



(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)



1-0033179

(51)⁸ C23F 1/18; H05K 3/38; C23C 22/52

(13) B

(21) 1-2018-02138

(22) 20/10/2016

(86) PCT/EP2016/075228 20/10/2016

(87) WO2017/068042 27/04/2017

(30) 15191233.4 23/10/2015 EP

(45) 25/09/2022 414

(43) 27/08/2018 365A

(73) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)

Erasmusstraße 20, 10553 Berlin, Germany

(72) CUKIC, Tatjana (RS); WOOD, Neal (GB); HÜLSMANN, Thomas (DE).

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

(54) DUNG DỊCH XỬ LÝ BỀ MẶT ĐỒNG VÀ HỢP KIM ĐỒNG VÀ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ BỀ MẶT ĐỒNG HOẶC HỢP KIM ĐỒNG

(57) Sáng chế đề cập đến dung dịch xử lý bề mặt đồng và hợp kim đồng chứa axit và chất oxy hóa được chọn từ nhóm bao gồm hydro peroxit, peroxit kim loại, super-oxit kim loại và hỗn hợp chứa chúng, ít nhất một nguồn ion clorua và ít nhất một nguồn ion bromua. Dung dịch xử lý bề mặt này là đặc biệt hữu ích trong sản xuất bảng mạch in, nền mang IC và các linh kiện điện tử khác.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến dung dịch xử lý bề mặt đồng và hợp kim đồng và phương pháp xử lý bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng. Cụ thể, sáng chế đề cập đến dung dịch xử lý bề mặt đồng và hợp kim đồng mà hữu dụng trong lĩnh vực công nghiệp điện tử để sản xuất bảng mạch in, nền mang IC, v.v..

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong sản xuất bảng mạch in, bề mặt đồng được xử lý để thúc đẩy sự bám dính giữa bề mặt đồng và lớp bảo vệ trước khi phủ bề mặt đồng bằng lớp bảo vệ cản quang khắc ăn mòn, lớp bảo vệ mối hàn, v.v. dưới dạng lớp màng khô. Phương pháp đánh bóng có thể bao gồm việc đánh bóng cơ học như đánh bóng bằng đĩa và đánh bóng hoá học. Để xử lý nền mang mẫu hình dây mảnh, việc đánh bóng hoá học thường được sử dụng. Trong sản xuất bảng mạch in nhiều lớp, đã có đề xuất thúc đẩy sự bám dính giữa lớp đồng có mẫu hình dẫn điện và lớp nhựa, ví dụ, bằng cách tạo ra lớp oxit trên bề mặt đồng và khử lớp oxit trên đồng kim loại bằng chất khử trong khi vẫn giữ được dạng hình học của lớp oxit.

Đơn yêu cầu cấp patent Nhật số 51-27819 đề cập đến phương pháp khắc ăn mòn đồng hoặc hợp kim đồng bằng dung dịch nước hydro peroxit/axit sulfuric chứa 5-aminotetrazol. Tuy nhiên, do khó có thể tạo ra được bề mặt đồng một cách đồng đều bằng phương pháp được đề cập này, nên một phần của bề mặt đồng có thể bám dính vào lớp bảo vệ kém.

Patent Trung Quốc số 1177954 C đã bộc lộ dung dịch vi khắc ăn mòn dùng cho bề mặt đồng bằng cách sử dụng axit sulfuric, hydro peroxit, phenyltetrazol và ion clorua. Tuy nhiên, dung dịch khắc ăn mòn này không cho phép khắc ăn mòn đủ bề mặt đồng, dẫn đến việc bề mặt đồng được khắc ăn mòn chỉ phần bề mặt. Điều này dẫn đến việc trị số độ bền bám dính không đủ của nền hữu cơ được tạo tám nhiều lớp với bề mặt đồng đã được xử lý như vậy (xem Ví dụ 5a).

Cả đơn yêu cầu cấp patent Nhật số 2010-270365 lẫn US 7,232,528 đều đề cập đến việc cải thiện kết quả khắc ăn mòn như vậy và đều độc lập đề xuất dung dịch khắc ăn mòn đồng chứa hợp chất azol, axit vô cơ, muối bạc, hydro peroxit và ion halogenua. Việc sử dụng muối bạc đắt tiền là điều rất không mong muốn vì độ hòa tan của sản phẩm bạc và của hầu hết halogenua là cực kỳ thấp và đều thấp hơn nồng độ cần thiết đối với việc xử lý mong muốn. Do đó, ngay cả việc bổ sung ion bạc cũng không cải thiện các kết quả khắc ăn mòn. US 3,770,530 đã bộc lộ phương pháp khắc ăn mòn đồng bằng cách sử dụng dung dịch khắc ăn mòn axit chứa persulphat và azol.

Nói chung, bề mặt đồng khi xử lý oxy hóa đều trở nên bị đổi màu. Màu mong muốn của bề mặt đồng đã được khắc ăn mòn là hơi đỏ sang nâu và xỉn. Màu như vậy thường liên quan đến một mức độ nhám nhất định, nghĩa là mang lại sự bám dính tốt của các tấm nhiều lớp. Tuy nhiên, sự thay đổi màu sắc mong muốn còn phụ thuộc vào từng ứng dụng. Các lớp đồng có mặt trên bề mặt ngoài của tấm dạng lớp có màu hơi đỏ là mong muốn (ví dụ, đối với các ứng dụng màng khô và lớp bảo vệ khi hàn), trong khi các màu sẫm hơn có thể vẫn được chấp nhận được đối với các ứng dụng nhiều lớp, nơi bề mặt đồng đã được xử lý được giữ trong nền hữu cơ. Các thay đổi màu sắc như vậy cũng có thể là do lớp mỏng đồng oxit trên bề mặt hoặc sự tạo phức chất hữu cơ-đồng. Các thay đổi màu khác là không mong muốn và tạo ra phế liệu trong khi sản xuất vì các thiết bị phân tích trên dây chuyền tập trung vào màu sắc của bề mặt đồng.

