



(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)



1-0030978

(51)⁷ C23F 1/18; H05K 3/38; H01L 21/308

(13) B

(21) 1-2015-00879

(22) 25/06/2013

(86) PCT/JP2013/067365 25/06/2013

(87) WO 2013/187537 A1 19/12/2013

(30) 2012-216235 28/09/2012 JP

(45) 25/02/2022 407

(43) 27/07/2015 328A

(73) MEC COMPANY LTD. (JP)

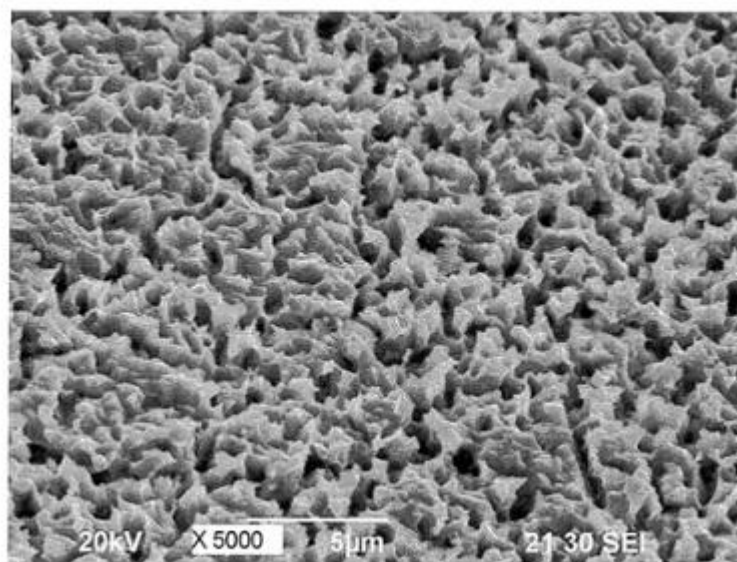
1 Higashihatsushima-cho, Amagasaki-shi, Hyogo, 660-0832 Japan

(72) KURII, Masayo (JP); TAI, Kiyoto (JP); NAKAMURA, Mami (JP); OGINO, Yuki (JP).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ WINCO (WINCO CO., LTD.)

(54) DUNG DỊCH KHẮC ĂN MÒN TẾ VI ĐỒNG VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT BẢNG MẠCH IN

(57) Sáng chế đề cập đến dung dịch khắc ăn mòn tế vi, dung dịch phụ trợ để bổ sung vào dung dịch khắc ăn mòn tế vi này và phương pháp sản xuất bảng mạch in sử dụng dung dịch khắc ăn mòn tế vi này. Dung dịch khắc ăn mòn tế vi đồng chỉ chứa dung dịch nước chứa ion đồng (II), axit hữu cơ, ion halogenua, polyme và chất hoạt động bề mặt không ion. Polyme này là polyme tan trong nước chứa mạch polyamin và/hoặc nhóm cation và có trọng lượng phân tử trung bình khối lượng lớn hơn hoặc bằng 1000. Trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế, chỉ số A/B nằm trong khoảng từ 2000 đến 9000 và chỉ số A/D nằm trong khoảng từ 500 đến 9000, trong đó nồng độ của ion halogenua là A% trọng lượng, nồng độ polyme là B% trọng lượng và nồng độ chất hoạt động bề mặt không ion là D% trọng lượng. Nhờ sử dụng dung dịch khắc ăn mòn tế vi, sự bám dính với nhựa hoặc lớp tương tự có thể được duy trì đồng đều ngay cả khi mức độ khắc ăn mòn thấp.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến dung dịch khắc ăn mòn tế vi đồng và phương pháp sản xuất bảng mạch in.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong quá trình sản xuất bảng mạch in, lớp bảo vệ mạ hoặc lớp bảo vệ khắc ăn mòn thường được tạo ra trên bề mặt lớp đồng bằng cách sử dụng nhựa nhạy sáng (lớp cản quang), và quá trình tạo mạch điện được thực hiện. Ví dụ, theo quy trình sử dụng bán chất phụ gia, lớp đồng được gọi là “lớp mầm kết tinh” được tạo ra trên tấm cách điện bằng cách mạ không dùng điện, lớp bảo vệ mạ được tạo ra trên lớp mầm kết tinh, và tiếp đó quá trình mạ tạo mạch được thực hiện bằng cách mạ đồng bằng điện để tạo ra mạch dây kim loại ở phần hở của lớp bảo vệ trên lớp mầm kết tinh.

Khi xử lý sơ bộ để tạo lớp nhựa như lớp bảo vệ trên lớp đồng, chẳng hạn lớp mầm kết tinh, bề mặt lớp đồng được tạo nhám. Việc xử lý tạo nhám này không chỉ là để hoạt hóa bề mặt lớp đồng mà còn cải thiện khả năng bám dính với lớp bảo vệ nhờ tác dụng liên kết bằng cách tạo nhám bề mặt lớp đồng.

Phương pháp tạo nhám thông thường đã biết là phương pháp tạo nhám bề mặt lớp đồng bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi chứa hợp chất polyme cụ thể như được mô tả trong Tài liệu sáng chế 1 hoặc dung dịch khắc ăn mòn tế vi chứa axit hữu cơ cụ thể như được mô tả trong Tài liệu sáng chế 2. Theo phương pháp tạo nhám nêu trên, độ bám dính giữa bề mặt lớp đồng và lớp bảo vệ có thể được cải thiện do các vết lõm sâu được tạo ra trên bề mặt lớp đồng.

Đơn sáng chế châu Âu số EP 0855454 A1 bộc lộ chế phẩm khắc ăn mòn tế vi đồng hoặc hợp kim đồng bao gồm: (a) chất oxy hóa có thể oxy hóa đồng hoặc hợp kim đồng, (b) hợp chất polyme chứa mạch polyamin hoặc nhóm cation hoặc cả hai loại này với lượng nằm trong khoảng từ 0,000001 đến 1,0% trọng lượng, và (c) nước.

Công bố đơn sáng chế Đức số DE 10 2008 045306 A1 bộc lộ dung dịch chứa nguồn ion đồng (II), axit và nước. Dung dịch này chứa azol với nitơ làm nguyên tử khác loại trong vòng, và ít nhất một hợp chất thơm được chọn từ các hợp chất phenol

và hợp chất amin thom.

Công bố đơn sáng chế Nhật Bản số JP 2006 111953 A bộc lộ chất khắc ăn mòn đồng hoặc hợp kim đồng.

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 9-41162

Tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 9-41163

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Trong những năm gần đây, việc làm giảm độ dày (giảm độ dày bằng cách sử dụng phương pháp mạ không dùng điện hoặc phương pháp tương tự) của các lớp đồng cần phủ lớp bảo vệ đã được đẩy mạnh. Ví dụ, theo quy trình sử dụng bán chất phụ gia, sau khi tạo mạch điện kim loại bằng cách mạ tạo mạch trên lớp mầm kết tinh có lớp bảo vệ, lớp mầm kết tinh trên phần không tạo mạch điện kim loại cần được loại bỏ bằng cách khắc ăn mòn. Tốt hơn nếu độ dày của lớp đồng (lớp mầm kết tinh) càng nhỏ càng tốt để dễ dàng loại bỏ lớp mầm kết tinh và ngăn chặn việc làm mỏng mạch điện trong khi loại bỏ lớp mầm kết tinh.

Cùng với việc giảm độ dày của các lớp đồng, số lớp tăng lên trong khi việc xử lý tạo nhám bề mặt lớp đồng gặp khó khăn, và do đó việc xử lý hoạt hóa bề mặt lớp đồng đã thay đổi nhanh thành việc loại bỏ gỉ sắt bằng dung dịch axit sulfuric loãng. Mặt khác, cùng với việc tạo ra kiểu nổi dây mảnh, việc xử lý hoạt hóa bằng axit sulfuric loãng có xu hướng làm giảm độ bám dính giữa bề mặt lớp đồng và lớp bảo vệ để tạo mạch dẫn đến vấn đề là năng suất bị giảm đi. Cụ thể hơn, lớp nhựa nhạy quang tạo ra trên bề mặt lớp đồng được hiện hình bằng dung dịch hiện hình như dung dịch natri carbonat trong nước sau khi phơi sáng, và lớp tạo mạch đã hiện hình được sử dụng làm lớp bảo vệ mạ hoặc lớp bảo vệ khắc ăn mòn trong bước tiếp theo, nhưng nếu độ bám dính của lớp bảo vệ này không được đảm bảo trong bước mạ hoặc bước khắc ăn mòn thì không thể thu được kiểu mạch mong muốn.

Dung dịch khắc ăn mòn tế vi được mô tả trong Tài liệu sáng chế 1 và Tài liệu sáng chế 2 cải thiện khả năng bám dính bằng cách tạo ra các vết lõm sâu trên bề mặt lớp đồng, và do đó mức độ khắc ăn mòn nhất định (ví dụ, lớn hơn hoặc bằng 1,5 μ m) là cần thiết để duy trì độ bám dính với nhựa của lớp bảo vệ hoặc lớp tương tự. Do đó, nếu dung dịch khắc ăn mòn tế vi đã mô tả trên đây được sử dụng để tạo nhám

cho màng mạ không dùng điện (lớp mầm kết tinh) có độ dày nhỏ hơn hoặc bằng 1µm chẳng hạn, khi xử lý sơ bộ để tạo ra lớp bảo vệ mạ theo quy trình sử dụng bán chất phụ gia, toàn bộ màng mạ không dùng điện này có thể bị loại bỏ trong điều kiện bình thường. Nếu mức độ khắc ăn mòn giảm đi để ngăn việc loại bỏ toàn bộ màng mạ không dùng điện thì sẽ khó đảm bảo độ bám dính đồng đều giữa màng mạ không dùng điện và lớp bảo vệ mạ do dễ dàng xảy ra sự tạo nhám không đều. Do đó, lớp bảo vệ mạ để tạo mạch có thể có khuyết tật cục bộ nên không thể thu được kiểu mạch mong muốn. Vì thế, cần phát triển dung dịch khắc ăn mòn tế vi có thể duy trì độ bám dính đồng đều với nhựa của lớp bảo vệ hoặc lớp tương tự ngay cả khi mức độ khắc ăn mòn thấp. Thuật ngữ "mức độ khắc ăn mòn" để chỉ mức độ khắc ăn mòn trung bình (mức độ hòa tan) theo chiều sâu và được tính toán từ trọng lượng và trọng lượng riêng của đồng được hòa tan bởi dung dịch khắc ăn mòn tế vi, và diện tích nhô ra phía trước của bề mặt đồng. Điều này cũng đúng với "mức độ khắc ăn mòn" dưới đây.

