



(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)



1-0031023

(51)^{2016.01} C23F 1/18; H05K 3/38; C23F 1/34

(13) B

(21) 1-2015-00526

(22) 04/03/2013

(86) PCT/JP2013/055843 04/03/2013

(87) WO 2014/017115 A1 30/01/2014

(30) 2012-164006 24/07/2012 JP

(45) 25/02/2022 407

(43) 27/04/2015 325A

(73) MEC COMPANY LTD. (JP)

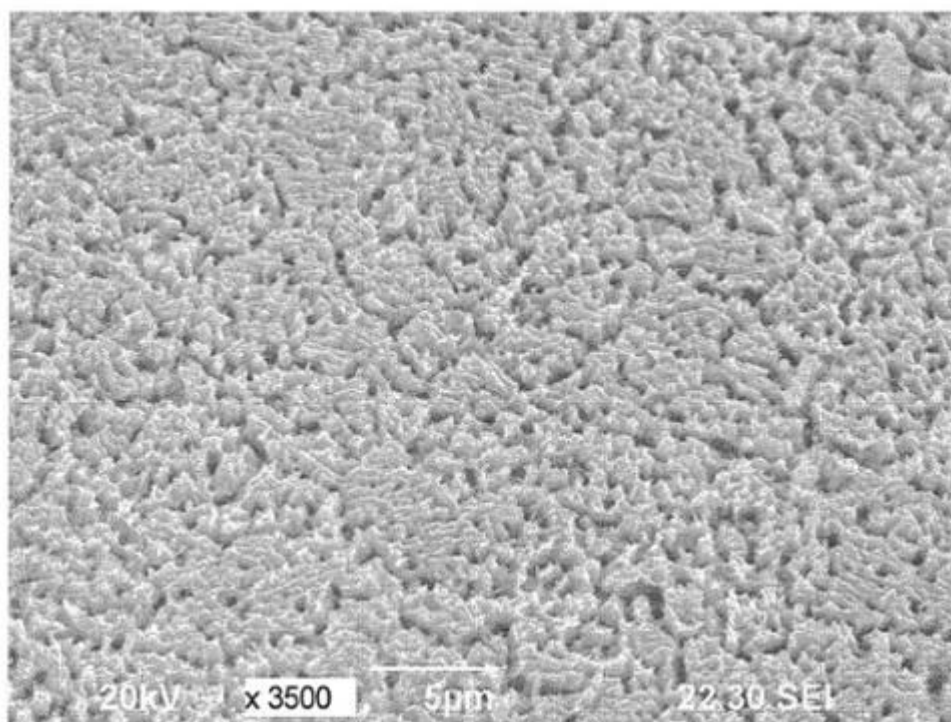
1 Higashihatsushima-cho, Amagasaki-shi, Hyogo, 660-0832 Japan

(72) KURII, Masayo (JP); TAI, Kiyoto (JP); NAKAMURA, Mami (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 đồng, dung dịch phụ trợ cho dung dịch này và phương pháp sản xuất bảng mạch in. Dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế chỉ chứa dung dịch nước chứa ion đồng (II), axit hữu cơ, ion halogenua, hợp chất chứa nhóm amino có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 17 đến 400 và polyme. Polyme này là polyme tan trong nước chứa mạch polyamin và/hoặc nhóm cation và có trọng lượng phân tử trung bình khối lớn hơn hoặc bằng 1000. Nếu nồng độ hợp chất chứa nhóm amino là A% trọng lượng và nồng độ polyme là B% trọng lượng, chỉ số A/B của dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế nằm trong khoảng từ 50 đến 6000. Theo sáng chế, khả năng bám dính giữa đồng và nhựa hoặc lớp tương tự có thể được duy trì 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, dung dịch phụ trợ cho nó và phương pháp sản xuất bảng mạch in.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong quá trình sản xuất bảng mạch in, bề mặt đồng được tạo nhám để cải thiện độ bám dính khi bề mặt đồng này được phủ lớp bảo vệ khắc ăn mòn, lớp bảo vệ hàn vảy hoặc lớp tương tự. Để làm phương pháp tạo nhám, phương pháp tạo nhám bề mặt 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 là đã biết. Theo phương pháp tạo nhám nêu trên, khả năng bám dính với lớp bảo vệ hàn vảy và lớp tương tự có thể được cải thiện do các vết lõm sâu được tạo ra trên bề mặt đồng.

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 9-41162 (đơn đồng dạng số EP 0855454 A1).

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 thu hẹp khoảng cách đường mạch của mạch dây đồng (thu nhỏ kích thước mạch) của bảng mạch in đã tiến bộ nhanh chóng, và nếu bề mặt mạch dây đồng được tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi để cải thiện khả năng bám dính với lớp bảo vệ hàn vảy và lớp tương tự, các vấn đề như sự tăng điện trở và đứt mạch do sự giảm chiều rộng của mạch dây đồng có thể xảy ra, tùy thuộc vào mức độ khắc ăn mòn. Do đó, cần phát triển dung dịch khắc ăn mòn tế vi có thể duy trì khả năng bám dính với lớp bảo vệ hàn vảy và 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 thuật ngữ “mức độ khắc ăn mòn” dưới đây.

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 đồng. Do đó, mức độ khắc ăn mòn nhất định (ví dụ, lớn hơn hoặc bằng $1,5\mu\text{m}$) là cần thiết để duy trì khả năng bám dính với nhựa của lớp bảo vệ hàn vậy hoặc lớp tương tự. Theo đó, khó có thể ngăn chặn sự tăng điện trở của mạch dây đồng trong bảng mạch in cần kiểu nối dây mảnh.

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 khả năng bám dính giữa đồng và 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, 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 theo sáng chế bao gồm dung dịch nước chứa ion đồng (II), axit hữu cơ, ion halogenua, hợp chất chứa nhóm amino có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 17 đến 400 và polyme. Polyme này là polyme tan trong nước chứa mạch polyamin và/hoặc nhóm cation và có trọng lượng phân tử trung bình khối lớn hơn hoặc bằng 1000. Nếu nồng độ hợp chất chứa nhóm amino là A% trọng lượng và nồng độ polyme là B% trọng lượng, chỉ số A/B của dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế nằm trong khoảng từ 50 đến 6000.

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 theo sáng chế là dung dịch phụ trợ để 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 này bao gồm dung dịch nước chứa axit hữu cơ, ion halogenua, hợp chất chứa nhóm amino có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 17 đến 400 và polyme. Polyme này là polyme tan trong nước chứa mạch polyamin và/hoặc nhóm cation và có trọng lượng phân tử trung bình khối 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, khả năng bám dính giữa đồng và nhựa hoặc lớp tương tự có thể được duy trì ngay cả khi mức độ khắc ăn mòn thấp do các vết lõm nhỏ khác thường có thể được tạo ra trên bề mặt của lớp đồng. Do đó, nếu dung dịch khắc ăn mòn tế vi được sử dụng, ví dụ, để xử lý sơ bộ đối với bước phủ lớp bảo vệ hàn vảy cho bảng mạch in cần kiểu nối dây mảnh, sự tăng điện trở và sự đứt mạch dây đồng có thể được ngăn chặn.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là ảnh chụp bề mặt của mẫu thử nghiệm được đánh giá là mức “3” trong thử nghiệm độ bền nhiệt khi hàn.

Fig.2 là ảnh chụp bề mặt của mẫu thử nghiệm được đánh giá là mức “2” trong thử nghiệm độ bền nhiệt khi hàn.

Fig.3 là ảnh chụp bề mặt của mẫu thử nghiệm được đánh giá là mức “1” trong thử nghiệm độ bền nhiệt khi hàn.

Fig.4 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45°, độ phóng đại: 3500) của bề mặt lá 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: thẳng lên trên, độ phóng đại: 3500) của bề mặt lá 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 (độ phóng đại: 10000) của mặt cắt ngang lá đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo một ví dụ.

Fig.7 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45°, độ phóng đại: 3500) của bề mặt lá 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: 10000) của bề mặt lá đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo một ví dụ.

Fig.9 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45°, độ phóng đại: 10000) của bề mặt lá đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi

theo một ví dụ.

Fig.10 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 10000) của bề mặt lá đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo một ví dụ.

Fig.11 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 10000) của bề mặt lá đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo ví dụ so sánh.

Fig.12 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 10000) của bề mặt lá đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo ví dụ so sánh.

Fig.13 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 10000) của bề mặt lá đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo ví dụ so sánh.

Fig.14 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 10000) của bề mặt lá đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo ví dụ so sánh.

Fig.15 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 10000) của bề mặt lá đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo ví dụ so sánh.

Fig.16 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 10000) của bề mặt lá đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo ví dụ so sánh.

Fig.17 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 1000) của bề mặt lớp mạch dây đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo một ví dụ.

Fig.18 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 1000) của bề mặt lớp mạch dây 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, hợp chất chứa nhóm amino có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 17 đến 400 (sau đây còn được gọi đơn giản là “hợp chất chứa nhóm amino”) và polyme. 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 và 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 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 axit hữu cơ có pKa nhỏ hơn hoặc bằng 5 được mô tả sau đây là được ưu tiên để duy trì chính xác tốc độ khắc ăn mòn. Các nguồn ion đồng (II) nêu trên có thể được sử dụng ở dạng hỗn hợp của 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 0,1 đến 10% trọng lượng để duy trì chính xác tốc độ khắc ăn mòn.

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 -clopropionic, 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 ion tương tự. Các 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 các 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 kết hợp nguồn ion clorua để tạo ra bề mặt lớp đồng có khả năng bám dính tốt. 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 20% trọng lượng để tạo ra bề mặt lớp đồng có khả năng bám dính tốt.

Hợp chất chứa nhóm amino

Hợp chất chứa nhóm amino được trộn vào dung dịch khắc ăn mòn tế vi cùng với polyme được mô tả sau đây để tạo ra các vết lõm nhỏ trên bề mặt lớp đồng. Không có giới hạn cụ thể về hợp chất chứa nhóm amino, miễn là nó có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 17 đến 400 và chứa nhóm amino, nhưng hợp chất có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 17 đến 250 và chứa nhóm amino là được ưu tiên theo quan điểm về độ tan. “Nhóm amino” để chỉ nhóm bất kỳ trong số các nhóm $-NH_2$, $-NHR$ và $-NRR'$, trong đó mỗi nhóm R và R' độc lập là nhóm hydrocacbon có thể có nhóm thế. Hợp chất chứa nhóm amino để sử dụng theo sáng chế là hợp chất khác với các axit hữu cơ được mô tả ở trên và khác với các thành phần có trọng lượng phân tử thấp của polyme được mô tả sau đây.