Một hạn chế nữa của các phương pháp đã được mô tả trong lĩnh vực kỹ thuật này là sự xuất hiện của các quầng và các vết lõm không mong muốn khi lắng phủ lớp hoàn thiện cuối cùng như mạ nhúng thiếc hoặc ENIG (Electroless nickel immersion gold - mạ nhúng niken không dùng điện) lên bề mặt đồng đã được khắc ăn mòn đã có lớp che bảo vệ khi hàn hoặc lớp cản quang. Cả các quầng và các vết lõm này có thể là do sự bám dính không đủ giữa bề mặt đồng và nền hữu cơ. Nếu khi xử lý bằng dung dịch mạ kim loại được lắng phủ giữa nền hữu cơ và bề mặt đồng (thường trong vùng biên của hai loại này và bên dưới nền hữu cơ) thì lớp lắng phủ

kim loại như vậy có thể nhìn thấy được bằng mắt giống như các đốm hoặc các vòng nhạt màu trên kính hiển vi. Đây được gọi là các quầng.

Thông thường, nền hữu cơ được lắng phủ trên bề mặt đồng đã được khắc ăn mòn phải có các gờ hình chữ nhật. Nếu việc lắng phủ chính nền hữu cơ hoặc quy trình mạ kim loại để tạo cho các gờ như vậy ở các tam giác nhọn tạo ra dạng giống hình nêm (có thể nhìn thấy được trong mặt cắt ngang chẳng hạn) của nền hữu cơ, nên nó được gọi là vết lõm.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, để khắc phục các hạn chế và các nhược điểm của các giải pháp kỹ thuật đã biết, mục đích của sáng chế là đề xuất dung dịch xử lý đồng hoặc hợp kim đồng. Sáng chế đề xuất dung dịch xử lý đồng hoặc hợp kim đồng cho phép bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng được khắc ăn mòn một cách đồng đều với mức ăn mòn giữa các hạt được cải thiện một cách đáng kể. Trị số độ bền bám dính được cải thiện của nền hữu cơ được tạo tám nhiều lớp sau đó với bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng đã được xử lý như lớp cản quang (còn được gọi là mặt nạ quang) hoặc mặt nạ quang (còn được gọi là lớp bảo vệ khi hàn) là các đối tượng khác của sáng chế. Hơn thế nữa, bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng sẽ có màu hơi đỏ khiến cho chúng cũng có thể trở nên hữu dụng làm màng khô bảo vệ khi hàn và tránh được các quầng và vết lõm này.

Các mục đích nêu trên của sáng chế đạt được bằng cách tạo ra dung dịch xử lý bề mặt đồng và hợp kim đồng chứa axit, chất ức chế ăn mòn azol, chất oxy hóa thích hợp để oxy hóa đồng, ít nhất một nguồn ion clorua và ít nhất một nguồn ion bromua, khác biệt ở chỗ, chất oxy hóa thích hợp để oxy hóa đồng được chọn từ nhóm bao gồm hydro peroxit, peroxit kim loại, superoxit kim loại và hỗn hợp chứa chúng.

Các mục đích này còn đạt được bằng phương pháp xử lý bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng theo sáng chế bao gồm các bước:

- (i) chuẩn bị nền mang có ít nhất một bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng; và

(ii) xử lý ít nhất một phần của bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng nêu trên bằng dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là ảnh chụp qua kính hiển vi điện tử quét (*Scanning Electron Microscope* - SEM) mặt cắt ngang của bề mặt đồng đã được xử lý bằng dung dịch khắc ăn mòn thông thường đối với bề mặt đồng và hợp kim đồng đã biết (Ví dụ 3a). Bề mặt này cho thấy sự thâm thấu rất thấp của dung dịch khắc ăn mòn và có cấu trúc giống tóc.

Fig.2 là ảnh chụp SEM mặt cắt ngang của bề mặt đồng đã được xử lý bằng dung dịch xử lý bề mặt đồng và hợp kim đồng theo sáng chế. Fig.2 liên quan đến Ví dụ 3c, cho thấy việc tạo ra vết lõm sâu từ quá trình khắc ăn mòn.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dung dịch xử lý bề mặt đồng và hợp kim đồng theo sáng chế chứa axit, chất ức chế ăn mòn azol và chất oxy hóa thích hợp để oxy hóa đồng, khác biệt ở chỗ, dung dịch này còn chứa ít nhất một nguồn ion clorua và ít nhất một nguồn ion bromua. Trong bản mô tả này, dung dịch này được gọi là “dung dịch xử lý bề mặt”.

Tốt hơn là, dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế chứa nguồn ion clorua, trong đó nồng độ của ion clorua trong dung dịch xử lý bề mặt này nằm trong khoảng từ 1 đến 20 mg/L và nguồn sắt bromua, trong đó nồng độ của ion bromua trong dung dịch xử lý bề mặt này nằm trong khoảng từ 1 đến 40 mg/L.