Sáng chế được phát minh khi xem xét các vấn đề liên quan đến các kỹ thuật thông thường như đã mô tả trên đây, và đề xuất dung dịch khắc ăn mòn tế vi có thể duy trì độ bám dính đồng đều với nhựa hoặc lớp tương tự ngay cả khi mức độ khắc ăn mòn thấp, dung dịch phụ trợ được bổ sung vào dung dịch khắc ăn mòn tế vi này, và phương pháp sản xuất bảng mạch sử dụng dung dịch khắc ăn mòn tế vi.

Dung dịch khắc ăn mòn tế vi đồng theo sáng chế bao gồm dung dịch nước chứa ion đồng (II), axit hữu cơ, ion halogenua, polyme và chất hoạt động bề mặt không ion. Polyme này là polyme tan trong nước chứa mạch polyamin và/hoặc nhóm cation và có trọng lượng phân tử trung bình khối lượng lớn hơn hoặc bằng 1000. Trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế, tốt hơn nếu khi nồng độ ion halogenua là A% trọng lượng, nồng độ polyme là B% trọng lượng và nồng độ chất hoạt động bề mặt không ion là D% trọng lượng, chỉ số A/B nằm trong khoảng từ 2000 đến 9000 và chỉ số A/D nằm trong khoảng từ 500 đến 9000.

Phương pháp sản xuất bảng mạch in theo sáng chế là phương pháp sản xuất bảng mạch in chứa lớp đồng, phương pháp này bao gồm bước xử lý tạo nhám để dung dịch khắc ăn mòn tế vi tiếp xúc với bề mặt lớp đồng để tạo nhám bề mặt này.

Dung dịch phụ trợ như được bộc lộ thêm ở đây là dung dịch phụ trợ có thể được bổ sung vào dung dịch khắc ăn mòn tế vi trong phương pháp sản xuất bảng mạch in theo sáng chế, dung dịch phụ trợ bao gồm dung dịch nước chứa axit hữu cơ, ion

halogenua, polyme và chất hoạt động bề mặt không ion. Polyme này là polyme tan trong nước chứa mạch polyamin và/hoặc nhóm cation và có trọng lượng phân tử trung bình khối lượng lớn hơn hoặc bằng 1000.

Thuật ngữ “đồng” theo sáng chế có thể bao gồm đồng, hoặc có thể bao gồm hợp kim đồng. Thuật ngữ “đồng” ở đây để chỉ đồng hoặc hợp kim đồng. Thuật ngữ “lớp đồng” theo sáng chế còn bao gồm lớp mạch dây đồng.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Theo sáng chế, độ bám dính giữa bề mặt lớp đồng và nhựa hoặc lớp tương tự có thể được duy trì đồng đều ngay cả khi mức độ khắc ăn mòn thấp.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 5000) của bề mặt lớp đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo một ví dụ.

Fig.2 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 5000) của bề mặt lớp đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo một ví dụ.

Fig.3 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 5000) của bề mặt lớp đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo một ví dụ.

Fig.4 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 5000) của bề mặt lớp đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo một ví dụ.

Fig.5 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 5000) của bề mặt lớp đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo một ví dụ.

Fig.6 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 5000) của bề mặt lớp đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo ví dụ so sánh.

Fig.7 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 5000) của bề mặt lớp đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi

theo ví dụ so sánh.

Fig.8 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 5000) của bề mặt lớp đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo ví dụ so sánh.

Fig.9 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 5000) của bề mặt lớp đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo ví dụ so sánh.

Fig.10 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 5000) của bề mặt lớp đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo ví dụ so sánh.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dung dịch khắc ăn mòn tế vi

Dung dịch khắc ăn mòn tế vi đồng theo sáng chế là dung dịch nước chứa ion đồng (II), axit hữu cơ, ion halogenua, polyme và chất hoạt động bề mặt không ion. Các thành phần có mặt trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi đồng theo sáng chế sẽ được mô tả dưới đây.

Ion đồng (II)

Ion đồng (II) tác dụng như chất oxy hóa để oxy hóa đồng. Ion đồng (II) có thể được đưa vào dung dịch khắc ăn mòn tế vi bằng cách trộn nguồn ion đồng (II). Các ví dụ về nguồn ion đồng (II) bao gồm các muối đồng của axit hữu cơ, đồng (II) clorua, đồng (II) bromua, đồng (II) hydroxit và đồng (II) oxit. Không có giới hạn cụ thể về axit hữu cơ để tạo thành muối đồng, nhưng các axit hữu cơ có pKa nhỏ hơn hoặc bằng 5 được mô tả sau đây là được ưu tiên để duy trì tốc độ khắc ăn mòn thích hợp. Các nguồn ion đồng (II) nêu trên có thể được sử dụng ở dạng kết hợp hai hoặc nhiều nguồn.

Tốt hơn nếu nồng độ ion đồng (II) nằm trong khoảng từ 0,01 đến 20% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 20% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 10% trọng lượng, để duy trì tốc độ khắc ăn mòn thích hợp.

Axit hữu cơ

Axit hữu cơ có chức năng hòa tan đồng đã được oxy hóa bằng ion đồng (II),

cũng như chức năng điều chỉnh độ pH. Tốt hơn nếu sử dụng axit hữu cơ có pKa nhỏ hơn hoặc bằng 5 theo quan điểm về độ tan của đồng đã được oxy hóa. Các ví dụ về axit hữu cơ có pKa nhỏ hơn hoặc bằng 5 bao gồm: các axit béo no như axit formic, axit axetic, axit propionic, axit butyric, axit valeric và axit caproic; các axit béo không no như axit acrylic, axit crotonic và axit isocrotonic; các axit dicarboxylic béo no như axit oxalic, axit malonic, axit succinic, axit glutaric, axit adipic và axit pimelic; các axit dicarboxylic béo không no như axit maleic; các axit carboxylic thơm như axit benzoic, axit phthalic và axit xianic; các axit carboxylic có nhóm thế, như axit oxycarboxylic như axit glycolic, axit lactic, axit malic, và axit citric, axit sulfamic, axit β -chloropropionic, axit nicotinic, axit ascorbic, axit hydroxypivalic và axit levulinic; và các dẫn xuất của chúng. Các axit hữu cơ nêu trên có thể được sử dụng kết hợp hai hoặc nhiều axit trong số chúng.

Tốt hơn nếu nồng độ của axit hữu cơ trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi nằm trong khoảng từ 0,1 đến 30% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 0,5 đến 25% trọng lượng theo quan điểm về độ tan của đồng đã được oxy hóa.

Ion halogenua

Ion halogenua có chức năng giúp hòa tan đồng để tạo ra bề mặt lớp đồng có khả năng bám dính tốt. Ion halogenua có thể được đưa vào dung dịch khắc ăn mòn tế vi bằng cách trộn nguồn ion halogenua. Các ví dụ về nguồn ion halogenua có thể là nguồn ion clorua, ion bromua và nguồn tương tự. Ví dụ cụ thể về chúng bao gồm axit clohydric, axit bromhydric, natri clorua, canxi clorua, kali clorua, amoni clorua, kali bromua, natri bromua, đồng clorua, đồng bromua, kẽm clorua, sắt clorua và thiếc bromua. Ngoài các hợp chất nêu trên, ví dụ về nguồn ion halogenua bao gồm hợp chất có thể phân ly ion halogenua trong dung dịch. Nguồn ion halogenua nêu trên có thể được sử dụng kết hợp hai hoặc nhiều nguồn trong số chúng. Cụ thể, tốt hơn nếu trộn ion clorua để tạo ra bề mặt lớp đồng có khả năng bám dính tốt đồng đều. Ví dụ, đồng (II) clorua có thể được sử dụng làm hợp chất có cả tác dụng của nguồn ion halogenua và nguồn ion đồng (II).

Tốt hơn nếu nồng độ của ion halogenua trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi nằm trong khoảng từ 0,01 đến 20% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 10% trọng lượng, còn tốt hơn nữa là từ 0,5 đến 5% trọng lượng để tạo ra bề mặt đồng có khả năng bám dính tốt.

Polyme

Polyme đề sử dụng theo sáng chế là polyme tan trong nước chứa mạch polyamin và/hoặc nhóm cation và có trọng lượng phân tử trung bình khối lượng lớn hơn hoặc bằng 1000. Polyme này được trộn vào dung dịch khắc ăn mòn tế vi cùng với ion halogenua đã mô tả trên đây để tạo ra bề mặt lớp đồng có khả năng bám dính tốt. Polyme có trọng lượng phân tử trung bình khối lượng nằm trong khoảng từ 1000 đến 5000000 là được ưu tiên theo quan điểm về độ tan trong nước. Thuật ngữ “trọng lượng phân tử trung bình khối lượng” là giá trị thu được tính theo polyetylen glycol bằng phương pháp sắc ký thẩm gel.

