng độ của các ion sắt (II) trong dung dịch mạ nằm trong khoảng từ 4 đến 20 g/l, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 14 g/l và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 6 đến 8 g/l.

Hệ oxy hóa-khử ion kim loại chứa các ion sắt (II) và sắt (III) cũng được tạo ra một cách tự động nếu chỉ các ion sắt (II) được bổ sung vào dung dịch mạ đồng có tính axit.

Tốt nhất là, trong phương pháp theo sáng chế, ít nhất một anot trơ được sử dụng cùng với hệ oxy hóa-khử ion kim loại trong dung dịch điện phân đồng có

tính axit. Sự kết hợp nêu trên cho phép phương pháp mạ đồng theo sáng chế được vận hành một cách ổn định.

Khi sử dụng anot trơ, ion đồng được cấp thêm trong khi sử dụng ion đồng axit bằng cách hoà tan đồng kim loại nhờ phản ứng oxy hoá với sự có mặt của các ion sắt (III) trong hộp chứa riêng biệt (“thiết bị tạo ion đồng”) nối với thiết bị mạ. Đồng kim loại có thể, ví dụ, được cấp dưới dạng các viên, các mẫu và các viên hình cầu. Đồng thời, các ion sắt (III) được khử thành các ion sắt (II). Cả ion đồng lẫn các ion sắt (II) đều được đưa trở lại thiết bị mạ bằng cách sử dụng máy bơm.

Phương pháp theo sáng chế có thể được thực hiện trên thiết bị mạ theo phương nằm ngang và thẳng đứng có sử dụng băng tải.

Phương pháp mạ đồng theo sáng chế là thích hợp để đồng thời điền đầy BMV và mạ các rãnh có mặt cắt ngang hình chữ nhật.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Dung dịch gốc trong bể mạ chứa 60 g/l ion đồng, 80 g/l axit sulfuric, 4 ml/l chất phụ gia tẩy trắng (hợp chất hữu cơ lưu huỳnh), chất mang (polyetylen glycol) và 40 mg/l ion clorua được sử dụng trong tất cả các ví dụ. Các chất phụ gia san bằng khác nhau được bổ sung vào dung dịch gốc nêu trên trước khi mạ.

Nền (1) dùng trong tất cả các ví dụ là lớp nền bằng nhựa epoxy đã được gia cường bao gồm BMV có đường kính 100µm và độ sâu 90µm và lớp bảo vệ được tạo mẫu hình có các lỗ hở trong rãnh rộng từ 50 đến 200µm. Tất cả diện tích bề mặt của nền (1) cần được mạ đồng chứa đồng dưới dạng đế mạ.

Đã nghiên cứu tác động của ba điều kiện mạ khác nhau đến hình dạng của các rãnh được điền đầy đồng:

1. DC (các điều kiện mạ dùng dòng điện một chiều)
2. RPP thông thường (mạ bằng xung ngược)

3. RPP theo sáng chế.

Ví dụ 1 (so sánh)

Luviskol[®] Plus (polyvinyl- ϵ -caprolactam, sản phẩm của BASF SE) với lượng 6 ml/l được bổ sung vào dung dịch gốc dùng cho bề mặt.

Các rãnh có chiều rộng nằm trong khoảng từ 50 đến 200 μm được mạ đồng và BMV được điền đầy đồng thời với các điều kiện mạ dùng DC (1,3 A/dm², thời gian mạ là 60 phút ở nhiệt độ 25°C).

Vi ảnh của mặt cắt ngang thu được từ nền sau khi mạ được thể hiện trên Fig.4. Rãnh này có “hình dạng nhọn” không mong muốn khi áp dụng các điều kiện mạ dùng DC.

Ví dụ 2 (so sánh)

Rãnh có cùng cấu trúc cùng với BMV đã được mạ trong bề mặt có thành phần giống như dùng trong Ví dụ 1 trong các điều kiện mạ xung (dòng điện) ngược. Mỗi chu kỳ của chuỗi xung gồm một xung xuôi 1,3 A/dm² trong thời gian 160 miligiây, tiếp đó là một xung ngược 35 A/dm² trong thời gian 0,2 miligiây. Tỷ lệ giữa điện tích ngược và điện tích xuôi được cấp cho nền trong chu kỳ xung dòng điện nêu trên là 3,4%.