Thậm chí còn tốt hơn nữa là, nồng độ của ion clorua trong dung dịch xử lý bề mặt này nằm trong khoảng từ 5 đến 10 mg/L và nồng độ của ion bromua trong dung dịch xử lý bề mặt này nằm trong khoảng từ 5 đến 30 mg/L.

Dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế chứa ít nhất một nguồn ion clorua. Các nguồn ion clorua thích hợp là các muối clorua tan trong nước. Tốt hơn là, ít nhất một nguồn ion clorua được chọn từ nhóm bao gồm hydro clorua, clorua kim loại hòa tan trong nước như clorua kiềm như lithi clorua, natri clorua, kali clorua và xesi clorua, clorua kiềm thổ như mangan clorua, canxi clorua, stronti clorua và bari

clorua, clorua kim loại chuyển tiếp như mangan clorua, sắt clorua, coban clorua, niken clorua, đồng clorua và kẽm clorua, amoni clorua và hỗn hợp chứa chúng. Tốt hơn nữa là, ít nhất một nguồn ion clorua được chọn từ nhóm bao gồm hydro clorua, clorua kiềm và amoni clorua.

Dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế chứa ít nhất một nguồn ion bromua. Các nguồn ion bromua thích hợp là các muối bromua tan trong nước. Tốt hơn là, ít nhất một nguồn ion bromua được chọn từ nhóm bao gồm hydro bromua, bromua kim loại tan trong nước như bromua kiềm như lithi bromua, natri bromua, kali bromua và xesi bromua, bromua kiềm thổ như mangan bromua, canxi bromua, stronti bromua và bari bromua, bromua kim loại chuyển tiếp như mangan bromua, sắt bromua, coban bromua, niken bromua, đồng bromua và kẽm bromua, amoni bromua và hỗn hợp chứa chúng. Tốt hơn nữa là, ít nhất một nguồn ion bromua được chọn từ nhóm bao gồm hydro bromua, bromua kiềm, amoni bromua và kẽm bromua.

Các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng việc sử dụng ít nhất một nguồn ion clorua và ít nhất một nguồn ion bromua trong dung dịch xử lý bề mặt sẽ có một số tác dụng có lợi như:

- a) sự ăn mòn giữa các hạt được cải thiện trên bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng (xem Ví dụ 3 và các hình vẽ từ Fig.1 đến Fig.2) tạo ra các vết lõm sâu trên bề mặt đồng (hợp kim đồng);
- b) độ nhám của bề mặt đồng và hợp kim đồng đã được xử lý như vậy được tăng lên (xem Ví dụ 2); và
- c) trị số độ bền bám dính của nền hữu cơ được tạo tám nhiều lớp trên bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng đã được xử lý như vậy được cải thiện một cách đáng kể (xem các ví dụ 1 và 2 chẳng hạn).

Như có thể thấy được từ ví dụ 2, tác dụng của việc sử dụng ít nhất một nguồn ion clorua và ít nhất một nguồn ion bromua đến trị số độ bền bám dính là tác dụng hiệp đồng. Trong bản mô tả này, độ nhám tăng được hiểu là độ sâu của vết lõm lớn hơn mặc dù có thể có được độ vi nhám thấp hơn (xem các hình vẽ 1 đến 2).

Xử lý dòng ngược là quy trình xử lý mà trong đó vừa hàn thường được sử dụng để gắn tạm thời hoặc vĩnh cửu một hoặc nhiều bộ phận vào đệm đỡ tiếp xúc của chúng trong quá trình sản xuất mạch in. Thông thường, việc xử lý dòng ngược bao gồm một số profin nhiệt độ riêng lẻ với sự tăng nhiệt độ và nhiệt độ cao nhất. Nhiệt độ cao nhất cần thiết thường trên 250°C vì nhiệt độ này là cần thiết để hóa lỏng hầu hết vừa hàn. Nhiệt độ cao này là cao hơn trị số T_g (nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh) của hầu hết nền hữu cơ (như vật liệu điện môi) và do đó, việc xử lý dòng ngược thường dẫn đến việc làm giảm trị số độ bền bám dính của bề mặt đồng và mối hàn thiếc hoặc nền hữu cơ đặt trên đó. Có lợi, nếu mức độ giảm này được hạn chế đáng kể khi sử dụng dung dịch xử lý bề mặt và phương pháp theo sáng chế (xem Ví dụ 4 chẳng hạn).

Dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế chứa ít nhất một chất oxy hóa thích hợp để oxy hóa đồng. Ít nhất một chất oxy hóa thích hợp để oxy hóa đồng được chọn từ nhóm bao gồm hydro peroxit, peroxit kim loại như natri peroxit, kali peroxit và superoxit kim loại như kali superoxit (KO_2) và hỗn hợp chứa chúng. Để ngăn ngừa sự phân huỷ của peroxit, các hợp chất bổ sung khác như axit *p*-phenolsulphonic có thể được bổ sung vào.

Tốt hơn là, nồng độ của ít nhất một chất oxy hóa nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10% khối lượng, tốt hơn nữa là nồng độ của ít nhất một chất oxy hóa nằm trong khoảng từ 1,0 đến 5,0% khối lượng.