Ví dụ cụ thể về polyme bao gồm polyme thuộc loại muối amoni bậc bốn như polyme styren thuộc loại muối amoni bậc bốn, polyme aminoalkyl (met)acrylat thuộc loại muối amoni bậc bốn, polyme dialylamin thuộc loại muối amoni bậc bốn và copolyme dialylamin-acrylamit thuộc loại muối amoni bậc bốn, polyetylenimin, polyalkylen polyamin, polyme của muối của aminoalkyl acrylamit, và dẫn xuất xenluloza dạng cation. Ví dụ về muối nêu trên bao gồm muối của axit clohydric. Các polyme nêu trên có thể được sử dụng kết hợp hai hoặc nhiều polyme trong số chúng. Cụ thể, một hoặc nhiều polyme được chọn từ polyme thuộc loại muối amoni bậc bốn, polyetylenimin và polyalkylen polyamin là được ưu tiên, polyme thuộc loại muối amoni bậc bốn là được ưu tiên hơn để độ bám dính giữa bề mặt lớp đồng và nhựa hoặc lớp tương tự có thể được duy trì đồng đều ngay cả với mức độ khắc ăn mòn thấp, bằng cách tạo các vết lồi lõm nhỏ trên bề mặt lớp đồng. Để dùng làm polyme, các polyme có bán trên thị trường dưới dạng chất chống tĩnh điện cho nhựa và sợi, chất đông tụ polyme để xử lý nước thải, các thành phần dưỡng tóc của dầu xả v.v. có thể được sử dụng.

Tốt hơn nếu nồng độ của polyme trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi nằm trong khoảng từ 0,00001 đến 1% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 0,0001 đến 0,1% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 0,0002 đến 0,1% trọng lượng để tạo ra bề mặt lớp đồng có khả năng bám dính tốt.

Chất hoạt động bề mặt không ion

Chất hoạt động bề mặt không ion được trộn vào dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế để tạo nhám đồng đều trên bề mặt lớp đồng. Tốt hơn nếu nồng độ chất

hoạt động bề mặt không ion trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi nằm trong khoảng từ 0,00001 đến 0,1% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 0,0001 đến 0,1% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 0,0001 đến 0,01% trọng lượng để tạo nhám đồng đều trên bề mặt lớp đồng và ngăn chặn sự tạo bọt khí trong quá trình xử lý. Chất hoạt động bề mặt không ion có thể được sử dụng theo sáng chế là các chất không có mạch polyamin.

Ví dụ về chất hoạt động bề mặt không ion có thể bao gồm sản phẩm cộng polyoxyalkylen như sản phẩm cộng rượu polyhydric este polyoxyetylen, sản phẩm cộng rượu cao polyoxyetylen, sản phẩm cộng alkylphenol polyoxyetylen, polyoxyalkylen alkyl ete và sản phẩm cộng axetylen glycol polyoxyetylen. Chất hoạt động bề mặt không ion nêu trên có thể được sử dụng kết hợp hai hoặc nhiều chất trong số chúng. Cụ thể, sản phẩm cộng axetylen glycol polyoxyetylen là được ưu tiên để tạo nhám đồng đều trên bề mặt lớp đồng.

Tốt hơn nếu chỉ số cân bằng ưa nước-ưa chất béo (Hydrophile-Lipophile Balance: HLB) của chất hoạt động bề mặt không ion nằm trong khoảng từ 6 đến 10 để tạo nhám đồng đều trên bề mặt lớp đồng. Ví dụ về sản phẩm chất hoạt động bề mặt không ion có bán trên thị trường có HLB nằm trong khoảng từ 6 đến 10 bao gồm Surfynol 440 (sản phẩm cộng axetylen glycol polyoxyetylen, sản phẩm của công ty Nissin Chemical Co., Ltd., HLB = 8), Emulgen 404 (polyoxyetylen oleyl ete, sản phẩm của công ty Kao Corporation, HLB = 8,8) và Newcol 2303-Y (polyoxyalkylen alkyl ete, sản phẩm của công ty Nippon Nyukazai Co, Ltd., HLB = 9,1).

Theo sáng chế, tốt hơn nếu trộn các thành phần nêu trên sao cho nồng độ ion halogenua là A% trọng lượng, nồng độ polyme là B% trọng lượng, nồng độ ion đồng (II) là C% trọng lượng và nồng độ chất hoạt động bề mặt không ion là D% trọng lượng, chỉ số A/B nằm trong khoảng từ 2000 đến 9000 và chỉ số A/D nằm trong khoảng từ 500 đến 9000. Theo cách này, độ bám dính giữa bề mặt lớp đồng và nhựa hoặc lớp tương tự có thể được duy trì đồng đều ngay cả khi mức độ khắc ăn mòn thấp do bề mặt lớp đồng có thể được tạo nhám đồng đều ở tốc độ thích hợp. Ngoài ra, do mức độ khắc ăn mòn có thể giảm đi, tần suất thay thế dung dịch khắc ăn mòn tế vi có thể giảm đi, dẫn tới giảm chi phí sản xuất. Tốt hơn nếu chỉ số A/B nằm trong khoảng từ 2100 đến 9000, tốt hơn nữa là từ 2200 đến 9000, tốt hơn nữa là từ 2400 đến 9000 để tạo nhám đồng đều trên bề mặt lớp đồng. Nhằm mục đích tương tự, tốt hơn nếu chỉ số A/D nằm trong khoảng từ 1000 đến 9000, tốt hơn nữa là từ 1000 đến 8500.

Tốt hơn nếu chỉ số A/C nằm trong khoảng từ 0,30 đến 1,40, tốt hơn nữa là từ 0,30 đến 1,00, tốt hơn nữa là từ 0,35 đến 1,00, đặc biệt tốt hơn là từ 0,35 đến 0,95. Nếu chỉ số A/C nằm trong khoảng nêu trên, bề mặt lớp đồng có xu hướng có kiểu tạo nhám đồng đều hơn.

Các chất phụ gia khác

Dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế có thể chứa các thành phần khác với các thành phần đã mô tả trên đây. Ví dụ, muối như muối natri, muối kali hoặc muối amoni của axit hữu cơ có thể được bổ sung để làm giảm sự thay đổi độ pH trong quá trình xử lý tạo nhám, và chất tạo phức như etylendiamin, pyridin, anilin, amoniac, monoetanolamin, dietanolamin, trietanolamin, N-metyldietanolamin và hợp chất tương tự có thể được bổ sung để cải thiện tính ổn định hòa tan của đồng. Ngoài ra, các chất phụ gia khác nhau có thể được bổ sung, nếu cần. Nếu các chất phụ gia này được bổ sung, nồng độ các chất phụ gia này trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi nằm trong khoảng từ khoảng 0,0001 đến 20% trọng lượng.

Dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế có thể được điều chế dễ dàng bằng cách hòa tan các thành phần nêu trên trong nước đã trao đổi ion hoặc dung môi tương tự.

Phương pháp sản xuất bằng mạch in

Phương pháp sản xuất bằng mạch in theo sáng chế là phương pháp sản xuất bằng mạch in chứa lớp đồng. Phương pháp này bao gồm bước xử lý tạo nhám để dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế nêu trên tiếp xúc với bề mặt lớp đồng để tạo nhám bề mặt này. Nếu bằng mạch có nhiều lớp đồng được sản xuất, chỉ một trong số các lớp đồng này có thể được xử lý bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế, hoặc hai hoặc nhiều lớp đồng có thể được xử lý bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế.

Trong bước xử lý tạo nhám, không có giới hạn cụ thể về phương pháp cho dung dịch khắc ăn mòn tế vi tiếp xúc với bề mặt lớp đồng, và ví dụ về chúng bao gồm phương pháp trong đó dung dịch khắc ăn mòn tế vi được phun lên bề mặt lớp đồng cần xử lý và phương pháp trong đó lớp đồng cần xử lý được nhúng trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi. Nếu dung dịch khắc ăn mòn tế vi được phun, tốt hơn là thực hiện bước khắc ăn mòn ở nhiệt độ dung dịch khắc ăn mòn tế vi nằm trong khoảng từ 15 đến 35°C

và áp lực phun nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,3MPa trong thời gian từ 30 đến 60 giây. Nếu lớp đồng được nhúng, tốt hơn là thực hiện bước khắc ăn mòn ở nhiệt độ dung dịch khắc ăn mòn tế vi nằm trong khoảng từ 15 đến 35°C trong thời gian từ 30 đến 90 giây. Ngoài ra, nếu lớp đồng được nhúng trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi, tốt hơn nếu thổi không khí vào dung dịch khắc ăn mòn tế vi bằng cách sục khí hoặc cách tương tự để ion đồng (I) tạo ra trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi bằng cách khắc ăn mòn đồng được oxy hóa thành ion đồng (II). Nước thải của dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế sau khi sử dụng được thải bỏ dễ dàng. Việc xử lý thải bỏ này có thể được thực hiện bằng phương pháp chung đơn giản, ví dụ, bằng cách sử dụng chất trung hòa, chất đông tụ polyme hoặc chất tương tự.

Theo sáng chế, tốt hơn nếu mức độ khắc ăn mòn trong quá trình tạo nhám bề mặt lớp đồng lớn hơn hoặc bằng 0,03 μ m, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,05 μ m để cải thiện độ bám dính với nhựa hoặc lớp tương tự. Tốt hơn nếu mức độ khắc ăn mòn nhỏ hơn hoặc bằng 1,5 μ m, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 1,0 μ m, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 0,5 μ m để làm giảm mức độ khắc ăn mòn để ngăn sự loại bỏ toàn bộ lớp đồng khi sáng chế được áp dụng để xử lý sơ bộ để tạo ra lớp bảo vệ mạ trên lớp đồng mỏng.