Vi ảnh của mặt cắt ngang thu được từ nền sau khi mạ được thể hiện trên Fig.5. Việc điền đầy BMV là đủ nhưng rãnh có “hình dạng nhọn” không mong muốn khi áp dụng các điều kiện mạ xung (dòng điện) ngược theo sáng chế.

Ví dụ 3 (so sánh)

Axit amin với lượng 4 ml/l được tạo ra bằng phương pháp tổng hợp được tạo chức với gốc polyetylglycol được bổ sung vào dung dịch gốc dùng cho bề mặt. Các chất phụ gia san bằng như vậy đã được bộc lộ trong US 2011/0011746 A1 và quy trình điều chế chúng đã được bộc lộ trong bài báo:

F. M. Veronese, “Peptide and protein PEGylation: a review of problems and solutions”, *Biomaterials* 22 (2001) 405-417.

Các rãnh có chiều rộng nằm trong khoảng từ 50 đến 200 μm đã được mạ và BMV đã được điền đầy đồng thời trong các điều kiện mạ dùng DC (5 A/dm², thời gian mạ là 33 phút ở nhiệt độ 30°C).

Vì ảnh của mặt cắt ngang thu được từ nền sau khi mạ được thể hiện trên Fig.6. Rãnh có “hình dạng tròn” mong muốn khi áp dụng các điều kiện mạ dùng DC. Do đó, chất phụ gia san bằng đã được sử dụng là chất phụ gia san bằng thích hợp trong phương pháp mạ đồng theo sáng chế.

Ví dụ 4 (so sánh)

Rãnh có cùng cấu trúc đã được mạ và BMV giống hệt đã được điền đầy bằng cách sử dụng dung dịch mạ có thành phần giống như được sử dụng trong Ví dụ 3 trong các điều kiện mạ xung (dòng điện) ngược. Mỗi chu kỳ của chuỗi xung gồm một xung xuôi 5 A/dm² xung xuôi trong thời gian 80 miligiây, tiếp đó là một xung ngược 60 A/dm² trong thời gian khoảng thời gian 1 miligiây.

Do đó, tỷ lệ giữa điện tích ngược và điện tích xuôi được cấp cho nền trong chu kỳ xung dòng điện nêu trên là 15,0% trong mỗi xung chu kỳ và các thông số RPP được áp dụng được coi là thông thường.

Vì ảnh của mặt cắt ngang thu được từ nền sau khi mạ được thể hiện trên Fig.7. Việc điền đầy BMV là đủ nhưng rãnh lại có “hình dạng nhọn” không mong muốn.

Ví dụ 5 (theo sáng chế)

Rãnh có cấu trúc giống hệt đã được mạ và BMV giống hệt đã được điền đầy bằng cách dung dịch mạ có thành phần được nêu trong các ví dụ 3 và 4 trong các điều kiện mạ xung (dòng điện) ngược theo sáng chế. Mỗi chu kỳ của chuỗi xung gồm một xung xuôi 5 A/dm² trong thời gian 80 miligiây, tiếp đó là một

xung ngược 60 A/dm^2 trong thời gian 0,3 miligiây. Tỷ lệ giữa điện tích ngược và điện tích xuôi được cấp cho nền trong khi chu kỳ xung dòng điện nêu trên là 4,5%.

Vi ảnh của mặt cắt ngang thu được từ nền sau khi mạ được thể hiện trên Fig.8. Việc điền đầy BMV là đủ và rãnh có “hình dạng chữ nhật” mong muốn khi áp dụng các điều kiện xung (dòng điện) ngược theo sáng chế.