Tốt hơn là, dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế chứa ít nhất một axit được chọn từ axit sulfuric, axit metan sulfuric, axit nitric, axit phosphoric và hỗn hợp chứa chúng, tốt hơn nữa là từ axit sulfuric, axit metan sulfuric, axit nitric và hỗn hợp chứa chúng, thậm chí còn tốt hơn nữa là từ axit sulfuric, axit metan sulfuric và hỗn hợp chứa chúng, thậm chí còn tốt hơn nữa là axit sulfuric.

Tốt hơn là, nồng độ của ít nhất một axit nằm trong khoảng từ 10 đến 250 g/L.

Dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế chứa ít nhất một chất ức chế ăn mòn azol được chọn từ nhóm bao gồm benzotriazol, 5-metylbenzotriazol, 1*H*-1,2,3-

methylbenzotriazol, imidazol, 1*H*-1,2,3-triazol, 4-methylthiazol, 3-amino-1*H*-1,2,4-triazol, 1*H*-tetrazol, 5metyl-1*H*-tetrazol, 5-phenyl-1*H*-tetrazol và 5-amino-1*H*-tetrazol. Tốt hơn là, chất ức chế ăn mòn azol được chọn từ 1*H*-tetrazol, 5-metyl-1*H*-tetrazol, 5-phenyl-1*H*-tetrazol và 5-amino-1*H*-tetrazol như các dẫn xuất tetrazol tạo cho dung dịch xử lý bề mặt có độ ổn định tăng. Có lợi nếu, các chất ức chế ăn mòn azol bổ sung làm giảm sự ăn mòn của các bề mặt kim loại cần được xử lý do sự tạo ra lớp azol bảo vệ và đôi khi chúng cũng làm hạn chế mức độ tạo chất kết tủa từ dung dịch trong khi sử dụng. Đôi khi, sau khi hòa tan đồng từ bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng, các chất kết tủa tạo ra làm hạn chế thời hạn sử dụng của dung dịch xử lý bề mặt.

Nồng độ của ít nhất một chất ức chế ăn mòn azol nằm trong khoảng từ 0,01 đến 2,0% khối lượng.

Dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế tùy ý chứa ít nhất một nguồn ion đồng. Muối đồng hòa tan trong nước bất kỳ cũng là hữu dụng làm nguồn ion đồng, tốt hơn là đồng (II) sulphat hoặc hydrat của chúng được sử dụng. Nồng độ của ion đồng tùy ý trong dung dịch xử lý bề mặt này nằm trong khoảng từ 1 đến 50 g/L.

Theo một phương án của sáng chế, dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế không chứa ion bạc được bổ sung một cách có chủ ý (không tính các tạp chất có mặt với lượng vết thường có mặt trong các nguyên liệu thô có độ tinh khiết kỹ thuật). Các ion bạc như vậy có nhược điểm là làm giảm lượng ion halogenua do độ hòa tan cực kỳ thấp của halogenua bạc trong các dung dịch nước và do vậy làm suy giảm đặc tính khắc ăn mòn của dung dịch xử lý bề mặt.

Dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế là dung dịch nước. Điều này có nghĩa là dung môi chủ yếu là nước. Các dung môi khác có thể trộn lẫn với nước như các dung môi phân cực bao gồm rượu, glycol và glycol ete có thể được bổ sung. Để không làm ảnh hưởng đến môi trường, tốt hơn là sử dụng chỉ nước (tức là, nước chiếm lượng lớn hơn 99% tổng khối lượng dung môi).

Tốt hơn là, trị số pH của dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế ≤ 2 , tốt hơn nữa là ≤ 1 .

Theo một phương án của sáng chế, dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế chứa:

- a) ít nhất một axit
- b) ít nhất một chất oxy hóa
- c) ít nhất một nguồn ion clorua
- d) ít nhất một nguồn ion bromua
- e) ít nhất một chất ức chế ăn mòn azol.

Theo phương án khác của sáng chế, dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế chứa hoặc có:

- a) ít nhất một axit
- b) ít nhất một chất oxy hóa
- c) ít nhất một nguồn ion clorua
- d) ít nhất một nguồn ion bromua
- e) ít nhất một chất ức chế ăn mòn azol
- f) ít nhất một nguồn ion đồng.

Dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế có thể được tạo ra bằng cách hoà tan tất cả các thành phần trong nước. Nếu gặp phải các vấn đề về độ hòa tan, có thể sử dụng chất điều chỉnh độ pH như các axit để làm tăng độ hòa tan của các thành phần cần được hoà tan. Dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế cũng có thể được tạo ra bằng cách điều chế dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế dưới dạng cô đặc mà sau đó được pha loãng và/hoặc được trộn trước khi sử dụng.

Để làm tăng thời hạn sử dụng của dung dịch xử lý bề mặt này, tốt hơn là điều chế dung dịch xử lý bề mặt dùng ngay ngay trước khi thực hiện phương pháp theo sáng chế. Ví dụ, hydro peroxit có thể được trộn với dung dịch axit sulfuric chứa chất ức chế ăn mòn azol và/hoặc nguồn ion đồng, hoặc dung dịch đã được tạo ra có thể được bổ sung trực tiếp trước khi sử dụng để thiết lập các nồng độ mong muốn của mỗi thành phần.