Theo sáng chế, tốt hơn nếu rửa bề mặt lớp đồng đã tạo nhám bằng dung dịch axit trong nước để loại bỏ muối than tạo ra sau bước xử lý tạo nhám. Để làm dung dịch axit dùng để rửa, axit clohydric, dung dịch axit sulfuric trong nước, dung dịch axit nitric trong nước và axit tương tự có thể được sử dụng, nhưng axit clohydric là được ưu tiên do nó ít ảnh hưởng đến bề mặt đã tạo nhám và có tính năng loại bỏ muối than cao. Theo quan điểm về tính năng loại bỏ muối than, tốt hơn nếu nồng độ axit của dung dịch axit trong nước nằm trong khoảng từ 0,3 đến 35% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 1 đến 10% trọng lượng. Không có giới hạn cụ thể về phương pháp rửa, và ví dụ về chúng bao gồm phương pháp trong đó dung dịch axit trong nước được phun lên bề mặt lớp đồng đã tạo nhám và phương pháp trong đó lớp đồng đã tạo nhám được nhúng trong dung dịch axit trong nước. Nếu dung dịch axit trong nước được phun, tốt hơn nếu thực hiện quá trình rửa ở nhiệt độ dung dịch axit trong nước nằm trong khoảng từ 15 đến 35°C và áp lực phun nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,3 MPa trong thời gian từ 3 đến 30 giây. Nếu lớp đồng được nhúng, tốt hơn nếu thực hiện quá trình rửa ở nhiệt độ dung dịch axit trong nước nằm trong khoảng từ 15 đến 35°C trong thời gian từ 3

đến 30 giây.

Tốt hơn nếu bước xử lý tạo nhám là bước tạo nhám bề mặt lớp đồng trong khi bổ sung dung dịch phụ trợ vào dung dịch khắc ăn mòn tế vi, trong đó dung dịch phụ trợ bao gồm dung dịch nước chứa axit hữu cơ, ion halogenua, polyme và chất hoạt động bề mặt không ion. Do đó, nồng độ của các thành phần trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi trong quá trình xử lý có thể được duy trì thích hợp. Lượng dung dịch phụ trợ và thời gian bổ sung dung dịch phụ trợ có thể được điều chỉnh thích hợp theo khoảng điều chỉnh nồng độ của mỗi thành phần hoặc thông số tương tự. Các thành phần trong dung dịch phụ trợ là giống với các thành phần có mặt trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế đã mô tả trên đây.

Nồng độ của các thành phần trong dung dịch phụ trợ được điều chỉnh thích hợp theo nồng độ ban đầu của dung dịch khắc ăn mòn tế vi cần sử dụng để xử lý, hoặc thông số tương tự, và ví dụ, nếu nồng độ của axit hữu cơ nằm trong khoảng từ 0,5 đến 30% trọng lượng, nồng độ của ion halogenua nằm trong khoảng từ 0,01 đến 20% trọng lượng, nồng độ của polyme nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 1% trọng lượng và nồng độ của chất hoạt động bề mặt không ion nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 1% trọng lượng, nồng độ của các thành phần trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi trong quá trình xử lý có thể được duy trì dễ dàng.

Dung dịch phụ trợ có thể được điều chế dễ dàng bằng cách hòa tan các thành phần nêu trên trong nước đã trao đổi ion hoặc dung môi tương tự.

Sau khi xử lý bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế, có thể xử lý bằng dung dịch nước azol hoặc dung dịch rượu như được mô tả trong Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số US 3645772 để cải thiện thêm khả năng bám dính với nhựa. Ngoài ra, sau khi xử lý bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế, có thể thực hiện bước xử lý oxy hóa được gọi là xử lý oxit nâu hoặc xử lý oxit đen.

Dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế có thể được sử dụng rộng rãi để tạo nhám bề mặt lớp đồng v.v.. Cụ thể, các vết lõm được tạo ra đồng đều trên bề mặt lớp đồng được xử lý, dẫn tới độ bám dính mỹ mãn với nhựa của tấm sợi tấm sẵn nhựa (prepreg), lớp bảo vệ mạ, lớp bảo vệ khắc ăn mòn, lớp bảo vệ hàn vảy, lớp bảo vệ mạ điện và lớp tương tự. Dung dịch khắc ăn mòn tế vi cũng tạo ra bề mặt có khả năng hàn rất tốt, và do đó là đặc biệt hữu ích để sản xuất các bảng mạch khác nhau bao gồm bảng mạch in để đóng gói kiểu mảng chân cắm dạng lưới (pin grid array: PGA) và

bảng mạch in để đóng gói kiểu mảng bi hàn dạng lưới (ball grid array: BGA). Dung dịch này cũng hữu ích để xử lý bề mặt của khung chì. Cụ thể, đối với các lớp đồng có độ dày của nó giảm đi, ví dụ, lớp đồng có độ dày nhỏ hơn hoặc bằng $5\mu\text{m}$, cụ thể là lớp đồng có độ dày nhỏ hơn hoặc bằng $1\mu\text{m}$, như màng phún xạ, màng kết tủa đồng pha hơi và màng mạ đồng, khó thực hiện việc xử lý tạo nhám đồng đều bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi thông thường, và do đó đạt được hiệu quả của sáng chế. Độ dày của lớp đồng trong bảng mạch thường lớn hơn hoặc bằng $0,3\mu\text{m}$.

Cụ thể, dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế được sử dụng thích hợp để tạo nhám bề mặt của lớp màng kết tinh trong quá trình sản xuất bảng mạch bằng quy trình sử dụng bán chất phụ gia. Tức là theo sáng chế, bề mặt lớp đồng (lớp màng kết tinh) được tạo nhám đồng đều ngay cả khi mức độ khắc ăn mòn thấp, và do đó ngay cả khi độ dày của lớp màng kết tinh thấp ở mức nhỏ hơn hoặc bằng $1\mu\text{m}$ chẳng hạn, độ bám dính với lớp bảo vệ có thể được tăng lên bằng cách tạo nhám bề mặt mà không gây ra việc loại bỏ toàn bộ lớp màng kết tinh. Theo quy trình sử dụng bán chất phụ gia, bề mặt lớp đồng (lớp màng kết tinh) được tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế, sau đó tạo lớp bảo vệ trên lớp đồng. Sau đó, mạch dây kim loại (thường là mạch dây đồng) được tạo ra ở phần hở của lớp bảo vệ trên lớp đồng bằng cách mạ điện, và lớp bảo vệ bị loại bỏ (bóc tách), sau đó loại bỏ lớp đồng trên phần không tạo ra mạch điện kim loại bằng cách khắc ăn mòn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ thực hiện sáng chế được mô tả cùng với ví dụ so sánh. Sáng chế không được hiểu là chỉ giới hạn ở các ví dụ dưới đây.

Xử lý bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi

Để làm bảng thử nghiệm, nên có màng mạ đồng không dùng điện có độ dày $1,0\mu\text{m}$ được tạo ra. Màng mạ đồng không dùng điện của bảng thử nghiệm được phun mỗi dung dịch khắc ăn mòn tế vi (25°C) được thể hiện trong các Bảng từ 1-1 đến 1-6 ở áp lực phun $0,1\text{MPa}$, và quá trình khắc ăn mòn được thực hiện với thời gian khắc ăn mòn được điều chỉnh để có mức độ khắc ăn mòn đồng là $0,1\mu\text{m}$. Tiếp đó, bảng thử nghiệm được rửa bằng nước, và bề mặt đã xử lý khắc ăn mòn được nhúng trong axit clohydric ở nhiệt độ 25°C (nồng độ hydro clorua: 3,5% trọng lượng) trong 15 giây, và

sau đó rửa bằng nước và sấy. Lượng còn lại của các thành phần để trộn của mỗi dung dịch khắc ăn mòn tế vi được thể hiện trong các Bảng từ 1-1 đến 1-6 là nước đã trao đổi ion.

Đánh giá mức độ tạo nhám đồng đều bằng cách quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét

Các bề mặt của màng mạ đồng không dùng điện của các tấm được xử lý bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo các Ví dụ 1, 2, 6, 9 và 10 và các Ví dụ so sánh 2, từ 3 đến 5 và 7 của các bảng thử nghiệm được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (scanning electron microscope: SEM) (Model: JSM-7000F, sản phẩm của JEOL Ltd.). Fig.1 (Ví dụ 1), Fig.2 (Ví dụ 2), Fig.3 (Ví dụ 6), Fig.4 (Ví dụ 9), Fig.5 (Ví dụ 10), Fig.6 (Ví dụ so sánh 2), Fig.7 (Ví dụ so sánh 3), Fig.8 (Ví dụ so sánh 4), Fig.9 (Ví dụ so sánh 5) và Fig.10 (Ví dụ so sánh 7) thể hiện các ảnh chụp bằng SEM (góc chụp: 45°, độ phóng đại: 5000) được chụp ở thời điểm quan sát bằng SEM. Khi so sánh các hình vẽ từ Fig.1 đến Fig.5 (các ví dụ) và từ Fig.6 đến Fig.10 (các ví dụ so sánh), rõ ràng là nếu chỉ số A/B nằm trong khoảng từ 2000 đến 9000 và chỉ số A/D nằm trong khoảng từ 500 đến 9000, bề mặt lớp đồng có thể được tạo nhám đều ngay cả khi mức độ khắc ăn mòn thấp. Nếu tạo nhám không đều thì sự bám dính cũng thường không đều, dẫn đến độ bám dính kém.