Ví dụ 6 (so sánh)

Polyme ureylen với lượng 6 ml/l được bổ sung vào dung dịch gốc dùng cho bể mạ làm chất phụ gia san bằng. Việc điều chế polyme ureylen này được bộc lộ trong WO 2011/029781 A1, Ví dụ điều chế 12.

Các rãnh có chiều rộng nằm trong khoảng từ 50 đến $200\mu\text{m}$ được mạ và BMV được điền đầy đồng thời với các điều kiện mạ dùng DC (5 A/dm^2 , thời gian mạ 33 phút ở nhiệt độ 30°C).

Vi ảnh của mặt cắt ngang thu được từ nền sau khi mạ được thể hiện trên Fig.9. Rãnh có “hình dạng tròn” mong muốn khi áp dụng các điều kiện mạ dùng DC.

Ví dụ 7 (theo sáng chế)

Rãnh có cấu trúc giống hệt đã được mạ và BMV giống hệt đã được điền đầy bằng cách dung dịch mạ có thành phần được nêu trong Ví dụ 6 trong các điều kiện mạ xung (dòng điện) ngược theo sáng chế. Mỗi chu kỳ của chuỗi xung gồm một xung xuôi $3,3 \text{ A/dm}^2$ trong thời gian 160 miligiây, tiếp đó là một xung ngược 50 A/dm^2 trong thời gian 0,2 miligiây. Tỷ lệ giữa điện tích ngược và điện tích xuôi được cấp cho nền trong chu kỳ xung dòng điện nêu trên là 1,9%.

Vi ảnh của mặt cắt ngang thu được từ nền sau khi mạ được thể hiện trên Fig.10. Việc điền đầy BMV là đủ và rãnh có “hình dạng chữ nhật” mong muốn khi áp dụng các điều kiện xung (dòng điện) ngược theo sáng chế.

Ví dụ 8 (so sánh)

Rãnh có cấu trúc giống hệt đã được mạ và BMV giống hệt đã được điền đầy bằng cách dung dịch mạ có thành phần được nêu trong Ví dụ 6 trong các điều kiện mạ xung (dòng điện) ngược thông thường. Mỗi chu kỳ của chuỗi xung gồm một xung xuôi $4,4 \text{ A/dm}^2$ trong thời gian 100 miligiây, tiếp đó là một xung ngược 30 A/dm^2 trong thời gian 4 miligiây. Tỷ lệ giữa điện tích ngược và điện tích xuôi được cấp cho nền trong chu kỳ xung dòng điện nêu trên là 27%.

Vi ảnh của mặt cắt ngang thu được từ nền sau khi mạ được thể hiện trên Fig.11. Việc điền đầy BMV không đủ và rãnh có “hình dạng nhọn” không mong muốn.

Các điều kiện và các kết quả được nêu trong các ví dụ từ 1 đến 8 được tóm tắt trong bảng 1 sau:

Ví dụ số.	Các điều kiện mạ	Điều kiện mạ theo sáng chế	Hình dạng Mặt cắt ngang rãnh của rãnh
1	DC ^{*)}	Không áp dụng	nhọn
2	RPP ^{**)}	Không áp dụng	nhọn
3	DC	Không áp dụng	tròn
4	RPP	Không áp dụng	nhọn
5	RPP	Có áp dụng	hình chữ nhật
6	DC	Không áp dụng	tròn
7	RPP	Có áp dụng	hình chữ nhật
8	RPP	Không áp dụng	nhọn

^{*)} DC = mạ dùng dòng điện một chiều

^{**) RPP = mạ bằng xung ngược}

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp mạ đồng bao gồm các bước theo trình tự sau:

- (i) tạo ra nền bao gồm các vi lỗ mù và lớp bảo vệ được tạo mẫu hình có các lỗ hở để tạo rãnh và dung dịch điện phân đồng có tính axit chứa chất phụ gia san bằng, trong đó chất phụ gia san bằng này được chọn từ nhóm bao gồm polyme ureylen, axit aminocarboxylic được tạo chức với các gốc polyalkylen glycol, axit aminocarboxylic được tạo chức với các gốc polyalkylen imin, axit aminocarboxylic được tạo chức với các gốc rượu polyvinyllic, các peptit được tạo chức với các gốc polyalkylen glycol, các peptit được tạo chức với các gốc polyalkylen imin và các peptit được tạo chức với các gốc rượu polyvinyllic,
- (ii) cho nền nêu trên hoạt động như một catot, catot này tiếp xúc với ít nhất một anot và cho nền này tiếp xúc với dung dịch điện phân đồng có tính axit nêu trên, và,
- (iii) cấp cho nền này một dòng điện, có ít nhất một chu kỳ xung dòng điện gồm một xung dòng điện xuôi và một xung dòng điện ngược và trong đó tỷ lệ giữa điện tích ngược và điện tích xuôi được cấp cho nền này trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5%, trong đó:

khoảng thời gian xung dòng điện xuôi trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện nằm trong khoảng từ 10 đến 1000 miligiây,

khoảng thời gian xung dòng điện ngược trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1 miligiây, và

mật độ dòng điện của xung dòng điện ngược trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện nằm trong khoảng từ 20 đến 100 A/dm²,

và nhờ đó điền đầy đồng vào các vi lỗ mù và tạo ra các rãnh đồng có mặt cắt ngang hình chữ nhật.

2. Phương pháp mạ đồng theo điểm 1, trong đó tỷ lệ giữa điện tích ngược và điện tích xuôi được cấp cho nền này trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4%.

3. Phương pháp mạ đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tỷ lệ giữa điện tích ngược và điện tích xuôi được cấp cho nền này trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện nằm trong khoảng từ 1 đến 3%.

4. Phương pháp mạ đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ít nhất một anot là anot trơ.

5. Phương pháp mạ đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dung dịch điện phân đồng có tính axit còn chứa hệ oxy hóa-khử ion kim loại.

6. Phương pháp mạ đồng theo điểm 5, trong đó hệ oxy hóa-khử ion kim loại chứa các ion sắt (II) và sắt (III).

7. Phương pháp mạ đồng theo điểm 5 hoặc 6, trong đó nồng độ của các ion sắt (III) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 4,0 g/l.

8. Phương pháp mạ đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 7, trong đó dung dịch điện phân đồng có tính axit chứa hệ oxy hóa kim loại và trong đó ít nhất một anot là anot trơ.

9. Phương pháp mạ đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nồng độ của chất phụ gia san bằng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 200 mg/l.

10. Phương pháp mạ đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó mật độ dòng điện của xung dòng điện xuôi trong ít nhất một chu kỳ xung dòng điện nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10 A/dm².

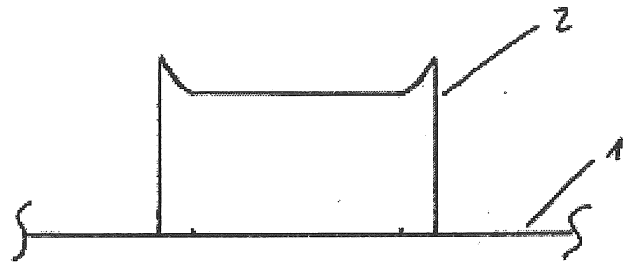
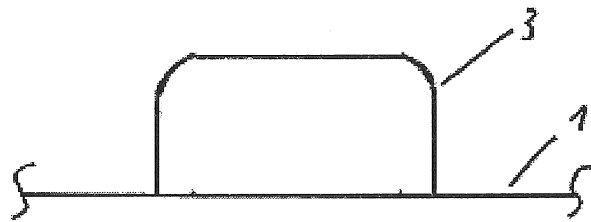
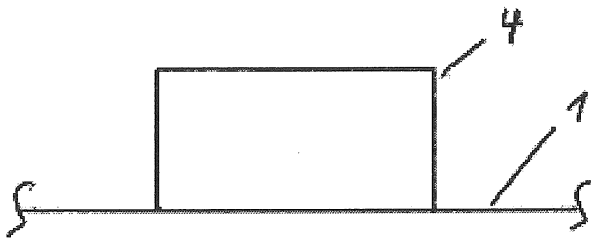
Fig. 1**Fig. 2****Fig. 3**