Ví dụ cụ thể về hợp chất chứa nhóm amino bao gồm amoniac, ion amoni, metylamin, dimetylamin, trimetylamin, etylamin, dietylamin, trietylamin, etylendiamin, anilin, monoetanol-amin, dietanolamin, trietanolamin, N-

metyldietanolamin và hợp chất tương tự. Ion như ion amoni có thể được đưa vào dung dịch khắc ăn mòn tế vi bằng cách trộn nguồn ion của nó. Hợp chất chứa nhóm amino có thể được sử dụng kết hợp hai hoặc nhiều hợp chất trong số chúng. Cụ thể, một hoặc nhiều hợp chất được chọn từ amoniac, ion amoni và etylendiamin là được ưu tiên để tạo ra các vết lõm nhỏ trên bề mặt lớp đồng. Ví dụ, amoni clorua có thể được sử dụng làm hợp chất có cả tác dụng của nguồn ion halogenua và nguồn ion amoni.

Tốt hơn nếu nồng độ hợp chất chứa nhóm amino trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi nằm trong khoảng từ 0,005 đến 20% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 10% trọng lượng để tạo ra các vết lõm nhỏ trên bề mặt lớp đồng.

Polyme

Polyme để 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 lớn hơn hoặc bằng 1000. Polyme này được trộn vào dung dịch khắc ăn mòn tế vi cùng với hợp chất chứa nhóm amino nêu trên để tạo ra các vết lõm nhỏ trên bề mặt lớp đồng. Polyme có trọng lượng phân tử trung bình khối 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” 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, polyme polyalkylen polyamin của muối của aminoalkyl acrylamit, và dẫn xuất xenluloza dạng cation. Các 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 chất 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 để tạo ra các vết 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 polyme trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,01% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 0,0002 đến 0,005% trọng

lượng để tạo ra các vết lõm nhỏ trên bề mặt lớp đồng.

Theo sáng chế, nếu nồng độ hợp chất chứa nhóm amino là A% trọng lượng và nồng độ polyme là B% trọng lượng, các thành phần này được trộn sao cho chỉ số A/B nằm trong khoảng từ 50 đến 6000. Theo cách này, các vết lõm nhỏ khác thường thích hợp để bám dính với nhựa được tạo ra trên bề mặt lớp đồng, và do đó độ bám dính giữa đồng và nhựa có thể được duy trì ngay cả khi mức độ khắc ăn mòn thấp. Do đó, nếu dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế được sử dụng để xử lý sơ bộ đối với bước phủ lớp bảo vệ hàn vảy cho bảng mạch in cần kiểu nối dây mảnh, sự tăng điện trở của mạch dây đồng có thể được ngăn chặn do độ rộng của mạch dây đồng có thể được duy trì dễ dàng. 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. Do đó, dễ dàng giảm chi phí sản xuất. Tốt hơn nếu chỉ số A/B nằm trong khoảng từ 100 đến 6000, tốt hơn nữa là 300 đến 6000 để tạo ra các vết lõm nhỏ trên bề mặt lớp đồng thích hợp để bám dính với nhựa.

Theo sáng chế, nếu nồng độ ion halogenua là C% trọng lượng và nồng độ polyme là B% trọng lượng, tốt hơn nếu chỉ số C/B nằm trong khoảng từ 1500 đến 15000, tốt hơn nữa là từ 1600 đến 15000, tốt hơn nữa là từ 1800 đến 15000. Nếu chỉ số C/B nằm trong khoảng nêu trên, các vết lõm nhỏ thích hợp để bám dính với nhựa được tạo ra dễ dàng trên bề mặt lớp đồng. Nếu nồng độ ion đồng (II) là D% trọng lượng và nồng độ polyme là B% trọng lượng, tốt hơn nếu chỉ số D/B nằm trong khoảng từ 1500 đến 10000, tốt hơn nữa là từ 1500 đến 9500, tốt hơn nữa là từ 1500 đến 9000 theo cùng quan điểm như trên.

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 được mô tả trên đây. Ví dụ, chất hoạt động bề mặt không ion có thể được bổ sung dưới dạng chất chống tạo bọt vào dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế. Chất hoạt động bề mặt không ion có thể được sử dụng theo sáng chế là các chất không có mạch polyamin. Muối như muối natri hoặc muối kali 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 pyridin 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 trong dung dịch khắc ăn mòn tế vi

nằm trong khoảng từ 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 bảng mạch in

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 theo sáng chế nêu trên tiếp xúc với bề mặt lớp đồng để tạo nhám bề mặt này. Nếu bảng mạch in 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.

Không có giới hạn cụ thể về phương pháp xử lý tạo nhám, 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 nếu thực hiện bước khắc ăn mòn ở nhiệt độ dung dịch khắc ăn mòn tế vi nằm trong khoảng từ 10 đến 40°C và áp lực phun nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,3 MPa trong thời gian từ 5 đến 120 giây. Nếu lớp đồng được nhúng, tốt hơn nếu thực hiện bước khắc ăn mòn ở nhiệt độ dung dịch khắc ăn mòn tế vi nằm trong khoảng từ 10 đến 40°C trong thời gian từ 5 đến 120 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 làm trung hòa, chất đông tụ polyme hoặc chất tương tự.

Theo sáng chế, tốt hơn nếu chỉ số L^* của bề mặt lớp đồng sau khi được cho tiếp xúc với dung dịch khắc ăn mòn tế vi là nhỏ hơn hoặc bằng 70, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40 đến 70. Chỉ số L^* là độ sáng L^* trong hệ màu $L^*a^*b^*$ (JIS Z 8729), và được xác định bằng phương pháp được mô tả trong phần ví dụ sau đây. Độ không phẳng của bề mặt lớp đồng có xu hướng mịn hơn khi chỉ số L^* giảm đi. Khi các vết lỗi

lỗm nhỏ thích hợp để bám dính với nhựa được tạo ra trên bề mặt lớp đồng, chỉ số L^* có xu hướng nằm trong khoảng nêu trên.

Chỉ số L^* của bề mặt lớp đồng có thể được kiểm soát để nằm trong khoảng nêu trên bằng cách điều chỉnh tỷ lệ trộn của dung dịch khắc ăn mòn tế vi hoặc điều chỉnh mức độ khắc ăn mòn. Tức là, theo một phương án của sáng chế, tỷ lệ trộn của dung dịch khắc ăn mòn tế vi có thể được điều chỉnh hoặc mức độ khắc ăn mòn (thời gian khắc ăn mòn) có thể được điều chỉnh để chỉ số L^* của bề mặt lớp đồng nằm trong khoảng nêu trên. Ví dụ, trong phương pháp sản xuất theo sáng chế, sau khi bề mặt lớp đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi, một lượng dung dịch phụ trợ được mô tả sau đây cần được bổ sung vào và thời gian bổ sung dung dịch phụ trợ có thể được kiểm soát trong khi theo dõi chỉ số L^* của bề mặt lớp đồng sau khi xử lý tạo nhám. Chỉ số L^* là một trong số các chỉ số để đánh giá tình trạng lỗi lỗm của bề mặt lớp đồng, và không nhất thiết phải tương ứng 1-1 với hình dạng hoặc kích thước của các vết lỗi lỗm của bề mặt lớp đồng. Do đó, chỉ số L^* của bề mặt lớp đồng thích hợp nhất để bám dính với nhựa hoặc lớp tương tự có thể thay đổi tùy thuộc vào thành phần của dung dịch khắc ăn mòn tế vi, và thông số tương tự.

Theo sáng chế, tốt hơn nếu mức độ khắc ăn mòn trong quá trình tạo nhám bề mặt lớp đồng là lớn hơn hoặc bằng $0,05\mu\text{m}$, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng $0,15\mu\text{m}$ để cải thiện độ bám dính với nhựa. Tốt hơn nếu mức độ khắc ăn mòn là nhỏ hơn hoặc bằng $1,0\mu\text{m}$, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng $0,7\mu\text{m}$ để ngăn chặn sự tăng điện trở và đứt mạch do giảm mức độ khắc ăn mòn khi xử lý sơ bộ đối với bước phủ lớp bảo vệ hàn vảy cho bảng mạch in cần kiểu nối dây mảnh, hoặc nguyên nhân tương tự. Kết hợp các điều này, tốt hơn nếu mức độ khắc ăn mòn trong quá trình tạo nhám bề mặt lớp đồng nằm trong khoảng từ $0,05$ đến $1,0\mu\text{m}$, tốt hơn nữa là từ $0,15$ đến $0,7\mu\text{m}$.

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 dung dịch 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 của 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 của 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, hợp chất chứa nhóm amino có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 17 đến 400 và polyme. 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. 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 được 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 ion halogenua nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20% trọng lượng, nồng độ hợp chất chứa nhóm amino có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 17 đến 400 là từ 0,05 đến 20% trọng lượng và nồng độ polyme là từ 0,0001 đến 0,02% trọng lượng thì 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 azol trong nước hoặc dung dịch rượu như được mô tả trong Bảng độc quyền sáng chế Mỹ số US 3645772 để cải thiện hơn nữa 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 phương pháp 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, và các bề mặt khác. Cụ thể, các vết lõm nhỏ khác thường thích hợp để bám dính với nhựa được tạo ra 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 hàn vảy, lớp bảo vệ màng khô, 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 in 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, nếu dung dịch khắc ăn mòn tế vi được sử dụng để xử lý sơ bộ đối với bước phủ lớp bảo vệ hàn vảy cho bảng mạch in cần kiểu nối dây mảnh, sự tăng điện trở của mạch dây đồng có thể được ngăn chặn do mức độ khắc ăn mòn có thể giảm đi.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ thực hiện sáng chế được mô tả cùng với các 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

Tấm vật liệu lớp chứa vải thủy tinh tấm nhựa epoxy được mạ đồng (sản phẩm của công ty Hitachi Chemical Company, Ltd., tên thương mại: MCL-E-67, 10cm × 10cm, độ dày 0,2mm) có các lá đồng có độ dày 35μm được dán cho cả hai mặt của nền cách điện được tạo ra dưới dạng bảng thử nghiệm. Tiếp theo, một mặt của bảng thử nghiệm này được phun từng dung dịch khắc ăn mòn tế vi (25°C) được thể hiện trong các Bảng từ 1-1 đến 1-5 ở áp lực phun 0,05 MPa, và quá trình khắc ăn mòn được thực hiện với thời gian khắc ăn mòn được điều chỉnh để đạt được mức độ khắc ăn mòn là 0,5μm ở một mặt của bảng thử nghiệm. 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 10 giây, và sau đó rửa bằng nước và sấy. Lượng thành phần còn lại của mỗi dung dịch khắc ăn mòn tế vi thể hiện trong các Bảng từ 1-1 đến 1-5 là nước đã trao đổi ion.