Thử nghiệm bóc băng dính

Màng khô (mã sản phẩm: RY-3325, độ dày: 25 μ m) sản phẩm của công ty Hitachi Chemical Company, Ltd. được dán lên bề mặt của màng mạ đồng không dùng điện của bảng thử nghiệm đã được xử lý như mô tả trên đây, và tấm nhiều lớp này được phơi sáng trong điều kiện phơi sáng có năng lượng bức xạ 80 mJ/cm² bằng cách sử dụng mặt nạ chắn sáng có kích thước hàng/khoảng cách hàng 0,3mm/0,7mm để làm lớp tạo kiểu phơi sáng. Tiếp đó, dung dịch natri carbonat 1% trọng lượng trong nước (25°C) được phun (áp lực phun: 0,08 MPa, thời gian phun: 30 giây) để làm hiện hình. Tiếp đó, băng dính xenlophan (tên thương mại: Sellotape, mã sản phẩm: CT405AP-18, sản phẩm của công ty Nichiban Co., Ltd.) được dán chắc trên lớp bảo vệ đã hiện hình bằng cách dùng ngón tay ấn băng dính này, sau đó bóc băng dính xenlophan và kiểm tra sự bóc tách/ không bóc tách lớp bảo vệ. Kết quả được thể hiện trong các Bảng từ 1-1 đến 1-6.

Tỷ lệ điểm còn lại

Màng khô (SUNFORT SPG-102, độ dày: 10 μ m) sản phẩm của Asahi Kasei Corporation được dán với bề mặt của màng mạ đồng không dùng điện của bảng thử nghiệm được xử lý như mô tả trên đây, và tấm nhiều lớp này được phơi sáng trong điều kiện phơi sáng có năng lượng bức xạ là 150 mJ/cm² bằng cách sử dụng mặt nạ quang có kích thước điểm/khoảng cách là 20 μ m ϕ /40 μ m (số điểm: 255) để làm lớp tạo kiểu phơi sáng. Tiếp đó, dung dịch natri carbonat 1% trọng lượng trong nước (25°C) được phun (áp lực phun: 0,05MPa, thời gian phun: 60 giây) để làm hiện hình. Tiếp đó, đếm số điểm còn lại sau khi hiện hình, và tỷ lệ điểm còn lại được tính toán theo công thức sau. Kết quả được thể hiện trong các Bảng từ 1-1 đến 1-6. Ở đây, có thể cho rằng nếu tỷ lệ điểm còn lại là cao, độ bám dính giữa bề mặt đồng và lớp bảo vệ được duy trì đồng đều.

$$\text{Tỷ lệ điểm còn lại (\%)} = \text{số điểm còn lại} / 255 \text{ điểm} \times 100$$

Bảng 1-1

	Các thành phần để trộn		Ion halogenua (A)		Polyme (B)	Chất hoạt động bề mặt không ion (D)	Tỷ lệ nồng độ		Thử nghiệm bóc bằng đinh	Tỷ lệ điểm còn lại (%)
	Các thành phần	Nồng độ (% trọng lượng)	Loại	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	A/B	A/D		
Ví dụ so sánh 1	Natri clorua	1,30	Ion clorua	0,79	0,00080	0,0010	986	789	Có sự bóc tách	32
	Natri format	6,00								
	Axit formic	5,00								
	H.C. Polyme 2L ^{*1}	0,0040								
	Đồng (II) oxit	1,30								
	Surfynol 440 ^{*2}	0,0010								
Ví dụ so sánh 2	Natri clorua	1,60	Ion clorua	0,97	0,00050	0,0010	1942	971	Có sự bóc tách	63
	Natri format	6,00								
	Axit formic	5,00								
	H.C. Polyme 2L ^{*1}	0,0025								
	Đồng (II) oxit	1,50								
	Surfynol 440 ^{*2}	0,0010								
Ví dụ 1	Natri clorua	2,00	Ion clorua	1,21	0,00050	0,0010	2427	1214	Không bị bóc tách	91
	Natri format	6,00								
	Axit formic	5,00								
	H.C. Polyme 2L ^{*1}	0,0025								
	Đồng (II) oxit	1,80								
	Surfynol 440 ^{*2}	0,0010								
Ví dụ 2	Natri clorua	3,00	Ion clorua	1,82	0,00050	0,0010	3641	1821	Không bị bóc tách	95
	Natri format	6,00								
	Axit formic	5,00								
	H.C. Polyme 2L ^{*1}	0,0025								
	Đồng (II) oxit	2,80								

	Surfynol 440 *2	0,0010							
Ví dụ 3	Natri clorua	1,60	Ion clorua	0,97	0,00040	0,0015	2427	647	Không bị bóc tách
	Natri format	6,00							
	Axit formic	5,00							
	H.C. Polyme 2L *1	0,0020							
	Đồng (II) oxit	1,30							
	Surfynol 440 *2	0,0015							

*1: sản phẩm của công ty Osaka Organic Chemical Industry Ltd., dung dịch polyme thuộc loại muối amoni bậc bốn 20% trọng lượng trong nước, trọng lượng phân tử trung bình khối lượng của polyme là 200000

*2: sản phẩm của công ty Nissin Chemical Industry Co., Ltd., chất hoạt động bề mặt không ion (sản phẩm công axetylen glycol polyoxyetylen, HLB = 8, 100% trọng lượng hoạt chất)

Bảng 1-2

	Các thành phần để trộn		Ion halogenua (A)		Polyme (B)	Chất hoạt động bề mặt không ion (D)	Tỷ lệ nồng độ		Thử nghiệm bóc bằng dính	Tỷ lệ điểm còn lại (%)
	Các thành phần	Nồng độ (% trọng lượng)	Loại	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	A/B	A/D		
Ví dụ 4	Natri clorua	3,30	Ion clorua	2,00	0,00040	0,0010	5006	2003	Không bị bóc tách	92
	Natri format	6,00								
	Axit formic	5,00								
	H.C. Polyme 2L *1	0,0020								
	Đồng (II) oxit	2,80								
	Surfynol 440 *2	0,0010								
Ví dụ 5	Natri clorua	4,00	Ion clorua	2,43	0,00030	0,0010	8091	2427	Không bị bóc tách	91
	Natri format	5,00								
	Axit formic	9,00								

Bảng 1-3

	Các thành phần để trộn		Ion halogenua (A)		Polyme (B)	Chất hoạt động bề mặt không ion (D)	Tỷ lệ nồng độ		Thử nghiệm bóc băng dính	Tỷ lệ điểm còn lại (%)
	Các thành phần	Nồng độ (% trọng lượng)	Loại	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	A/B	A/D		
Ví dụ so sánh 3	Natri clorua	3,50	Ion clorua	2,12	0,00020	0,0010	10620	2124	Có sự bóc tách	48
	Natri format	6,00								
	Axit formic	5,00								
	H.C. Polyme 2L ^{*1}	0,0010								
	Đồng (II) oxit	3,00								
	Surfynol 440 ^{*2}	0,0010								
Ví dụ so sánh 4	Natri clorua	3,10	Ion clorua	1,88	0,00050	0,0002	3762	9406	Không bị bóc tách	65
	Natri format	6,00								
	Axit formic	5,00								
	H.C. Polyme 2L ^{*1}	0,0025								
	Đồng (II) oxit	1,80								
	Surfynol 440 ^{*2}	0,0002								
Ví dụ 9	Natri clorua	2,90	Ion clorua	1,76	0,00050	0,0002	3520	8799	Không bị bóc tách	89
	Natri format	6,00								
	Axit formic	5,00								
	H.C. Polyme 2L ^{*1}	0,0025								
	Đồng (II) oxit	1,80								
	Surfynol 440 ^{*2}	0,0002								
Ví dụ so sánh 5	Natri clorua	3,00	Ion clorua	1,82	0,00050	0,0045	3641	405	Không bị bóc tách	62
	Natri format	6,00								
	Axit formic	5,00								
	H.C. Polyme 2L ^{*1}	0,0025								
	Đồng (II) oxit	1,80								

	Surfynol 440 ^{*2}	0,0045							
Ví dụ 10	Natri clorua	3,00	Ion clorua	1,82	0,00050	0,0030	3641	607	Không bị bóc tách
	Natri format	6,00							
	Axit formic	5,00							
	H.C. Polyme 2L ^{*1}	0,0025							
	Đồng (II) oxit	1,80							
	Surfynol 440 ^{*2}	0,0030							

*1: sản phẩm của công ty Osaka Organic Chemical Industry Ltd., dung dịch polyme thuộc loại muối amoni bậc bốn 20% trọng lượng trong nước, trọng lượng phân tử trung bình khối lượng của polyme là 200000

*2: sản phẩm của công tyNissin Chemical Industry Co., Ltd., chất hoạt động bề mặt không ion (sản phẩm cộng axetylen glycol polyoxyetylen , HLB = 8, 100% trọng lượng hoạt chất)

Bảng 1-4

	Các thành phần để trộn		Ion halogenua (A)		Polyme (B)	Chất hoạt động bề mặt không ion (D)	Tỷ lệ nồng độ		Thử nghiệm bóc băng dính	Tỷ lệ điểm còn lại (%)
	Các thành phần	Nồng độ (% trọng lượng)	Loại	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	A/B	A/D		
Ví dụ 11	Natri clorua	3,00	Ion clorua	1,82	0,00050	0,0010	3641	1821	Không bị bóc tách	95
	Natri format	6,00								
	Axit formic	5,00								
	H.C. Polyme 2L ^{*1}	0,0025								
	Đồng (II) oxit	2,10								
	Surfynol 440 ^{*2}	0,0010								
Ví dụ 12	Natri clorua	3,00	Ion clorua	1,82	0,00050	0,0010	3641	1821	Không bị bóc tách	92
	Axit formic	5,00								
	H.C. Polyme 2L ^{*1}	0,0025								

Ví dụ 13	Đồng (II) oxit	2,80	Ion clorua	1,82	0,00050	0,0010	3641	1821	Không bị bóc tách	94
	Surfynol 440 ^{*2}	0,0010								
	Natri clorua	3,00								
	Natri axetat	6,00								
	Axit axetic	5,00								
	H.C. Polyme 2L ^{*1}	0,0025								
	Đồng (II) oxit	2,80								
	Surfynol 440 ^{*2}	0,0010								