Hỗn hợp của ít nhất một nguồn ion clorua và ít nhất một nguồn ion bromua được sử dụng trong dung dịch xử lý bề mặt đồng và hợp kim đồng để khắc ăn mòn bề mặt đồng và hợp kim đồng nêu trên. Việc sử dụng hỗn hợp của ít nhất một nguồn ion clorua và ít nhất một nguồn ion bromua trong dung dịch xử lý bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng như vậy dẫn đến việc cải thiện khả năng chịu ăn mòn của bề mặt đồng và hợp kim đồng cho phép, *không kể những đặc tính khác*, trị số độ bền bám dính của nền hữu cơ được tạo tám nhiều lớp sau đó trên đó được cải thiện.

Dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế là hữu dụng để khắc ăn mòn bề mặt đồng và hợp kim đồng, do vậy cho phép nền hữu cơ sau đó dính chặt vào bề mặt đồng và hợp kim đồng này.

Phương pháp xử lý bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng theo sáng chế bao gồm các bước:

- (i) chuẩn bị nền mang có ít nhất một bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng; và
- (ii) cho ít nhất một phần của bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng nêu trên tiếp xúc với dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế.

Các bước được thực hiện theo trình tự nêu trên.

Trong bản mô tả này, nền mang có thể là nền mang bất kỳ có ít nhất một bề mặt đồng và hợp kim đồng. Các nền mang này có thể được làm bằng đồng hoặc hợp kim đồng với toàn bộ bề mặt của chúng hoặc theo cách khác, chúng có các bề mặt được làm bằng đồng hoặc hợp kim đồng. Tốt hơn là, nền mang này được chọn từ lá đồng, lá hợp kim đồng, bảng mạch in, nền mang IC, và tám nhiều lớp phủ đồng (CCL).

Trong bản mô tả này, tốt hơn là bề mặt đồng được làm bằng đồng với lượng chiếm 99% khối lượng hoặc lớn hơn. Tốt hơn là, bề mặt hợp kim đồng là bề mặt chứa 90 đến 99% khối lượng đồng, với lượng còn lại là bo, silic, phospho hoặc kim loại khác như niken, sắt, cadimi và các kim loại tương tự.

Được đặc biệt ưu tiên là bề mặt đồng (hợp kim đồng).

Tốt hơn là, bề mặt đồng (hợp kim đồng) được lắng phủ điện phân, tốt hơn nữa là bề mặt đồng (hợp kim đồng) được lắng phủ điện phân có cỡ hạt trung bình d_{50} nằm trong khoảng từ 1 đến $5\mu\text{m}$ như được xác định bằng SEM (kính hiển vi điện tử quét).

Bước (ii) ở đây được gọi là “bước xử lý”. Việc tiếp xúc của ít nhất một phần của bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng với dung dịch xử lý bề mặt có thể được thực hiện bằng phương pháp bất kỳ đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Thông thường, dung dịch xử lý bề mặt có thể được phun, được xoa hoặc theo cách khác được đưa lên bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng hoặc bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng có thể được nhúng hoặc được ngâm trong dung dịch xử lý bề mặt. Dung dịch xử lý bề mặt cũng là hữu dụng trong thiết bị mạ theo phương nằm ngang, thiết bị mạ có băng tải dạng cuộn, và theo phương thẳng đứng.

Tốt hơn là, nhiệt độ của dung dịch xử lý bề mặt ở bước (ii) nằm trong khoảng từ 20 đến 50°C . Nhiệt độ của dung dịch xử lý bề mặt càng cao thì quá trình khắc ăn mòn của bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng diễn ra càng nhanh. Tuy nhiên, nhiệt độ quá cao sẽ gây hại đến độ ổn định của dung dịch xử lý bề mặt.

Thời gian tiếp xúc của dung dịch xử lý bề mặt và bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng phải được điều chỉnh để có được nhiệt độ của dung dịch xử lý bề mặt. Thời gian tiếp xúc của dung dịch xử lý bề mặt và bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng thường nằm trong khoảng từ 5 đến 300 giây. Trong một số trường hợp, tốt hơn là điều chỉnh thời gian tiếp xúc để có được độ sâu khắc ăn mòn mong muốn. Điều này có thể được thực hiện bằng các thử nghiệm thông thường.

Tốt hơn là, cung cấp nguồn cấp không khí hoặc nguồn cấp oxy vào dung dịch xử lý bề mặt trong khi cho nó tiếp xúc với bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng. Ví dụ, nguồn cấp không khí hoặc nguồn cấp oxy có thể được tạo ra bằng cách sục các chất khí này vào dung dịch xử lý bề mặt. Điều này làm cải thiện quá trình trộn và làm giảm thời gian xử lý cần thiết và/hoặc cải thiện độ đồng đều của sản phẩm khắc ăn mòn.

Phương pháp theo sáng chế có thể bao gồm bước tráng bằng các dung môi như nước trong khi thực hiện từng bước xử lý. Đặc biệt là, sau khi cho bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng tiếp xúc với dung dịch xử lý bề mặt, tốt hơn là rửa bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng bằng nước để loại bỏ các vật còn lại không mong muốn bất kỳ của dung dịch nêu trên. Phương pháp theo sáng chế có thể còn bao gồm bước làm khô. Ví dụ, có thể rửa bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng bằng nước nóng sau bước xử lý này, sau đó là làm khô bằng không khí nóng hoặc bằng lò sấy. Sau đó, bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng có thể được ngâm hoặc được xử lý theo cách khác bằng dung dịch axit loãng (ví dụ dung dịch axit clohydric có nồng độ 10% khối lượng hoặc dung dịch axit sulfuric có nồng độ 10% khối lượng) trước khi thực hiện việc xử lý thêm bất kỳ.