Cần lưu ý rằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi của Ví dụ so sánh 1 được thể hiện

trong Bảng 1-1 có thành phần giống với dung dịch khắc ăn mòn tế vi của Ví dụ 1 trong Tài liệu sáng chế 1 (JP A 9-41162) được mô tả trên đây. “EPOMIN P-1000” được sử dụng ở đây là dung dịch nước có lượng polyme là 30% trọng lượng, và do đó dung dịch khắc ăn mòn tế vi của Ví dụ 1 trong Tài liệu sáng chế 1 (Ví dụ so sánh 1 được thể hiện trong Bảng 1-1 dưới đây) có nồng độ polyme (B) là 0,00015% trọng lượng.

Đánh giá độ bám dính bằng thử nghiệm độ bền nhiệt khi hàn

Tấm vải thủy tinh tấm sẵn epoxy (prepreg) (sản phẩm của công ty Hitachi Chemical Company, Ltd., tên thương mại: GEA-67N, độ dày 0,1mm) được dán lên bề mặt đã xử lý khắc ăn mòn của bảng thử nghiệm sau khi sấy bằng cách ép lớp (áp lực ép: 30MPa, nhiệt độ: 170°C, thời gian: 60 phút). Tiếp đó, phần chu vi của tấm nhiều lớp này được cắt để chuẩn bị mẫu thử nghiệm. Mẫu thử nghiệm được để yên ở nhiệt độ 120°C (độ ẩm tương đối: 100%) trong 2 giờ, và tiếp đó nhúng trong bể hàn nóng chảy ở nhiệt độ 220°C trong 30 giây theo phương pháp JIS C 6481. Các mẫu thử nghiệm sau khi nhúng được quan sát bằng mắt thường, và việc đánh giá được thực hiện như sau: các mẫu không có vết phồng được đánh giá ở mức “3” (xem Fig.1); các mẫu có vết phồng có đường kính tối đa nhỏ hơn 1mm được đánh giá ở mức “2” (xem Fig.2); và các mẫu có vết phồng có đường kính tối đa lớn hơn hoặc bằng 1mm được đánh giá ở mức “1” (xem Fig.3). Kết quả được thể hiện trong các Bảng từ 1-1 đến 1-5. Khi độ bám dính giữa lá đồng và nhựa là mỹ mãn, sẽ không quan sát thấy vết phồng.

Đánh giá bề mặt đã tạo nhám bằng chỉ số L*

Đối với bề mặt đã xử lý khắc ăn mòn của bảng thử nghiệm sau khi sấy, ba vùng được chọn tùy ý, chỉ số L* ở các vùng này được xác định bằng cách sử dụng dụng cụ đo sự khác biệt màu sắc là sản phẩm của công ty KONICA MINOLTA, INC. (Model: CR-10), và giá trị trung bình của chúng được tính toán. Các kết quả được thể hiện trong các Bảng từ 1-1 đến 1-5.

Bảng 1-1

	Các thành phần phân để trộn		Hợp chất chứa nhóm amino (A)		Polyme (B)	Ion halogenua (C)		Ion đồng (II) (D)	Tỷ lệ nồng độ			Độ bền nhiệt khi hàn	Chỉ số L*
	Các thành phần	Nồng độ (% trọng lượng)	Loại	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	Loại	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	A/B	C/B	D/B		
Ví dụ 1	Natri clorua	2,50	Ion amoni	1,4	0,00045	Ion clorua	3,4	1,7	3107	7527	3720	3	69,0
	Natri format	2,50											
	Amoni axetat	6,00											
	Axit formic	5,00											
	Epomin P-1000* [†]	0,00150											
	Đồng (II) clorua dihydrat	4,50											
Ví dụ 2	Natri clorua	4,00	Ion amoni	0,05	0,00090	Ion clorua	4,3	1,7	52	4773	1860	3	70,0
	Natri format	2,50											
	Amoni axetat	0,20											
	Axit formic	5,00											
	Epomin P-1000* [†]	0,00300											
	Đồng (II) clorua dihydrat	4,50											
Ví dụ 3	Natri clorua	2,50	Etylen-diamin	1,0	0,00045	Ion clorua	3,4	1,7	2222	7527	3720	3	69,3
	Natri format	2,50											
	Etylendiamin	1,00											
	Axit formic	5,00											
	Epomin P-1000* [†]	0,00150											
	Đồng (II) clorua dihydrat	4,50											

Ví dụ so sánh 1	Amoni clorua	4,00	Ion amoni	1,3	0,00015	Ion clorua	2,7	1,8	8960	17707	11667	1	70,1
	Axit axetic	7,00											
	Epomin P-1000 ^{*1}	0,00050											
	Đồng (II) axetat	5,00											
Ví dụ so sánh 2	Amoni clorua	8,00	Ion amoni	2,7	0,00015	Ion clorua	5,3	2,1	17920	35413	13800	1	76,0
	Axit formic	2,00											
	Epomin P-1000 ^{*1}	0,00050											
	Đồng (II) format	5,00											
Ví dụ so sánh 3	Natri clorua	4,00	Etylen- diamin	1,0	0,00015	Ion clorua	2,4	1,8	6667	16160	11667	1	77,1
	Axit acrylic	20,00											
	Epomin P-1000 ^{*1}	0,00050											
	Đồng (II) axetat	5,00											
	Etylendiamin	1,00											

^{*1}: sản phẩm của công ty Nippon Shokubai Co., Ltd., dung dịch polyetylenimin 30% trọng lượng trong nước, trọng lượng phân tử trung

bình khối của polyme là 70000

Bảng 1-2

	Các thành phần phân để trộn		Hợp chất chứa nhóm amino (A)		Polyme (B)	Ion halogenua (C)		Ion đồng (II) (D)	Tỷ lệ nồng độ			Độ bền nhiệt khi hàn	Chỉ số L*
	Các thành phần	Nồng độ (% trọng lượng)	Loại	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	Loại	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	A/B	C/B	D/B		
Ví dụ 4	Natri bromua	2,50	Ion amoni	1,4	0,00045	Ion bromua	5,2	1,3	3107	11471	2840	3	69,8
	Natri format	2,50											
	Amoni axetat	6,00											
	Axit formic	5,00											
	Epomin P-1000*1	0,00150											
	Đồng (II) bromua	4,50											
Ví dụ 5	Natri clorua	2,50	Ion amoni	1,4	0,00045	Ion clorua	3,4	1,7	3107	7527	3720	3	69,0
	Natri axetat	2,50											
	Amoni axetat	6,00											
	Axit axetic	5,00											
	Epomin P-1000*1	0,00150											
	Đồng (II) clorua dihydrat	4,50											
Ví dụ so sánh 4	Natri clorua	5,00	Ion amoni	0,02	0,00120	Ion clorua	5,9	2,6	19	4952	2170	1	79,1
	Natri format	2,50											
	Amoni axetat	0,10											
	Axit formic	5,00											
	Epomin P-1000*1	0,00400											
	Đồng (II) clorua dihydrat	7,00											

Ví dụ so sánh 5	Natri clorua	5,00	Ion amoni	2,8	0,00042	Ion clorua	5,9	2,6	6657	14148	6200	1	78,2
	Natri format	2,50											
	Amoni axetat	12,00											
	Axit formic	5,00											
	Epomin P-1000* ¹	0,00140											
	Đồng (II) clorua dihydrat	7,00											
Ví dụ so sánh 6	Natri clorua	5,00	Ion amoni	0,02	0,00069	Ion clorua	5,9	2,6	34	8612	3774	1	78,3
	Natri format	2,50											
	Amoni axetat	0,10											
	Axit formic	5,00											
	Epomin P-1000* ¹	0,00230											
	Đồng (II) clorua dihydrat	7,00											
Ví dụ so sánh 7	Natri clorua	4,00	Ion amoni	0,05	0,00120	Ion clorua	4,3	1,7	39	3580	1395	1	75,5
	Natri format	2,50											
	Amoni axetat	0,20											
	Axit formic	5,00											
	Epomin P-1000* ¹	0,00400											
	Đồng (II) clorua dihydrat	4,50											

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

Bảng 1-3

	Các thành phần để trộn		Hợp chất chứa nhóm amino (A)		Polyme (B)	Ion halogenua (C)		Ion đồng (II) (D)	Tỷ lệ nồng độ			Độ bền nhiệt khi hàn	Chỉ số L*
	Các thành phần	Nồng độ (% trọng lượng)	Loại	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	Loại	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	A/B	C/B	D/B		
Ví dụ 6	Natri clorua	0,25	Ion amoni	1,0	0,00094	Ion clorua	3,3	2,8	1115	3480	2968	3	60,5
	Natri format	12,00											
	Amoni axetat	4,50											
	Axit formic	4,50											
	Unisence FPA1001L*2	0,00200											
	Đồng (II) clorua dihydrat	7,50											
Ví dụ 7	Natri clorua	0,25	Ion amoni	1,4	0,00024	Ion clorua	2,0	1,7	5949	8611	7123	3	68,6
	Natri format	12,00											
	Amoni axetat	6,00											
	Axit formic	4,50											
	Unisence FPA1001L*2	0,00050											
	Đồng (II) clorua dihydrat	4,50											
Ví dụ 8	Natri clorua	7,70	Ion amoni	0,82	0,00059	Ion clorua	7,6	2,6	1388	12899	4432	3	67,1
	Natri format	12,00											
	Amoni axetat	3,50											
	Axit formic	4,50											