Ví dụ 14	Natri bromua	2,50	Ion bromua	1,94	0,00050	0,0010	3880	1940	Không bị bóc tách	90
	Natri format	6,00								
	Axit formic	5,00								
	H.C. Polyme 2L *1	0,0025								
	Đồng (II) oxit	2,80								
	Surfynol 440 *2	0,0010								

*1: sản phẩm của công tyOsaka Organic Chemical Industry Ltd., dung dịch polyme thuộc loại muối amoni bậc bốn 20% trọng lượng trong nước, trọng lượng phân tử trung bình khối lượng của polyme là 200000

*2: sản phẩm của Nissin Chemical Industry Co., Ltd., chất hoạt động bề mặt không ion (sản phẩm cộng axetylen glycol polyoxyetylen, HLB = 8, 100% trọng lượng hoạt chất)

Bảng 1-5

	Các thành phần để trộn		Ion halogenua (A)		Polyme (B)	Chất hoạt động bề mặt không ion (D)	Tỷ lệ nồng độ		Thử nghiệm bóc băng dính	Tỷ lệ điểm còn lại (%)
	Các thành phần	Nồng độ (% trọng lượng)	Loại	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	A/B	A/D	Không bị	63
Ví dụ so	Natri clorua	3,00	Ion	1,82	0,00050	Không trộn	3641	-		

sánh 6	Natri format	6,00	clorua	1,76	0,00045	0,0010	3911	1760	bóc tách	90
	Axit formic	5,00								
	H.C. Polyme 2L ^{*1}	0,0025								
	Đồng (II) oxit	2,80								
Ví dụ 15	Natri clorua	2,90	Ion clorua	1,76	0,00045	0,0010	3911	1760	Không bị bóc tách	90
	Natri format	6,00								
	Axit formic	5,00								
	Epomin P-1000 ^{*3}	0,0015								
	Đồng (II) oxit	2,80								
Ví dụ 16	Surfynol 440 ^{*2}	0,0010	Ion clorua	1,76	0,00044	0,0010	4000	1760	Không bị bóc tách	95
	Natri clorua	2,90								
	Natri format	6,00								
	Axit formic	5,00								
	H.C. Polyme 2L ^{*1}	0,0022								
	Đồng (II) oxit	2,80								
Ví dụ 17	Surfynol 440 ^{*2}	0,0010	Ion clorua	1,76	0,00044	0,0010	4000	1760	Không bị bóc tách	90
	Natri clorua	2,90								
	Natri format	6,00								
	Axit formic	5,00								
	H.C. Polyme 2L ^{*1}	0,0022								
	Đồng (II) oxit	2,80								
	Newcol 2303-Y ^{*4}	0,0010								
Ví dụ 18	Natri clorua	4,00	Ion clorua	2,43	0,00044	0,0005	5517	4855	Không bị bóc tách	94
	Natri format	5,00								
	Axit formic	9,00								
	H.C. Polyme 2L ^{*1}	0,0022								
	Đồng (II) oxit	2,80								
	Surfynol 440 ^{*2}	0,0005								

Ví dụ 17	Natri clorua	2,90	Ion clorua	1,76	0,00044	0,0010	4000	1760	Không bị bóc tách	90
	Natri format	6,00								
	Axit formic	5,00								
	H.C. Polyme 2L ^{*1}	0,0022								
Ví dụ 18	Đồng (II) oxit	2,80	Ion clorua	2,43	0,00044	0,0005	5517	4855	Không bị bóc tách	94
	Newcol 2303-Y ^{*4}	0,0010								
	Natri clorua	4,00								
	Natri format	5,00								
	Axit formic	9,00								
	H.C. Polyme 2L ^{*1}	0,0022								
	Đồng (II) oxit	2,80								
	Surfynol 440 ^{*2}	0,0005								

- *1: sản phẩm của công ty Osaka Organic Chemical Industry Ltd., dung dịch polyme thuộc loại muối amoni bậc bốn 20% trọng lượng trong nước, trọng lượng phân tử trung bình khối lượng của polyme là 200000
- *2: sản phẩm của công ty Nissin Chemical Industry Co., Ltd., chất hoạt động bề mặt không ion (sản phẩm cộng axetylen glycol polyoxyetylen, HLB = 8, 100% trọng lượng hoạt chất)
- *3: sản phẩm của công ty Nippon Shokubai Co., Ltd., dung dịch polyetylenimin 30% trọng lượng trong nước, trọng lượng phân tử trung bình khối lượng của polyme là 70000
- *4: sản phẩm của công ty Nippon Nyukazai Co., Ltd., chất hoạt động bề mặt không ion (polyoxyalkylen alkyl ete, HLB = 9,1, 100% trọng lượng hoạt chất)

Bảng 1-6

	Các thành phần để trộn		Ion halogenua (A)		Polyme (B)	Chất hoạt động bề mặt không ion (D)	Tỷ lệ nồng độ		Thử nghiệm bóc bằng dính	Tỷ lệ điểm còn lại (%)
	Các thành phần	Nồng độ (% trọng lượng)	Loại	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	A/B	A/D		
Ví dụ so sánh 7	Amoni clorua	4,00	Ion clorua	2,65	0,00015	Không trộn	17695	-	Có sự bóc tách	35
	Axit axetic	7,00								
	Epomin P-1000*3	0,0005								
	Đồng (II) axetat monohydrat	5,50								
Ví dụ so sánh 8	Amoni clorua	8,00	Ion clorua	5,31	0,00015	Không trộn	35389	-	Có sự bóc tách	33
	Axit formic	2,00								
	Epomin P-1000*3	0,0005								
	Đồng (II) format tetrahydrat	7,00								
Ví dụ so	Natri clorua	4,00	Ion	2,43	0,00015	Không trộn	16182	-	Có sự bóc	38

sánh 9	Axit acrylic	20,00	clorua						tách	
	Epomin P-1000*3	0,0005								
	Đồng (II) axetat monohydrat	5,50								
	Etylen diamin	1,00								
Ví dụ so sánh 10	Axit axetic	5,00	Ion clorua	0,00015	Không trộn	11105	-	-	Có sự bóc tách	33
	Epomin P-1000*3	0,0005								
	Đồng (II) clorua dihydrat	4,00								
Ví dụ so sánh 11	Axit glycolic	10,00	Ion bromua	0,00015	Không trộn	9542	-	-	Có sự bóc tách	48
	Epomin P-1000*3	0,0005								
	Đồng (II) bromua	2,00								
Ví dụ so sánh 12	Axit glycolic	6,00	Ion bromua	0,00010	Không trộn	14605	-	-	Có sự bóc tách	30
	Epomin P-1000*3	0,0001								
	Đồng (II) bromua	2,00								

*3: sản phẩm của công ty Nippon Shokubai Co., Ltd., dung dịch polyetylenimin 30% trọng lượng trong nước, trọng lượng phân tử trung bình khối lượng của polyme là 70000

*5: sản phẩm của công ty Nippon Shokubai Co., Ltd., dung dịch polyetylenimin 98% trọng lượng trong nước, trọng lượng phân tử trung bình khối lượng của polyme là 10000

Như được thể hiện trong các Bảng từ 1-1 đến 1-6, các ví dụ theo sáng chế đều được đánh giá là “không bị bóc tách” trong thử nghiệm bóc băng dính ngay cả khi mức độ khắc ăn mòn thấp bằng $0,1\mu\text{m}$. Đối với tỷ lệ điểm còn lại, các ví dụ theo sáng chế đều có giá trị lớn hơn hoặc bằng 85%. Mặt khác, các ví dụ so sánh có kết quả kém hơn so với các ví dụ theo sáng chế về ít nhất một mục đánh giá. Đối với tỷ lệ điểm còn lại, các ví dụ so sánh đều có giá trị nhỏ hơn hoặc bằng 65%. Các kết quả này cho thấy rằng theo sáng chế, độ bám dính giữa đồng và lớp bảo vệ có thể được duy trì đồng đều ngay cả khi mức độ khắc ăn mòn thấp do bề mặt lớp đồng có thể được tạo nhám đều.

Khi các ví dụ thực hiện sáng chế và ví dụ so sánh được kiểm tra chi tiết hơn, rõ ràng là nhờ sử dụng dung dịch khắc ăn mòn tế vi có chỉ số A/B nằm trong khoảng định trước, kiểu tạo nhám đều có thể được tạo ra trên toàn bộ bề mặt lớp đồng khi so sánh Ví dụ 1 (Fig.1), Ví dụ 2 (Fig.2) và Ví dụ 6 (Fig.3) với Ví dụ so sánh 2 (Fig.6) và Ví dụ so sánh 3 (Fig.7). Khi so sánh Ví dụ 9 (Fig.4) và Ví dụ 10 (Fig.5) với Ví dụ so sánh 4 (Fig.8) và Ví dụ so sánh 5 (Fig.9), rõ ràng là không chỉ có chỉ số A/B mà cả chỉ số A/D cần nằm trong khoảng định trước.

Từ các kết quả này, theo sáng chế, bằng cách bảo đảm tỷ lệ nồng độ của ba thành phần trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi, tức là ion halogenua (A), polyme (B) và chất hoạt động bề mặt không ion (D) nằm trong khoảng định trước, kiểu tạo nhám đều được cho là sẽ được tạo ra trên bề mặt của lớp đồng, và do đó độ bám dính giữa bề mặt lớp đồng và nhựa hoặc lớp tương tự có thể được duy trì đồng đều ngay cả khi mức độ khắc ăn mòn thấp.