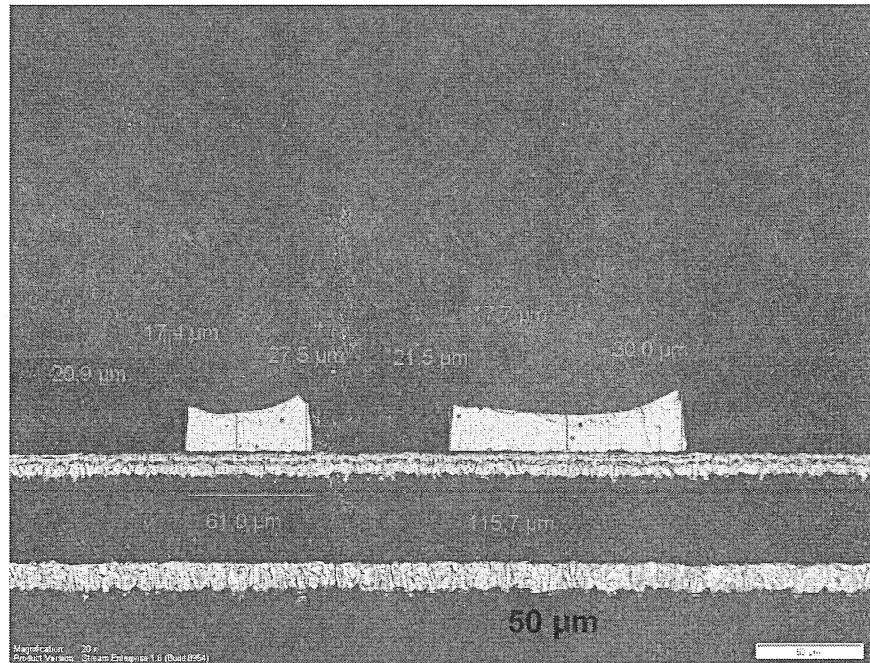
Fig. 4

Fig. 5

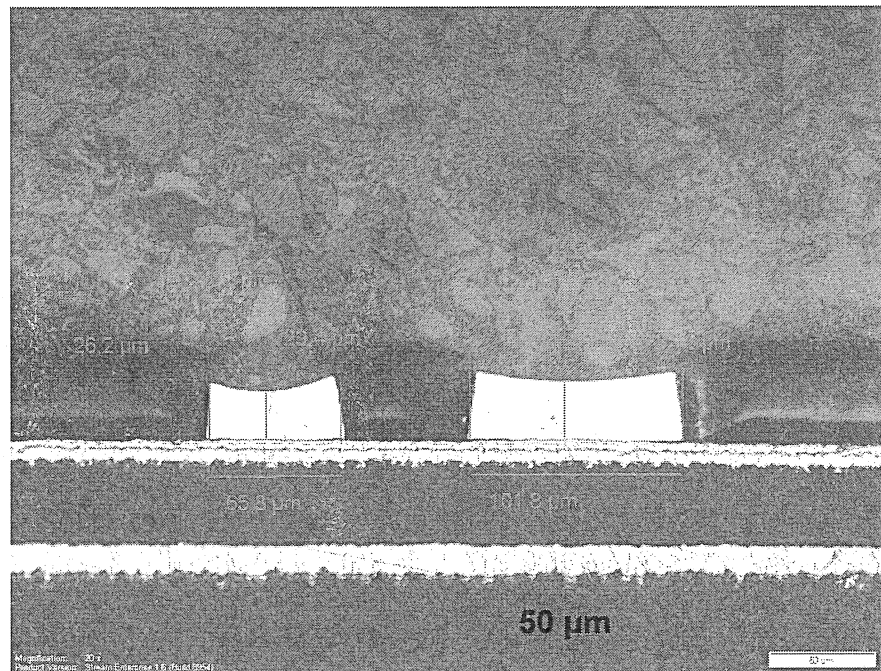