Bảng 1-4

	Các thành phần phân để trộn		Hợp chất chứa nhóm amino (A)		Polyme (B)	Ion halogenua (C)		Ion đồng (II) (D)	Tỷ lệ nồng độ			Độ bền nhiệt khi hàn	Chỉ số L*
	Các thành phần	Nồng độ (% trọng lượng)	Loại	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	Loại	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	A/B	C/B	D/B		
Ví dụ 11	Natri clorua	4,50	Ion amoni	1,0	0,00188	Ion clorua	4,8	1,9	558	2579	1009	2	75,0
	Natri format	12,00											
	Amoni axetat	4,50											
	Axit formic	4,50											
	Unisence FPA1001L*2	0,00400											
	Đồng (II) clorua dihydrat	5,10											
Ví dụ 12	Natri clorua	4,50	Ion amoni	1,0	0,00188	Ion clorua	5,9	2,8	558	3132	1504	3	61,4
	Natri format	12,00											
	Amoni axetat	4,50											
	Axit formic	4,50											
	Unisence FPA1001L*2	0,00400											
	Đồng (II) clorua dihydrat	7,60											
Ví dụ 13	Natri clorua	4,50	Ion amoni	1,0	0,00141	Ion clorua	5,9	2,8	744	4176	2005	3	59,8
	Natri format	12,00											
	Amoni axetat	4,50											
	Axit formic	4,50											

	Unisence FPA1001L*2	0,00300															
	Đồng (II) clorua dihydrat	7,60															
Ví dụ 14	Amoni clorua	3,00	Ion amoni và amoniac	1,1	0,00080	Ion clorua	2,0	1,4	1385	2490	1796	3	56,7				
	Amoni ac	0,10															
	Axit formic	5,00															
	H.C. Polyme 2L*3	0,00400															
	Đồng (II) oxit	1,80															
	Surfynol 440*4	0,00100															
Ví dụ 15	Amoni clorua	1,52	Ion amoni và amoniac	1,0	0,00100	Ion clorua	1,0	1,8	1011	1009	1756	2	74,4				
	Amoni ac	0,50															
	Axit formic	5,00															
	H.C. Polyme 2L*3	0,00500															
	Đồng (II) oxit	2,20															
	Surfynol 440*4	0,00100															

*2: sản phẩm của công ty Senka Corporation, dung dịch polyme thuộc loại muối amoni bậc bốn 47% trọng lượng trong nước, trọng lượng phân tử trung bình khối của polyme là 200000

*3: 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 của polyme là 200000

*4: sản phẩm của công ty Nissin Chemical Industry Co., Ltd., chất hoạt động bề mặt không ion

Bảng 1-5

	Các thành phần để trộn		Hợp chất chứa nhóm amino (A)		Polyme (B)	Ion halogenua (C)		Ion đồng (II) (D)	Tỷ lệ nồng độ			Độ bền nhiệt khi hàn	Chỉ số L*
	Các thành phần	Nồng độ (% trọng lượng)	Loại	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	Loại	Nồng độ (% trọng lượng)	Nồng độ (% trọng lượng)	A/B	C/B	D/B		
Ví dụ 16	Amoni clorua	2,30	Ion amoni và amoniac	0,9	0,00100	Ion clorua	1,5	1,8	923	1527	1756	3	66,2
	Amoni	0,15											
	Axit formic	5,00											
	H.C. Polyme 2L ^{*3}	0,00500											
	Đồng (II) oxit	2,20											
	Surfynol 440 ^{*4}	0,00100											
Ví dụ 17	Amoni clorua	3,04	Ion amoni và amoniac	1,2	0,00100	Ion clorua	2,0	1,8	1171	2019	1756	3	64,2
	Amoni	0,15											
	Axit formic	5,00											
	H.C. Polyme 2L ^{*3}	0,00500											
	Đồng (II) oxit	2,20											
	Surfynol 440 ^{*4}	0,00100											
Ví dụ 18	Amoni clorua	2,00	Ion amoni và amoniac	0,8	0,00036	Ion clorua	1,3	3,6	2144	3689	9975	3	70,0
	Amoni	0,10											
	Axit formic	10,00											
	H.C. Polyme 2L ^{*3}	0,00180											
	Đồng (II) oxit	4,50											
	Surfynol 440 ^{*4}	0,00100											

Ví dụ 19	Amoni clorua	2,00	Ion amoni và Amoniac	0,8	0,00035	Ion clorua	1,3	3,9	2206	3794	11058	2	74,2
	Amoniac	0,10											
	Axit formic	10,00											
	H.C. Polyme 2L ^{*3}	0,00175											
	Đồng (II) oxit	4,85											
	Surfynol 440 ^{*4}	0,00100											

*3: 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 của polyme là 200000

*4: sản phẩm của công ty Nissin Chemical Industry Co., Ltd., chất hoạt động bề mặt không ion

Như được thể hiện trong các kết quả ở các Bảng từ 1-1 đến 1-5, tất cả các ví dụ thực hiện sáng chế đều thỏa mãn thử nghiệm đánh giá độ bám dính do chúng được đánh giá ở mức “3” hoặc “2” ngay cả khi mức độ khắc ăn mòn thấp bằng $0,5\mu\text{m}$. Mặt khác, các ví dụ so sánh đều được đánh giá ở mức “1”. Các kết quả này cho thấy rằng theo sáng chế, khả năng bám dính giữa đồng và nhựa có thể được duy trì ngay cả khi mức độ khắc ăn mòn thấp.

Khi so sánh các Ví dụ 1 và 2 và các Ví dụ so sánh từ 4 đến 7, các hợp chất được trộn vào dung dịch khắc ăn mòn tế vi của các ví dụ và ví dụ so sánh này là giống nhau, và chỉ khác nhau về lượng trộn của chúng. Từ thực tế là Ví dụ 1 và Ví dụ 2 được đánh giá ở mức “3” về độ bám dính, trong khi các Ví dụ so sánh từ 4 đến 7 được đánh giá ở mức “1” về độ bám dính, rõ ràng là theo sáng chế, khả năng bám dính giữa đồng và nhựa có thể được duy trì ngay cả khi mức độ khắc ăn mòn thấp do dung dịch khắc ăn mòn tế vi chứa các thành phần cụ thể và tỷ lệ trộn của chúng nằm trong khoảng cụ thể.

Quan sát bề mặt và quan sát mặt cắt ngang

Lá đồng điện phân có độ dày $35\mu\text{m}$ được xử lý trong điều kiện giống với điều kiện xử lý bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi của Ví dụ 1, sau đó quan sát bề mặt và mặt cắt ngang của lá đồng đã xử lý bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét (scanning electron microscope: SEM) (Model: JSM-7000F, sản phẩm của JEOL Ltd.). Các ảnh chụp bằng SEM thu được được thể hiện trên các hình vẽ từ Fig.4 đến Fig.6. Ngoài ra, lá đồng điện phân có độ dày $35\mu\text{m}$ được xử lý trong điều kiện giống với điều kiện xử lý bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi của Ví dụ so sánh 2, và bề mặt của lá đồng được quan sát bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM) (Model: JSM-7000F, sản phẩm của JEOL Ltd.). Ảnh chụp bằng SEM thu được được thể hiện trên Fig.7. Khi so sánh Fig.4 và Fig.7, rõ ràng là theo sáng chế, các vết lồi lõm nhỏ có thể được tạo ra trên toàn bộ bề mặt lớp đồng ngay cả khi mức độ khắc ăn mòn thấp. Theo sáng chế, diện tích bề mặt lớp đồng được cho là tăng lên do một lượng lớn các vết lồi lõm nhỏ được tạo ra trên toàn bộ bề mặt, nên đạt được độ bám dính cao với nhựa hoặc lớp tương tự ngay cả với mức độ khắc ăn mòn thấp.

Để so sánh chi tiết kiểu tạo nhám thu được khi sử dụng dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế và kiểu tạo nhám thu được khi sử dụng dung dịch khắc ăn mòn tế vi có chỉ số A/B nằm ngoài khoảng từ 50 đến 6000, tiến hành quan sát bằng SEM theo quy trình được thể hiện dưới đây.

Lá đồng điện phân có độ dày 35 μ m được xử lý trong điều kiện giống với điều kiện xử lý bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi của các Ví dụ 1, 2 và 7 và các Ví dụ so sánh 1, 2 và từ 4 đến 7 tương ứng, sau đó quan sát bề mặt của các lá đồng đã xử lý bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM) (Model: JSM-7000F, sản phẩm của JEOL Ltd.). Fig.8 (Ví dụ 1), Fig.9 (Ví dụ 2), Fig.10 (Ví dụ 7), Fig.11 (Ví dụ so sánh 1), Fig.12 (Ví dụ so sánh 2), Fig.13 (Ví dụ so sánh 4), Fig.14 (Ví dụ so sánh 5), Fig.15 (Ví dụ so sánh 6) và Fig.16 (Ví dụ so sánh 7) thể hiện các ảnh chụp bằng SEM (góc chụp: 45°, độ phóng đại: 10000) được chụp ở thời điểm quan sát bằng SEM.

Khi so sánh Ví dụ 1 (Fig.8) và Ví dụ 7 (Fig.10) với Ví dụ so sánh 1 (Fig.11), Ví dụ so sánh 2 (Fig.12) và Ví dụ so sánh 5 (Fig.14), rõ ràng là kiểu tạo nhám khác nhau được tạo ra ở chỉ số A/B cao hơn và thấp hơn 6000, giới hạn trên của A/B được xác định theo sáng chế. Khi so sánh Ví dụ 2 (Fig.9) với Ví dụ so sánh 4 (Fig.13), Ví dụ so sánh 6 (Fig.15) và Ví dụ so sánh 7 (Fig.16), rõ ràng là kiểu tạo nhám khác nhau được tạo ra ở chỉ số A/B cao hơn và thấp hơn 50, giới hạn dưới của A/B được xác định theo sáng chế. Tức là, trong Ví dụ 1 và Ví dụ 7 có chỉ số A/B thấp hơn giới hạn trên, đã thu được kiểu tạo nhám mịn hơn so với các Ví dụ so sánh 1, 2 và 5 có chỉ số A/B cao hơn giới hạn trên, và trong Ví dụ 2 có chỉ số A/B cao hơn giới hạn dưới, đã thu được kiểu tạo nhám mịn hơn so với các Ví dụ so sánh 4, 6 và 7 có chỉ số A/B thấp hơn giới hạn dưới. Kiểu tạo nhám của các Ví dụ so sánh 1, 2 và 5 và các Ví dụ so sánh 4, 6 và 7 là sao cho các phần hình nón nhô ra có bề mặt nhẵn nằm thành hàng, trong khi kiểu tạo nhám của Ví dụ 1, Ví dụ 7 và Ví dụ 2 là sao cho vết lồi lõm nhỏ và vết lồi còn được tạo ra trên bề mặt các phần nhô ra. Do vậy, trong các ví dụ theo sáng chế, độ bám dính mỹ mãn được cho là đạt được ngay cả khi mức độ khắc ăn mòn thấp do kiểu tạo nhám khác thường được tạo ra trên bề mặt lớp đồng khi dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo sáng chế được sử dụng.