Khi so sánh tỷ lệ điểm còn lại trong các Ví dụ 15 và 16, rõ ràng là mức độ tạo nhám đều được cải thiện nhờ sử dụng polyme thuộc loại muối amoni bậc bốn làm polyme của dung dịch khắc ăn mòn tế vi. Khi so sánh tỷ lệ điểm còn lại trong các Ví dụ 16 và 17, rõ ràng là mức độ tạo nhám đều được cải thiện nhờ sử dụng sản phẩm cộng axetylen glycol polyoxyetylen làm chất hoạt động bề mặt không ion trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Dung dịch khắc ăn mòn tế vi đồng chỉ chứa dung dịch nước chứa ion đồng (II); axit hữu cơ; ion halogenua; polyme; và chất hoạt động bề mặt không ion, trong đó polyme này là polyme tan trong nước chứa mạch polyamin và/hoặc nhóm cation và có trọng lượng phân tử trung bình khối lượng lớn hơn hoặc bằng 1000, và nếu nồng độ của ion halogenua là A% trọng lượng, nồng độ polyme là B% trọng lượng và nồng độ chất hoạt động bề mặt không ion là D% trọng lượng, chỉ số A/B nằm trong khoảng từ 2000 đến 9000 và chỉ số A/D nằm trong khoảng từ 500 đến 9000.
2. Dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo điểm 1, trong đó nồng độ ion halogenua nằm trong khoảng từ 0,01 đến 20% trọng lượng.
3. Dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo điểm 1 hoặc 2, trong đó polyme là ít nhất một polyme được chọn từ polyme thuộc loại muối amoni bậc bốn, polyetylenimin và polyalkylen polyamin.
4. Dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó chất hoạt động bề mặt không ion là sản phẩm cộng polyoxyalkylen.
5. Phương pháp sản xuất bảng mạch in chứa lớp đồng, phương pháp này bao gồm bước xử lý tạo nhám để dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 tiếp xúc với bề mặt lớp đồng để tạo nhám bề mặt này.
6. Phương pháp sản xuất bảng mạch in theo điểm 5, trong đó trước khi tiếp xúc với dung dịch khắc ăn mòn tế vi, lớp đồng có độ dày nhỏ hơn hoặc bằng $1\mu\text{m}$.
7. Phương pháp sản xuất bảng mạch in theo điểm 5 hoặc 6, trong đó mức độ khắc ăn mòn trung bình theo chiều sâu ở thời điểm tạo nhám bề mặt lớp đồng là nhỏ hơn hoặc bằng $0,5\mu\text{m}$.

8. Phương pháp sản xuất bảng mạch in theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 7, trong đó bề mặt đã tạo nhám của lớp đồng được rửa bằng dung dịch axit trong nước sau bước xử lý tạo nhám.

9. Phương pháp sản xuất bảng mạch in theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 8, trong đó:

bước xử lý tạo nhám là bước tạo nhám bề mặt lớp đồng trong khi bổ sung dung dịch phụ trợ vào dung dịch khắc ăn mòn tế vi, dung dịch phụ trợ bao gồm dung dịch nước chứa axit hữu cơ; ion halogenua; polyme; và chất hoạt động bề mặt không ion, và

polyme có mặt trong dung dịch phụ trợ là polyme tan trong nước chứa mạch polyamin và/hoặc nhóm cation và có trọng lượng phân tử trung bình khối lượng lớn hơn hoặc bằng 1000.