Phương pháp xử lý bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng theo sáng chế tùy ý còn bao gồm bước:

(ia) xử lý sơ bộ bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng.

Bước (ia) (“xử lý sơ bộ”) được thực hiện giữa bước (i) và (ii). Các phương pháp xử lý sơ bộ bề mặt đồng và hợp kim đồng là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Việc xử lý sơ bộ như vậy bao gồm. *Không kể những việc khác*, việc làm sạch loại bỏ các lớp không mong muốn như cromat và/hoặc các lớp oxit, và lắng phủ các đơn lớp hữu cơ (ví dụ các đơn lớp chứa các chất ức chế ăn mòn azol).

Việc làm sạch bề mặt đồng và hợp kim đồng có thể đạt được bằng các phương pháp khác nhau đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Thông thường, các bước làm sạch như vậy sử dụng dung dịch nước có thể là axit hoặc kiềm tùy ý chứa các chất hoạt động bề mặt và/hoặc các dung môi như glycol. Các lớp cromat có thể được loại ra bằng cách xử lý oxy hóa nhờ sử dụng, ví dụ, các dung dịch nước chứa natri persulphat và/hoặc chất oxy hóa khác. Các lớp oxit hoặc các phần còn lại không mong muốn khác trên bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng có thể được loại ra bằng cách xử lý bằng dung dịch nước kiềm. Các đơn lớp hữu cơ có thể được tạo ra bằng cách xử lý bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng bằng các dung dịch nước chứa các chất ức chế ăn mòn azol như benzotriazol.

Tùy ý và tốt hơn là phương pháp xử lý bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng theo sáng chế còn bao gồm bước sau:

- (iii) cho bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng tiếp xúc với dung dịch nhúng sau xử lý chứa kiềm.

Bước này được gọi là “bước nhúng sau xử lý vào dung dịch kiềm”. Dung dịch nhúng sau xử lý chứa kiềm như vậy giúp duy trì trị số độ bền bám dính của bề mặt đồng đã được xử lý hoặc hợp kim đồng sau khi xử lý dòng ngược. Tùy ý bước (iii) (bước nhúng sau xử lý vào dung dịch kiềm) được bao gồm trong phương pháp xử lý bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng theo sáng chế sau bước (ii) (bước xử lý). Việc cho bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng tiếp xúc với dung dịch nhúng sau xử lý chứa kiềm được chọn từ các phương pháp tiếp xúc tương tự như phương pháp nêu trên để cho dung dịch xử lý bề mặt tiếp xúc với bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng ở bước (ii). Các phương pháp tiếp xúc giống hoặc khác nhau có thể được chọn. Nếu bước nhúng sau xử lý vào dung dịch kiềm được thực hiện, có lợi nếu rửa bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng kỹ hoặc theo cách khác loại bỏ phần kiềm còn lại ra khỏi nó, trước khi phủ lớp cản quang.

Dung dịch nhúng sau xử lý chứa kiềm là dung dịch nước chứa ít nhất một nguồn ion hydroxit (OH^-). Các nguồn ion hydroxit như vậy có thể là các hợp chất hòa tan trong nước bất kỳ mà khi tiếp xúc với nước giải phóng hoặc theo cách khác tạo ra ion hydroxit như các bazơ. Tốt hơn là, các nguồn ion hydroxit được chọn từ hydroxit kim loại như hydroxit kiềm và amin như amoniac. Tốt hơn là, nồng độ của ion hydroxit trong dung dịch nhúng sau xử lý chứa kiềm ít nhất là 0,5 mol/L.

Tùy ý và tốt hơn là phương pháp xử lý bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng theo sáng chế còn bao gồm bước sau:

- (iv) cho nền mang có ít nhất một bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng tiếp xúc với nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 90 đến 200°C.

Bước này được gọi là “bước xử lý nhiệt”. Bước xử lý nhiệt có tác dụng làm hạn chế mức giảm trị số độ bền bám dính sau khi xử lý dòng ngược. Việc kết hợp với bước nhúng sau xử lý vào dung dịch kiềm (tùy ý bước (iii)), có tác dụng làm

hạn chế mức giảm trị số độ bền bám dính sau khi xử lý dòng ngược, thậm chí còn rõ rệt hơn. Tùy ý bước (iv) được bao gồm trong phương pháp xử lý bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng theo sáng chế sau bước (ii). Nếu phương pháp theo sáng chế cũng bao gồm tùy ý bước (iii) (bước nhúng sau xử lý vào dung dịch kiềm), bước xử lý nhiệt được thực hiện sau bước nhúng sau xử lý vào dung dịch kiềm này.

Thời gian thực hiện bước xử lý nhiệt phụ thuộc vào nhiệt độ được sử dụng. Thông thường, việc xử lý nhiệt kéo dài trong thời gian từ 60 đến 120 phút. Tuy nhiên, thời gian thực hiện bước xử lý nhiệt dài hơn hoặc ngắn hơn mà là hữu dụng tùy thuộc vào hiệu quả mong muốn.

Nhiệt độ cao có thể được tạo ra bằng nhiều cách đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này và các cách này không bị giới hạn một cách cụ thể. Bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng có thể được để trong lò bằng cách sử dụng, ví dụ, lò chịu nhiệt; các bề mặt này có thể được chiếu xạ điện từ (sử dụng, ví dụ, thiết bị làm nóng hồng ngoại) hoặc có thể được xử lý nhiệt bằng phương pháp bất kỳ khác.