Đánh giá độ bám dính với lớp bảo vệ hàn vảy

Một mặt của lá đồng điện phân có độ dày 35 μ m được phun dung dịch khắc ăn mòn tế vi (25°C) của mỗi Ví dụ 1 và Ví dụ so sánh 1 ở áp lực phun 0,05MPa, và quá trình khắc ăn mòn được thực hiện với thời gian khắc ăn mòn được điều chỉnh sao cho mức độ khắc ăn mòn ở bề mặt lá đồng điện phân là giá trị thể hiện trong bảng 2 dưới đây. Tiếp đó, lá đồng 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 10 giây, và sau đó rửa bằng nước và sấy. Lớp bảo vệ hàn vảy dạng lỏng nhạy sáng (sản phẩm của công ty Hitachi Chemical Company, Ltd., tên thương mại: SR-7300G) được phủ ở độ dày 20µm cho bề mặt đã xử lý khắc ăn mòn của mỗi lá đồng sau khi sấy và hóa rắn. Tiếp đó, để làm lớp lót, tẩm nhiều lớp mạ đồng (sản phẩm của công ty Hitachi Chemical Company, Ltd., tên thương mại: MCL-E-67) được gắn kết với bề mặt lớp bảo vệ hàn vảy bằng băng dính hai mặt, sau đó chỉ cắt phần lá đồng điện phân thành dải có chiều rộng 1cm. Tiếp đó, độ bền chống bóc tách (N/mm) giữa lá đồng cắt thành dải và lớp bảo vệ hàn vảy được xác định theo phương pháp JIS C 6481. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2

	Dung dịch khắc ăn mòn tế vi	Mức độ khắc ăn mòn (µm)	Độ bền chống bóc tách (N/mm)
Ví dụ thử thử nghiệm 1	Ví dụ 1	0,5	0,753
Ví dụ thử thử nghiệm 2		0,6	0,807
Ví dụ thử thử nghiệm 3		0,7	1,005
Ví dụ thử thử nghiệm 4		1,0	1,014
Ví dụ thử thử nghiệm 5		1,3	1,019
Ví dụ thử thử nghiệm 6		1,4	1,012
Ví dụ thử thử nghiệm 7		1,5	1,015
Ví dụ thử thử nghiệm 8	Ví dụ so sánh 1	0,5	0,469
Ví dụ thử thử nghiệm 9		0,6	0,512
Ví dụ thử thử nghiệm 10		0,7	0,551
Ví dụ thử thử nghiệm 11		1,0	0,649
Ví dụ thử thử nghiệm 12		1,3	0,793

Ví dụ thử nghiệm 13		1,4	0,943
Ví dụ thử nghiệm 14		1,5	1,003

Nếu dung dịch khắc ăn mòn tế vi của Ví dụ 1 được sử dụng (các Ví dụ thử nghiệm từ 1 đến 7), đạt được độ bền chống bóc tách 1,0 N/mm trong Ví dụ thử nghiệm 3 trong đó mức độ khắc ăn mòn là 0,7 μ m. Mặt khác, nếu dung dịch khắc ăn mòn tế vi của Ví dụ so sánh 1 được sử dụng (các Ví dụ thử nghiệm từ 8 đến 14), mức độ khắc ăn mòn bằng 1,5 μ m là cần thiết để đạt được độ bền chống bóc tách bằng 1,0 N/mm (Ví dụ thử nghiệm 14), và do đó rõ ràng là trong Ví dụ 1, có thể đạt được độ bền chống bóc tách tương đương ở mức độ khắc ăn mòn thấp hơn so với trong Ví dụ so sánh 1. Kết quả này được cho là do sự khác nhau giữa kiểu tạo nhám thu được bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi của Ví dụ 1 và kiểu tạo nhám thu được bằng dung dịch khắc ăn mòn tế vi của Ví dụ so sánh 1. Nghĩa là, như được mô tả trên đây, kiểu tạo nhám mịn đặc biệt khác với kiểu tạo nhám trong Ví dụ so sánh 1 được cho là đã đạt được nhờ dung dịch khắc ăn mòn tế vi của Ví dụ 1, nên khả năng bám dính giữa đồng và nhựa có thể được đảm bảo ngay cả khi mức độ khắc ăn mòn thấp.

So sánh các kiểu mạch nổi dây

Bảng nổi dây có kiểu mạch dây đồng có kích thước hàng/khoảng cách (L/S) là 25 μ m/25 μ m và chiều cao 20 μ m được tạo ra để làm bảng thử nghiệm. Kiểu mạch dây đồng của bảng thử nghiệm được phun dung dịch khắc ăn mòn tế vi (25°C) của mỗi Ví dụ 1 và Ví dụ so sánh 1 ở áp lực phun 0,05MPa, 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 sao cho đạt được độ bền chống bóc tách là 1,0 N/mm trong thử nghiệm đánh giá độ bám dính với lớp bảo vệ hàn vảy. Tức là, mức độ khắc ăn mòn là 0,7 μ m đối với Ví dụ 1, và mức độ khắc ăn mòn là 1,5 μ m đối với Ví dụ so sánh 1. 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 10 giây, và sau đó rửa bằng nước và sấy. Kiểu mạch dây đồng sau khi xử lý được quan sát bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM) (Model: JSM-7000F, sản phẩm của JEOL Ltd.). Fig.17 (Ví dụ 1) và Fig.18 (Ví dụ so sánh 1) thể hiện các ảnh chụp bằng SEM (góc chụp: 45°, độ

phóng đại: 1000) được chụp ở thời điểm quan sát bằng SEM.

Khi so sánh Fig.17 và Fig.18, rõ ràng là nếu dung dịch khắc ăn mòn tế vi của Ví dụ so sánh 1 được sử dụng, để đạt được độ bền chống bóc tách tương đương với độ bền chống bóc tách của Ví dụ 1, cả chiều rộng và chiều cao của mạch dây đồng cần phải nhỏ hơn so với Ví dụ 1, dẫn tới sự giảm diện tích mặt cắt ngang của mạch. Từ kết quả này, rõ ràng là theo sáng chế, độ bám dính với nhựa có thể được duy trì mà không làm giảm đáng kể diện tích mặt cắt ngang của mạch, nên sự tăng điện trở của mạch dây đồng có thể được ngăn chặn. Ngoài ra, sáng chế có thể là đặc biệt hữu ích để sản xuất bảng mạch in có kiểu nối dây mảnh và có bước mạch (hàng/khoảng cách) hẹp do các vấn đề như sự đứt mạch khó xảy ra ngay cả khi mạch dây đồng được thu hẹp bước hơn nữa (thu nhỏ kích thước mạch).

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; hợp chất chứa nhóm amino có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 17 đến 400; và polyme, 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 lớn hơn hoặc bằng 1000, và

nếu nồng độ của hợp chất chứa nhóm amino là A% trọng lượng và nồng độ polyme là B% trọng lượng, chỉ số A/B nằm trong khoảng từ 50 đến 6000.

2. Dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo điểm 1, trong đó nếu nồng độ của ion halogenua là C% trọng lượng và nồng độ polyme là B% trọng lượng, chỉ số C/B nằm trong khoảng từ 1500 đến 15000.

3. Dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo điểm 1 hoặc 2, trong đó nếu nồng độ của ion đồng (II) là D% trọng lượng và nồng độ polyme là B% trọng lượng, chỉ số D/B nằm trong khoảng từ 1500 đến 10000.

4. Dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó nồng độ polyme nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,01% trọng lượng.

5. Dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó hợp chất chứa nhóm amino là ít nhất một hợp chất được chọn từ amoniac, ion amoni và etylendiamin.

6. Dung dịch khắc ăn mòn tế vi theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó polyme là ít nhất một polyme được chọn từ polyme thuộc loại muối amoni bậc bốn, polyetylenimin và polyalkylen polyamin.

7. Phương pháp sản xuất bảng mạch in chứa lớp đồng 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 6 tiếp xúc với bề mặt lớp đồng để tạo nhám bề mặt này.

8. Phương pháp sản xuất bảng mạch in theo điểm 7, trong đó chỉ số L^* của bề mặt lớp đồng sau khi được cho tiếp xúc với dung dịch khắc ăn mòn tế vi là nhỏ hơn hoặc bằng 70.

9. Phương pháp sản xuất bảng mạch in theo điểm 7 hoặc 8, trong đó mức độ khắc ăn mòn trung bình theo chiều sâu ở thời điểm tạo nhám bề mặt lớp đồng nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1,0 μm .

10. Phương pháp sản xuất bảng mạch in theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 9, trong đó bề mặt lớp đồng đã tạo nhám được rửa bằng dung dịch axit trong nước sau bước xử lý tạo nhám.

11. Phương pháp sản xuất bảng mạch in theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 10, 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 này bao gồm dung dịch nước chứa axit hữu cơ; ion halogenua; hợp chất chứa nhóm amino có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 17 đến 400; và polyme, 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 lớn hơn hoặc bằng 1000.