Fig. 1

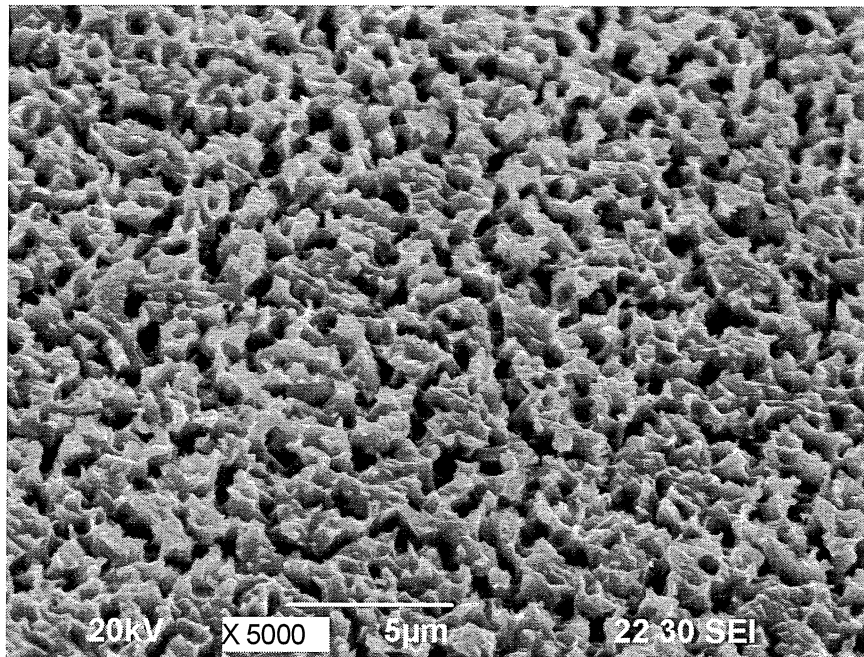


Fig. 2

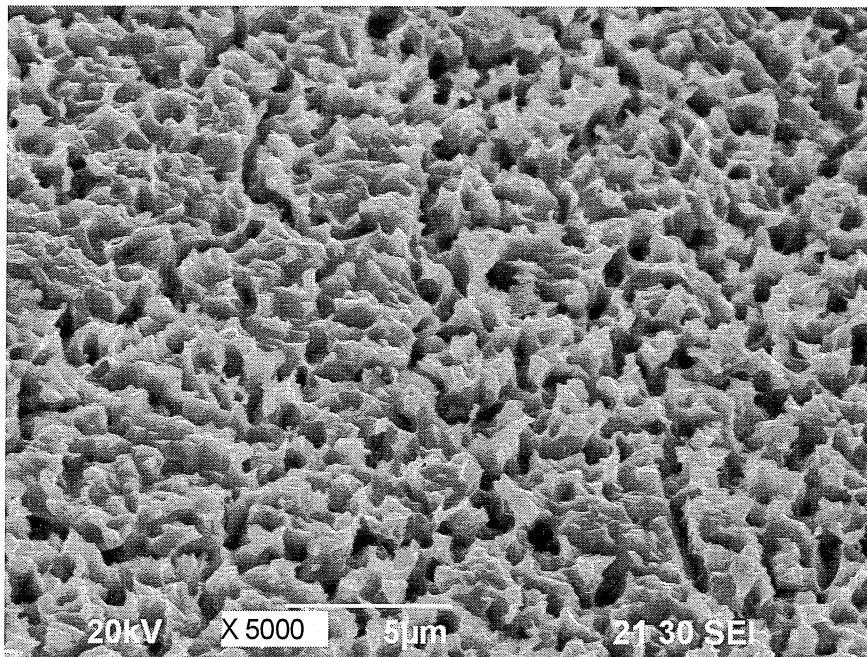


Fig. 3

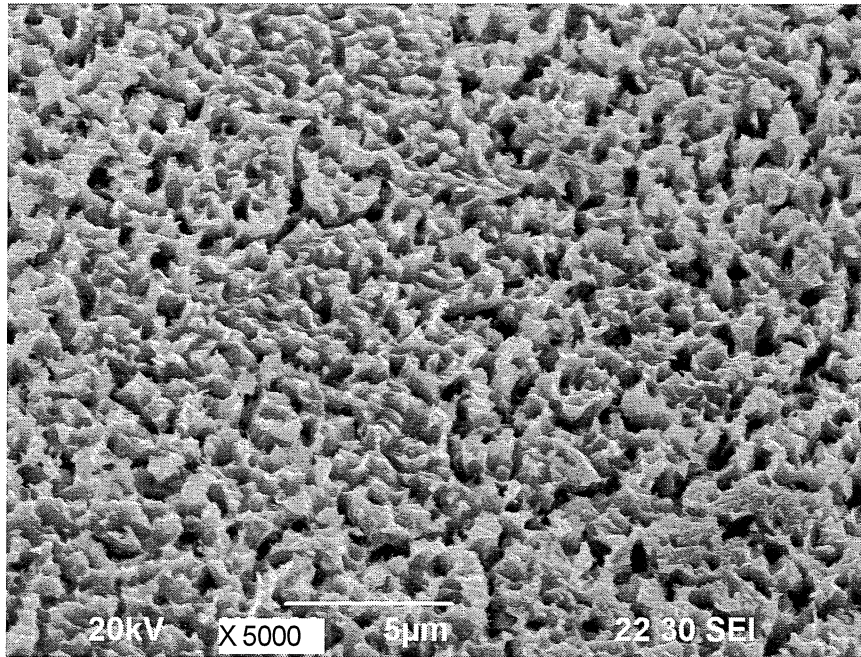


Fig. 4

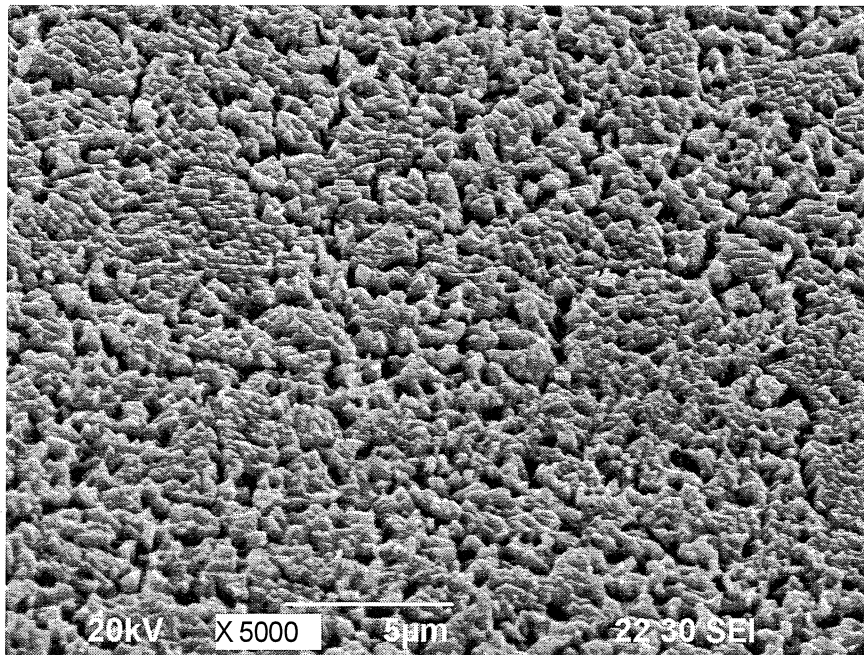


Fig. 5

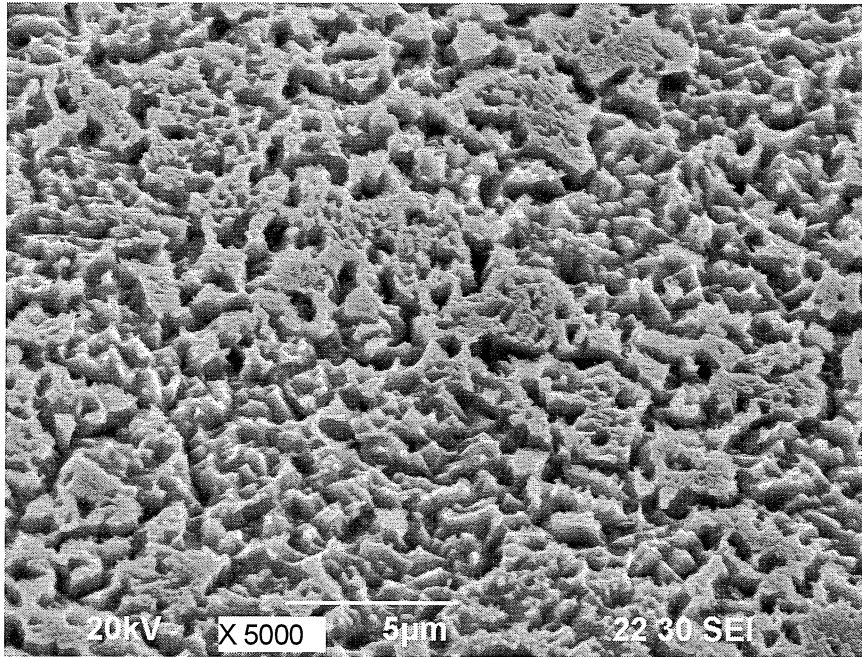


Fig. 6

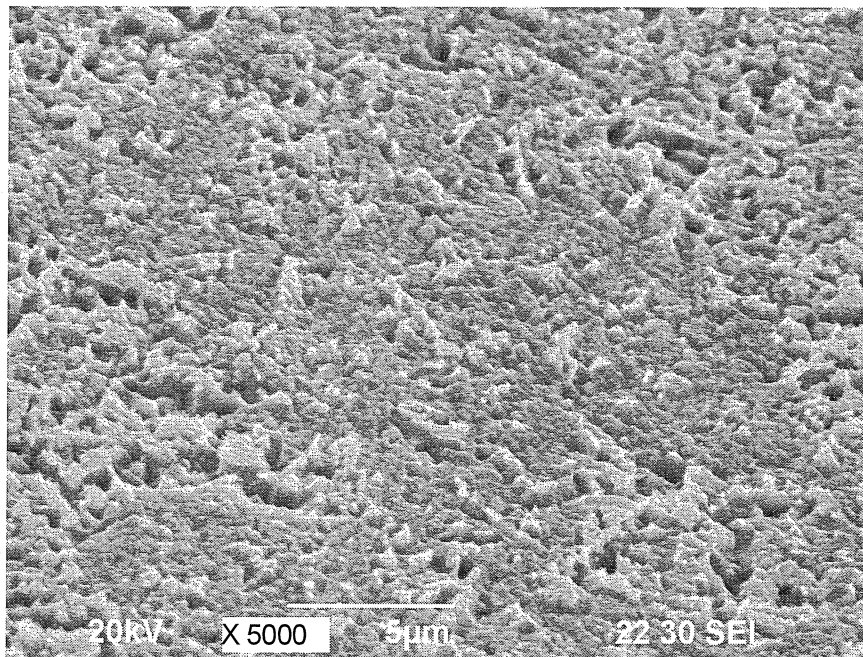


Fig. 7

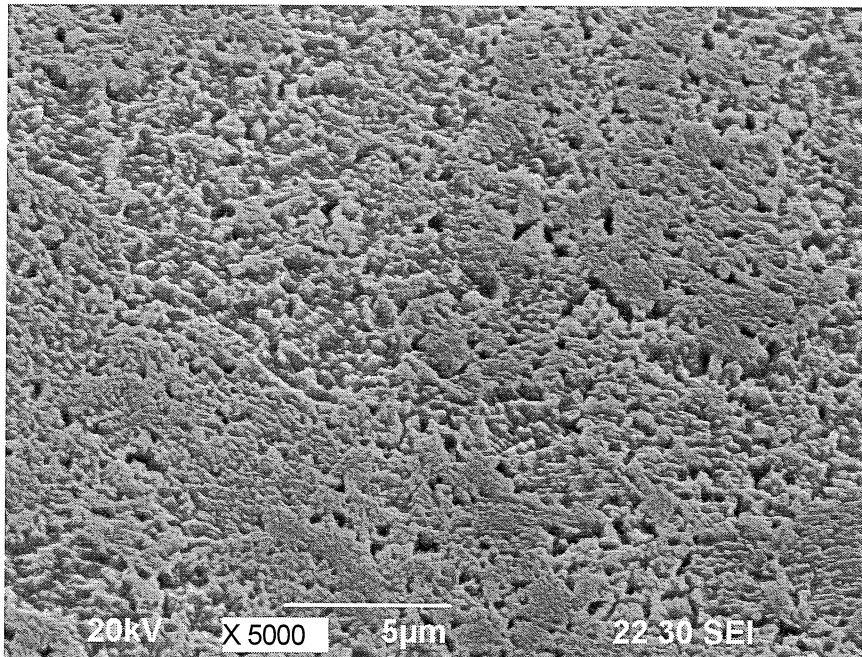


Fig. 8

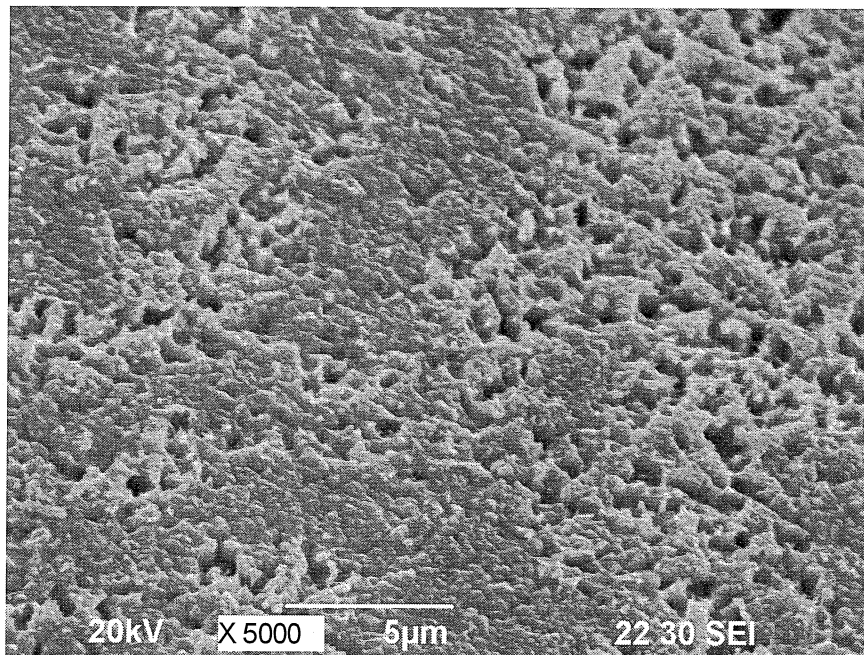


Fig. 9

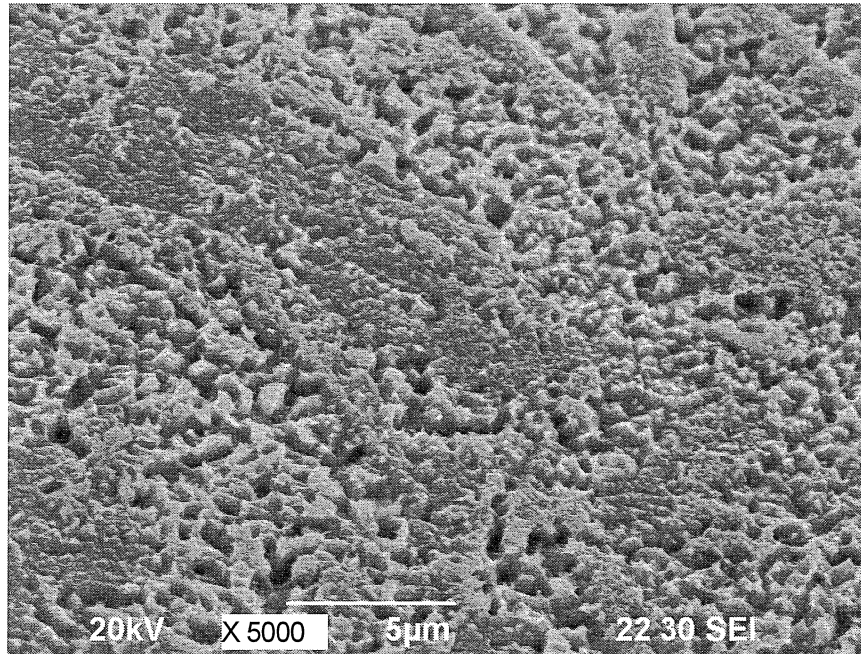


Fig. 10