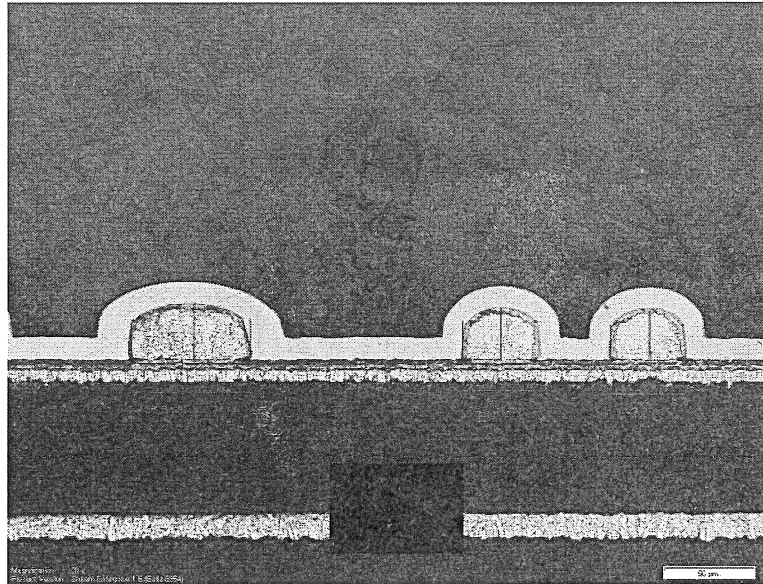
Fig. 6

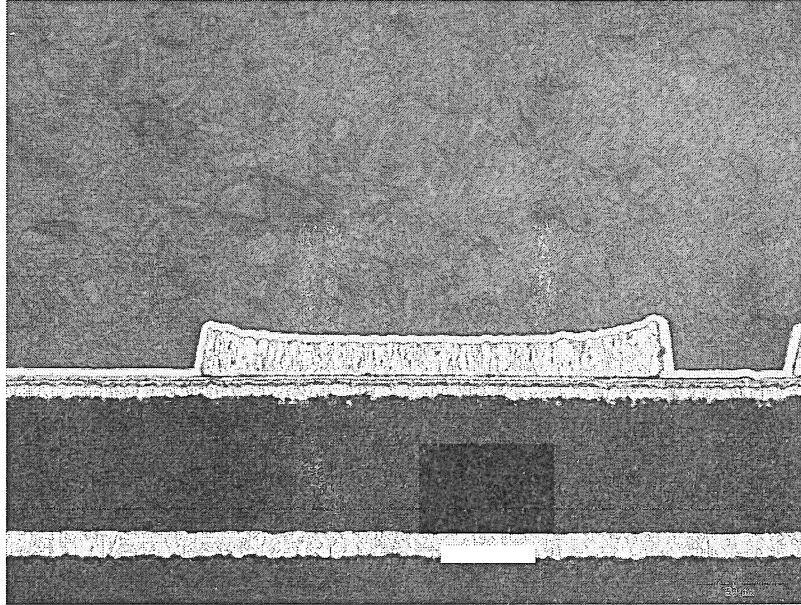
Fig. 7

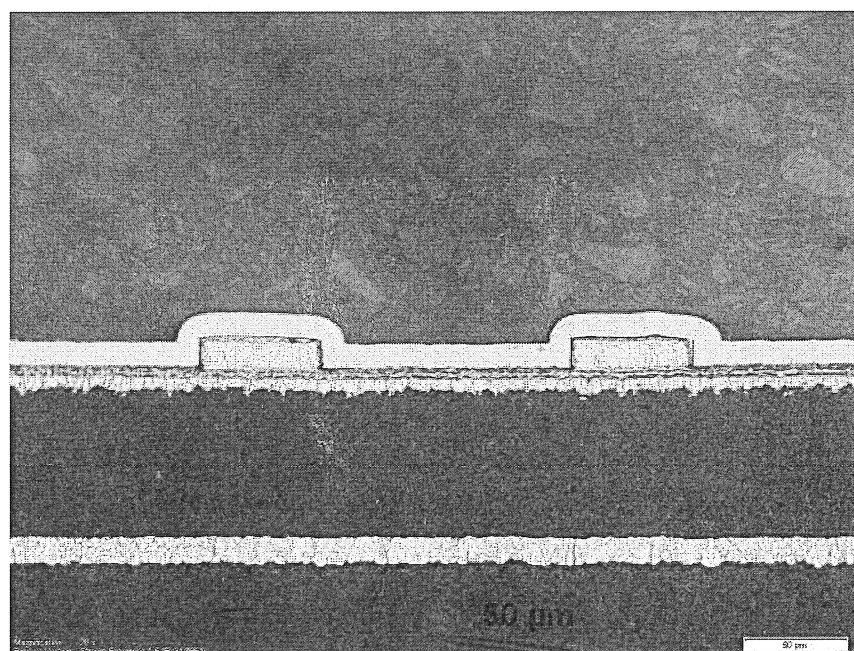