Fig. 1

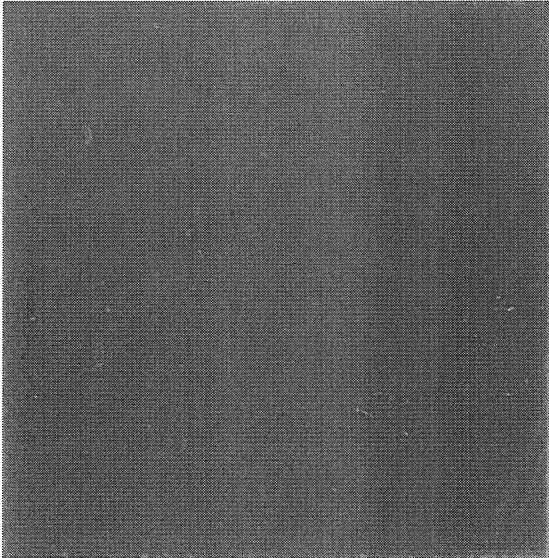


Fig. 2

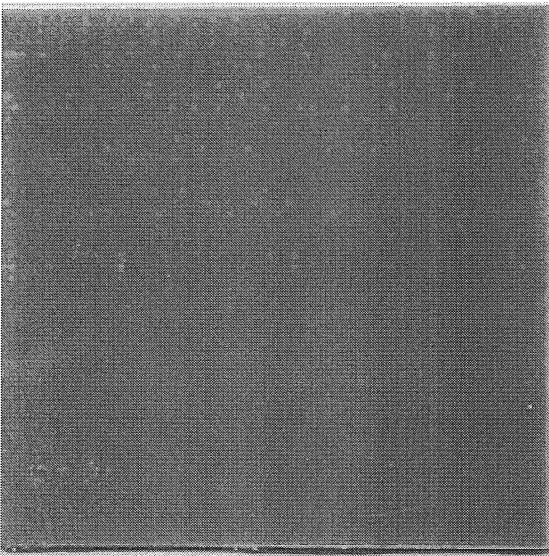


Fig. 3

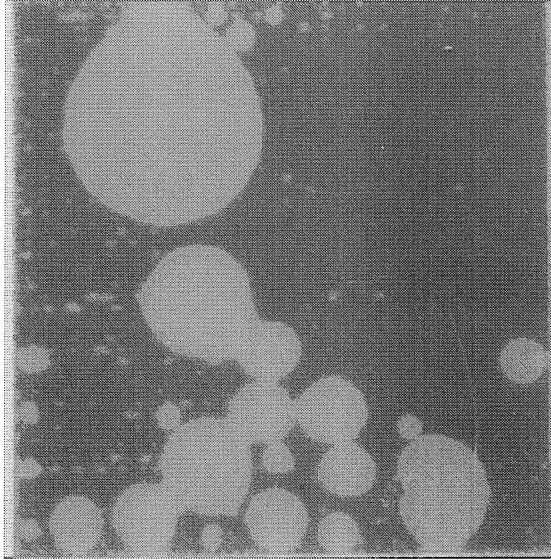


Fig. 4

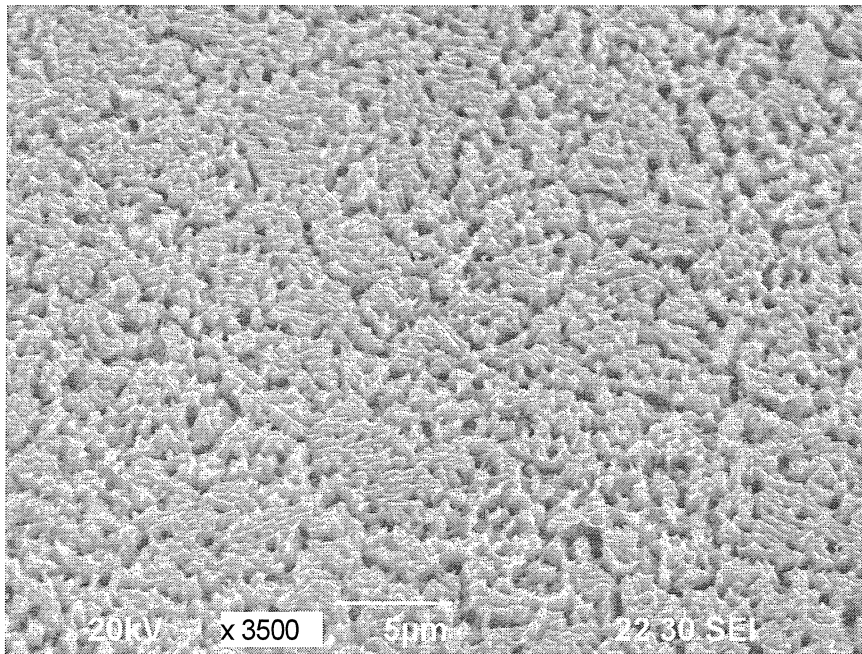


Fig. 5

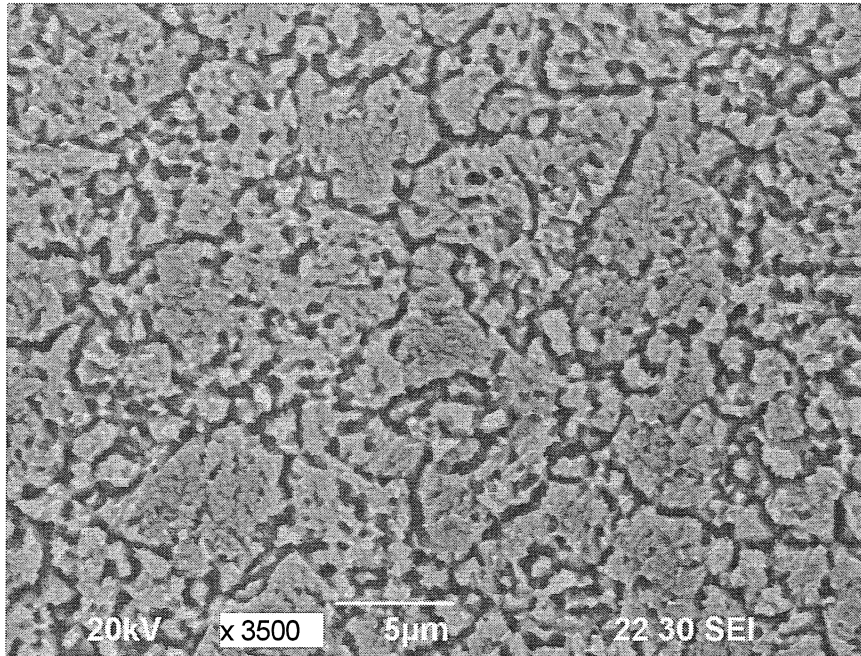


Fig. 6

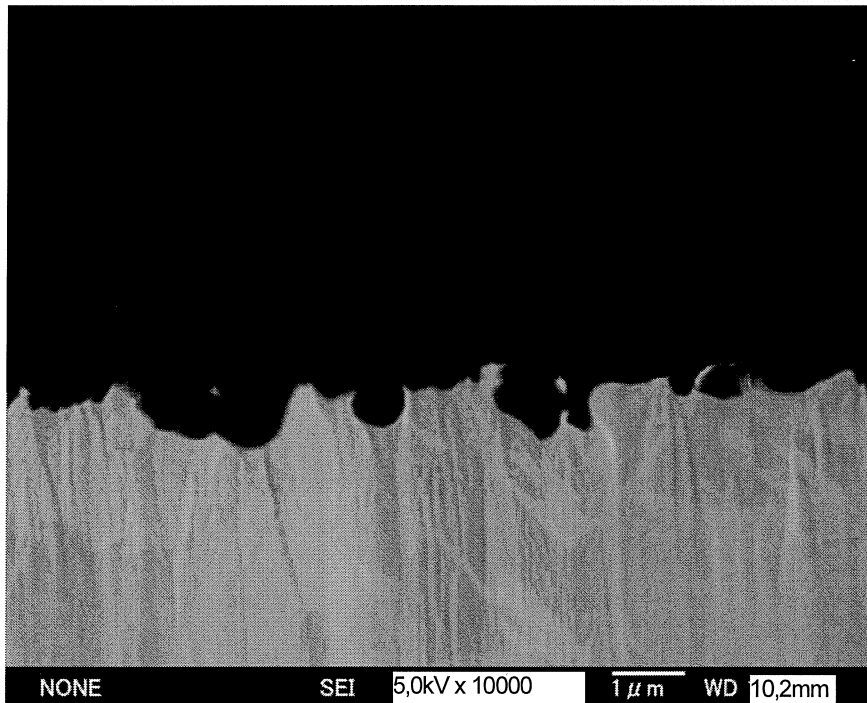