Tốt hơn nữa là, nền mang có ít nhất một bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng được cho tiếp xúc với nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 90 đến 200°C. Nền mang có ít nhất một bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng thường được cho tiếp xúc với nhiệt độ cao trong thời gian từ 30 đến 120 phút. Thời gian để thực hiện bước xử lý nhiệt cũng phụ thuộc vào nhiệt độ được chọn và có thể là nằm ngoài các khoảng nêu trên. Nói chung, nếu nền mang được xử lý trong khoảng thời gian quá ngắn, thì sự giảm trị số độ bền bám dính sau khi xử lý dòng ngược là không tránh được. Nếu nền mang được xử lý trong khoảng thời gian quá dài ở nhiệt độ cao, thì vẻ thẩm mỹ bề ngoài có thể là kém và sự thay đổi màu không mong muốn có thể xảy ra.

Theo phương án được ưu tiên hơn, phương pháp xử lý bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng theo sáng chế tùy ý bao gồm các bước (iii) và (iv) (xem Ví dụ 5).

Tùy ý và tốt hơn là phương pháp xử lý bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng theo sáng chế còn bao gồm bước sau:

(v) tạo lớp nền hữu cơ trên bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng đã được xử lý.

Nền hữu cơ này bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở các tấm có sẵn, lớp che bảo vệ khi hàn, lớp cản quang và các loại tương tự. Các tấm có sẵn là nhựa được gia cường bằng sợi, nền epoxy được gia cường bằng sợi thủy tinh thường được sử dụng như FR-4 và FR-5.

Theo cách khác, để tiến hành bước (v) hoặc bước tạo lớp nền hữu cơ lên bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng đã được xử lý, có thể lắng phủ lớp hoàn thiện lên bề mặt đồng đã được xử lý hoặc hợp kim đồng hoặc các phần của chúng bao gồm các lớp hoàn thiện như vậy, như thiếc được tạo ra sau khi nhúng, vàng nhúng niken không dùng điện (ENIG), vàng không dùng điện paladi không dùng điện niken không dùng điện (ENEPIG), vàng không dùng điện paladi không dùng điện (EPIG), bạc được tạo ra sau khi nhúng, chất bảo quản hàn hữu cơ (OSP) và các chất tương tự. Các lớp hoàn thiện này là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các phương pháp lắng phủ thiếc hữu dụng, ví dụ, bao gồm mạ nhúng thiếc như đã được mô tả trong EP 2476779 B1.

Theo sáng chế, có lợi nếu các quãng và các vết lõm có thể được ngăn ngừa khi xử lý bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng bằng dung dịch xử lý bề mặt và phương pháp theo sáng chế (xem Ví dụ 6).

Dưới đây là các ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế dùng để minh họa sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Lá đồng ED được sử dụng trong các thử nghiệm có cỡ hạt trung bình nằm trong khoảng từ 0,5-3 μm như được xác định bằng SEM đối với các mẫu được đánh bóng bằng điện. Các dung dịch xử lý bề mặt được điều chế bằng cách hoà tan tất cả các thành phần trong nước hoặc nếu cần trong dung dịch natri hydroxit loãng.

Các trị số độ bền bám dính

Mức độ bám dính giữa bề mặt đồng đã được xử lý và nền hữu cơ được xác định. Trị số độ bền bám dính (còn được gọi là trị số độ bền tróc) được đo theo phương pháp đã được mô tả trong IPC-TM-650 Test Methods Manual Number 2.4.8 revision C.

Độ nhám bề mặt

Độ nhẵn của bề mặt ngoài được xác định bằng kính hiển vi lực nguyên tử quét (Sản phẩm của Digital Instruments, NanoScope được trang bị PointProbe® của nhà sản xuất Nanosensors có bán kính của đầu nhỏ hơn 7 nm), kích thước quét: 5 x 5 μm , quét ở chế độ nhẵn. Các trị số R_{SAI} (mức tăng diện tích bề mặt tương đối) thu được bằng các phép đo này và được nêu trong các ví dụ tương ứng dưới đây.

Quan sát SEM

Việc xác định đặc điểm bằng kính hiển vi đối với bề mặt đồng được thực hiện sử dụng các kính hiển vi điện tử quét Carl Zeiss SMT Ltd. EVO15-07.05 hoặc Helios NanoLab 650 (SEM, cả hai đều là sản phẩm của Công ty FEI). Độ sâu vết lõm được đo bằng SEM trên mặt cắt ngang.

Xử lý dòng ngược

Nền mang được xử lý dòng ngược trong lò có 5 vùng với tổng độ dài của vùng được làm nóng là 246 cm. Nhiệt độ cao nhất là 280°C. Các vùng khác là các cùng có nhiệt độ 160°C, 180°C, 195°C, 210°C và tốc độ vận chuyển là 60 cm/phút. Việc xử lý dòng ngược được thực hiện trong môi trường khí nitơ. Việc xử lý dòng ngược được lặp lại với tổng năm lần sao cho tổng thời gian dừng trong vùng được làm nóng được bổ sung lên đến gần 20,5 phút.

Độ sâu trung bình của vết lõm

Độ sâu trung bình của vết lõm là trị số trung bình của độ sâu của vết lõm được đo thông qua SEM. Ít nhất, năm trị số khác nhau được đo từ các pic tương ứng của bề mặt đồng còn lại đến các hốc liền kề (cũng xem các hình vẽ từ Fig.1 đến Fig.2). Sau đó, trị số trung bình được tính toán.