Fig. 8

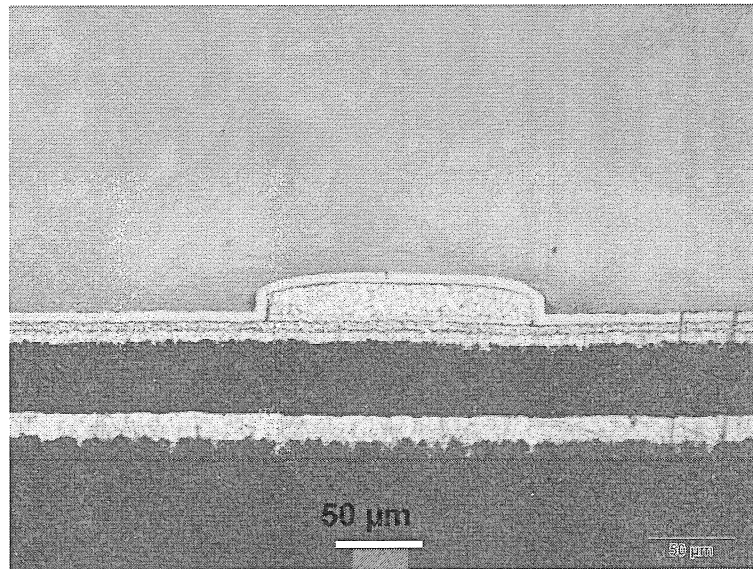
Fig. 9

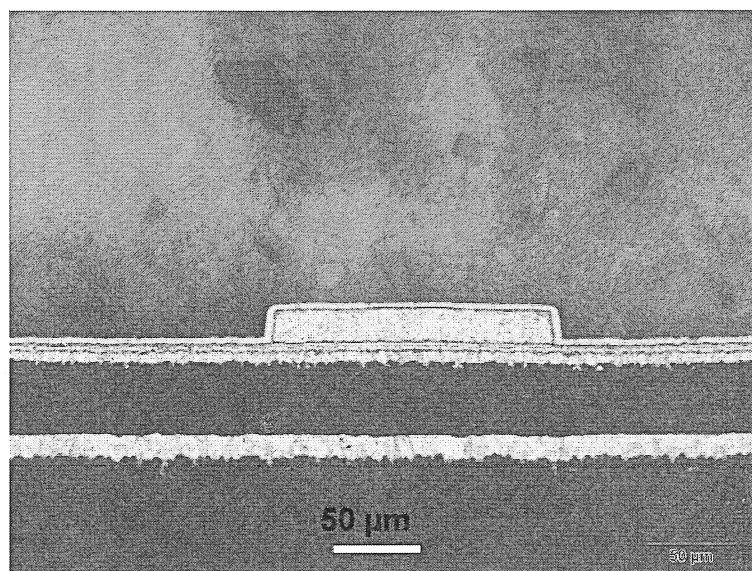
Fig. 10

Fig. 11