Fig. 7

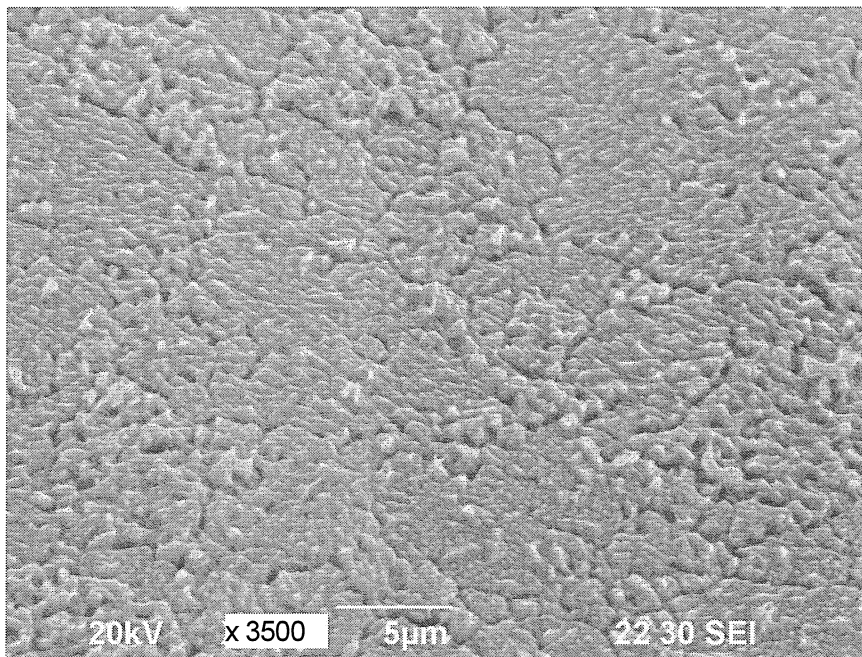


Fig. 8

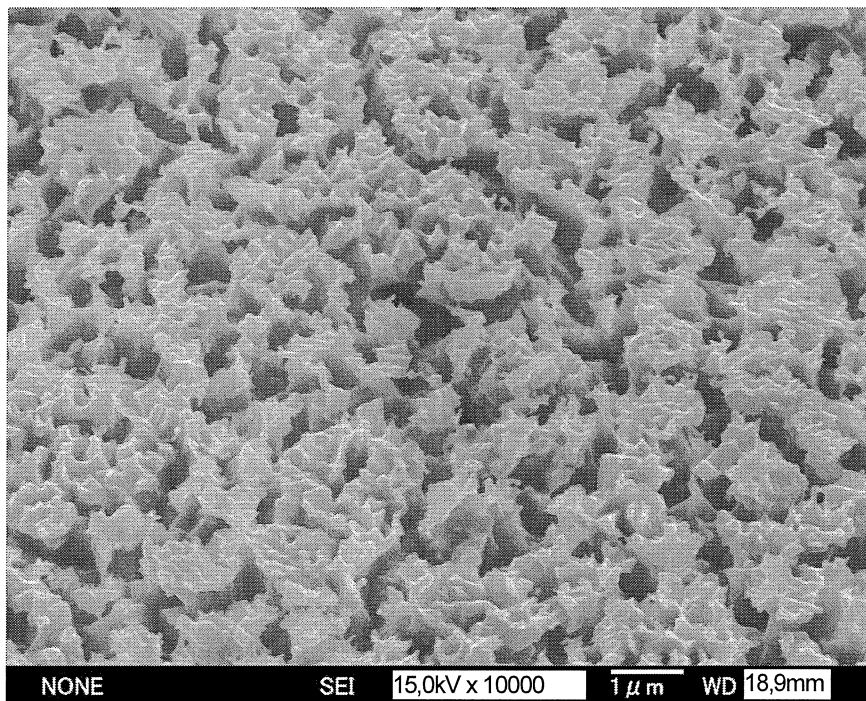


Fig. 9

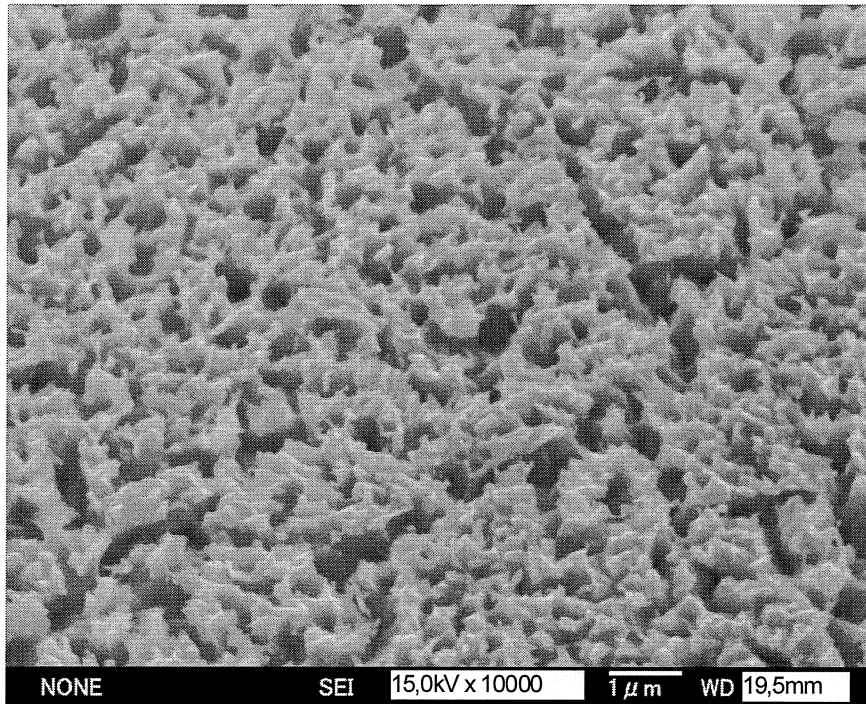


Fig. 10

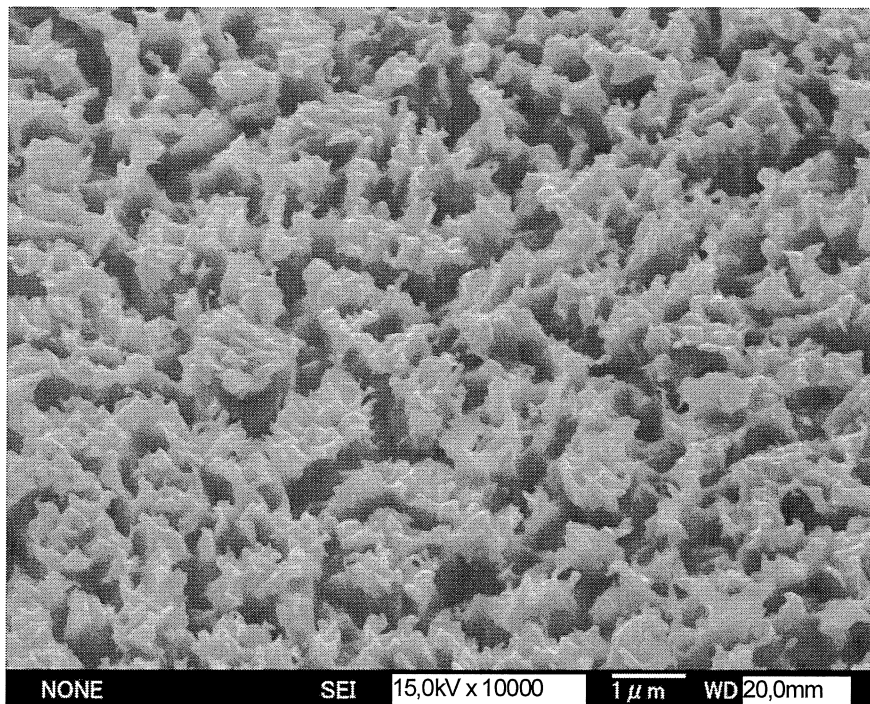


Fig. 11

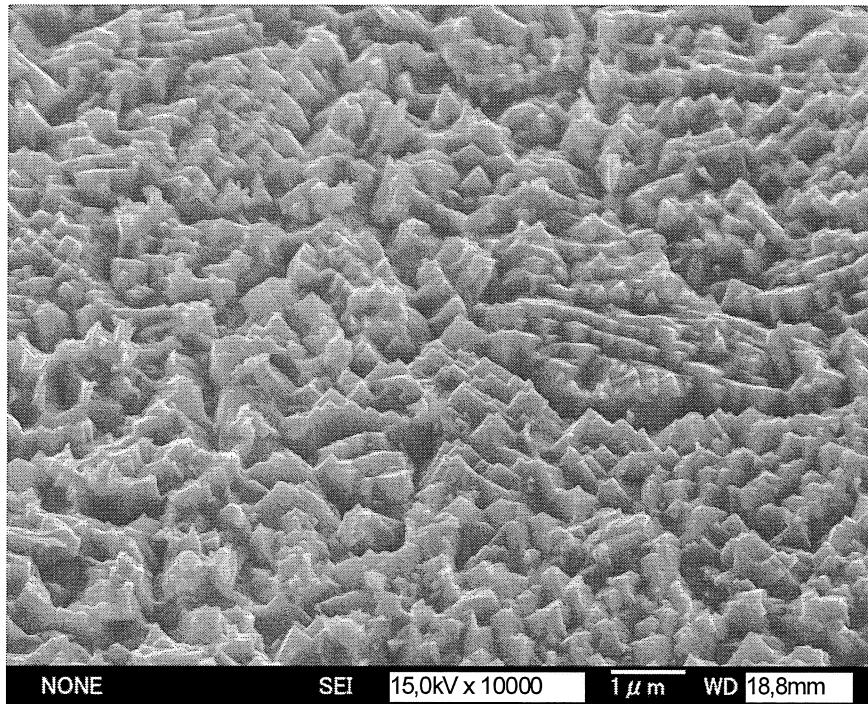


Fig. 12

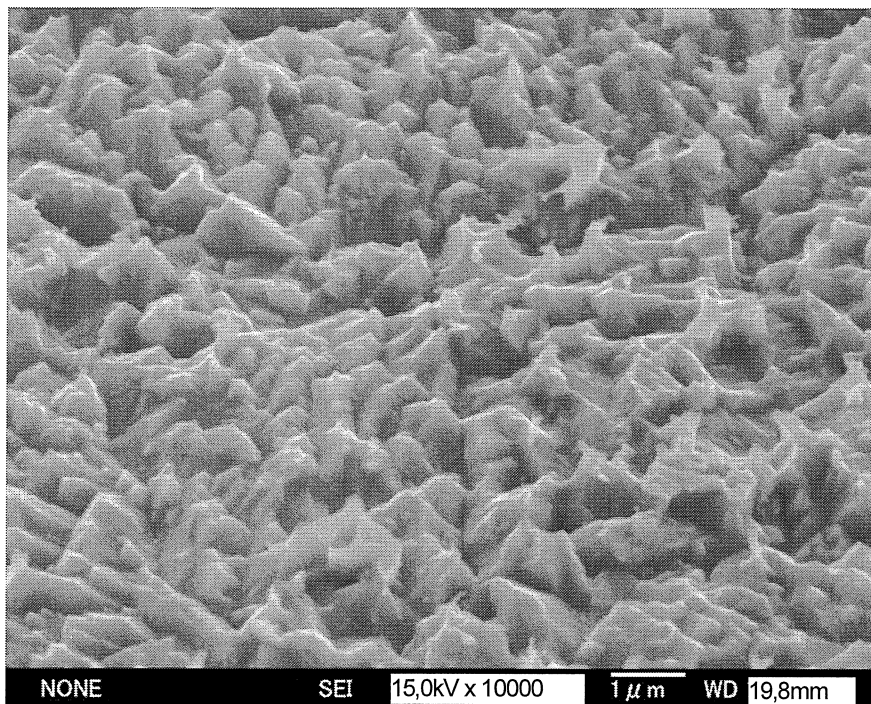


Fig. 13

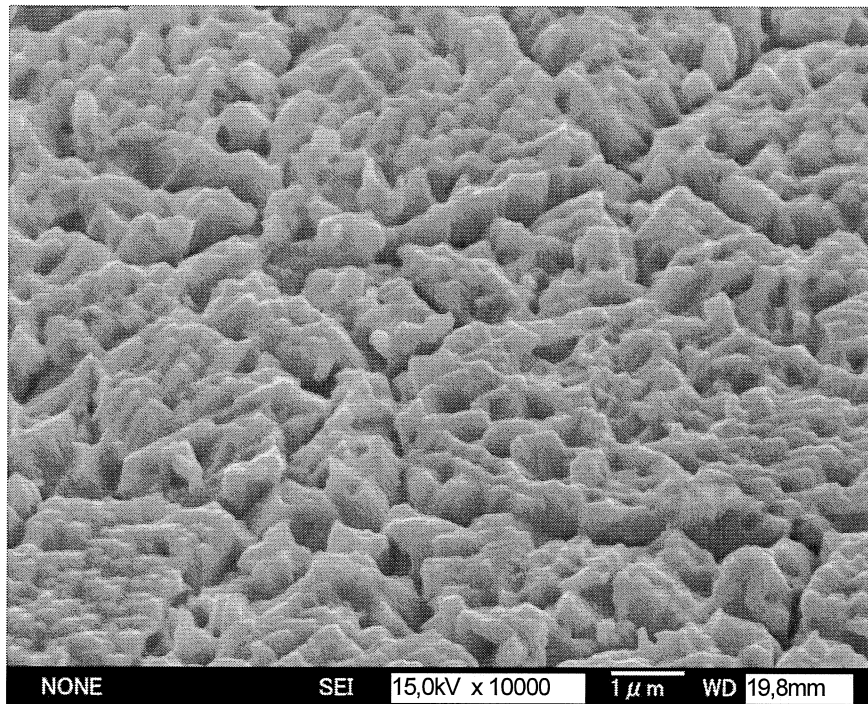


Fig. 14

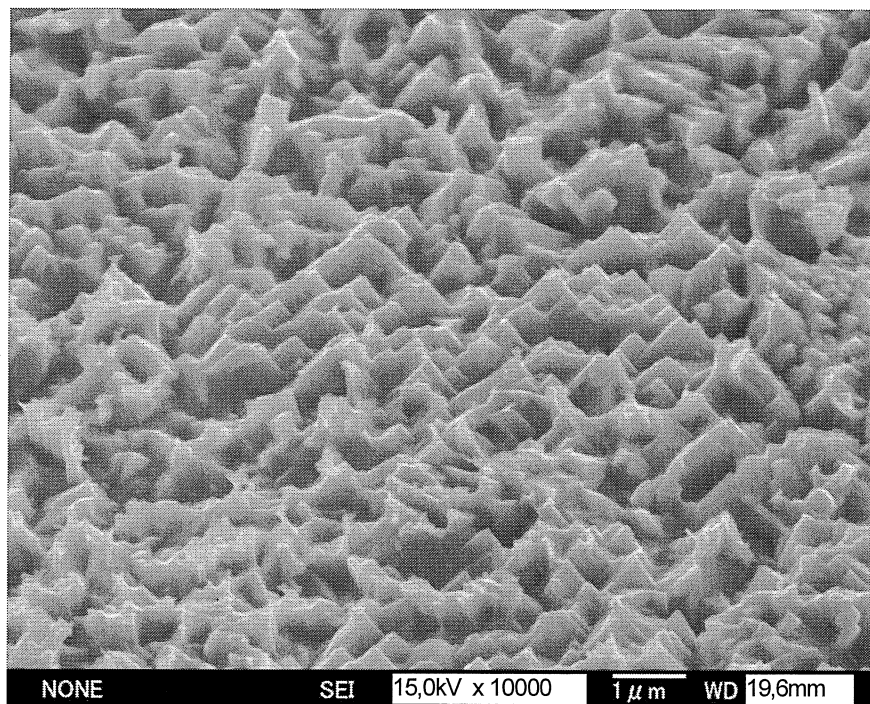


Fig. 15

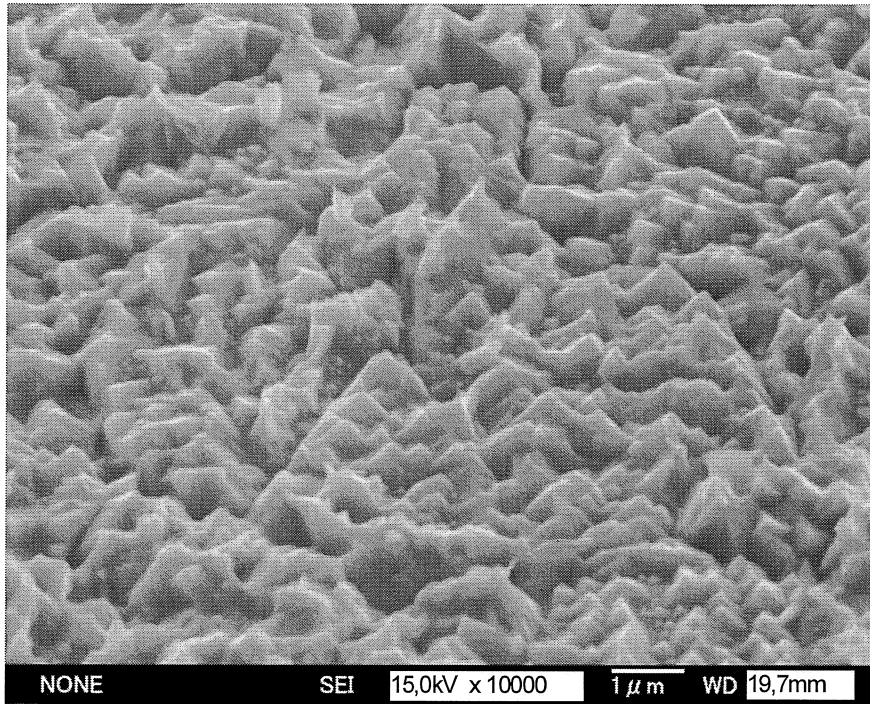


Fig. 16

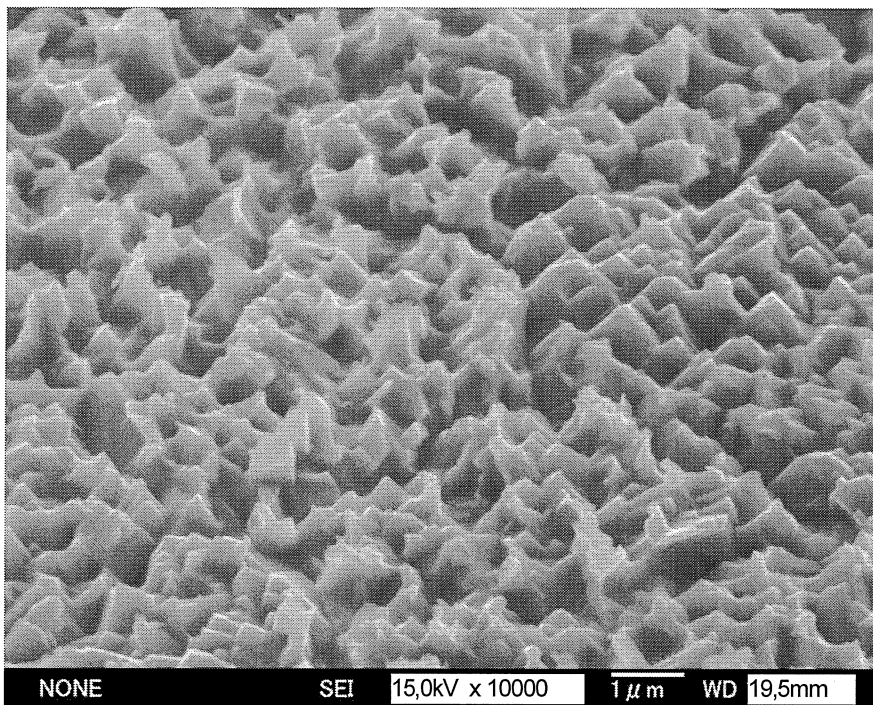


Fig. 17

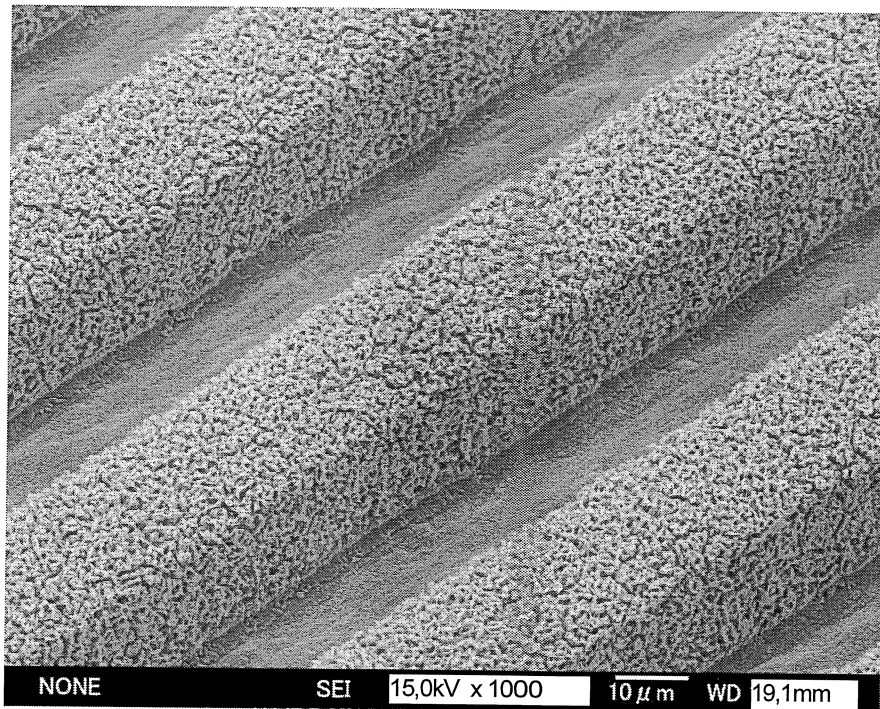


Fig. 18