Ví dụ 1: Sự phụ thuộc của độ bền bám dính vào nồng độ ion bromua

Môi dung dịch xử lý bề mặt chứa 50 mL/L hydro peroxit (35% khối lượng), 130 mL/L axit sulfuric (50% khối lượng), 0,7 g/L chất ức chế ăn mòn azol và 10 mg/L ion clorua (được tạo ra dưới dạng natri clorua) và lượng thay đổi ion

bromua (được tạo ra dưới dạng natri bromua) được thể hiện trong bảng dưới đây được điều chế.

Các lá đồng ED được xử lý sơ bộ bằng dung dịch nước chứa 150 g/L natri persulphat và 130 mL/L axit sulfuric (50% khối lượng) ở nhiệt độ 35°C trong thời gian 15 giây để loại bỏ lớp cromat. Sau khi rửa bằng nước đã khử ion, chúng được làm sạch bằng dung dịch đậm đặc BondFilm Cleaner ALK có nồng độ 100 mL/L (sản phẩm của Atotech Deutschland GmbH) trong nước đã khử ion trong thời gian 3 phút ở nhiệt độ 50°C. Sau khi rửa tiếp bằng nước đã khử ion, các lá đồng ED đã được xử lý như vậy được ngâm trong dung dịch xử lý bề mặt nêu trên ở nhiệt độ 45°C trong thời gian khoảng 60 giây. Thời gian xử lý được điều chỉnh để có độ sâu khắc ăn mòn so sánh được như được thể hiện trong các bảng dưới đây đối với tất cả các mẫu thử nghiệm. Sau khi rửa tiếp, các mẫu được làm khô bằng không khí nóng (60 °C).

Tất cả các mẫu được tạo tám nhiều lớp trong máy ép nhiều lớp với các tấm có sẵn theo các đặc điểm kỹ thuật được nêu được mô tả trong dữ liệu vật liệu tương ứng của các tấm. Trong khi thực hiện phương pháp này, tấm có sẵn nửa đóng rắn bằng epoxy được đóng rắn và được liên kết với bề mặt kim loại đồng đã được xử lý. Isola 104 ML FR-4 (“FR-4”) từ Isola Group S.a.r.l. được sử dụng làm tấm có sẵn ($T_g=135$ °C). Các trị số độ bền bám dính được đo và các kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1: Sự phụ thuộc của trị số độ bền bám dính vào tấm có sẵn FR-4

Ví dụ số	Độ sâu của vết lõm c (Br ⁻)	Độ bền bám dính [N/cm]		
		0,5 µm	0,8 µm	1,0 µm
1a (so sánh)	0 mg/L	4,6	6,5	7,2
1b (theo sáng chế)	5 mg/L	6,0	8,3	9,2
1c (theo sáng chế)	10 mg/L	6,0	8,3	9,6

Có thể thấy rằng độ bền bám dính làm tăng khi bổ sung ion bromua vào dung dịch xử lý bề mặt. Độ bền bám dính cải thiện cũng không phụ thuộc vào độ sâu của vết lõm.

Ví dụ 2: Tác dụng hiệp đồng ion clorua và ion bromua

Mỗi dung dịch xử lý bề mặt chứa 35 mL/L hydro peroxit (35% khối lượng), 130 mL/L axit sulfuric (50% khối lượng), 10 g/L chất ức chế ăn mòn azol và ion clorua (được tạo ra dưới dạng natri clorua) và ion bromua (được tạo ra dưới dạng natri bromua) với các nồng độ như được thể hiện trong bảng dưới đây được điều chế. Các dung dịch xử lý bề mặt này được sử dụng trực tiếp sau khi bổ sung (Ngày 1 trong bảng dưới đây) và sau khi được lưu giữ trong thời gian 1 ngày (Ngày 2).

Lá đồng ED được xử lý sơ bộ bằng dung dịch nước chứa 150 g/L natri persulphat và 130 mL/L axit sulfuric (50% khối lượng) ở nhiệt độ 35°C trong thời gian 15 giây để loại bỏ lớp cromat. Sau khi rửa bằng nước đã khử ion, chúng được ngâm trong dung dịch đậm đặc BondFilm Cleaner UC có nồng độ 100 mL/L (sản phẩm của Atotech Deutschland GmbH) trong nước đã khử ion trong thời gian 3 phút ở nhiệt độ 50°C, được rửa lại bằng nước đã khử ion, và được làm sạch bằng dung dịch đậm đặc BondFilm Cleaner ALK có nồng độ 100 mL/L (sản phẩm của Atotech Deutschland GmbH) trong nước đã khử ion trong thời gian 3 phút ở nhiệt độ 50°C. Sau khi rửa tiếp bằng nước đã khử ion, lá đồng ED đã được xử lý như vậy được ngâm trong dung dịch xử lý bề mặt nêu trên ở nhiệt độ 45°C trong thời gian khoảng 60 giây. Thời gian xử lý được điều chỉnh để độ sâu khắc ăn mòn so sánh được như được thể hiện trong bảng dưới đây đối với tất cả các mẫu thử nghiệm. Sau khi rửa lại, các mẫu được làm khô bằng quạt gió ở nhiệt độ 60°C. Các mẫu được tạo tám nhiều lớp trên các tấm có sẵn như được mô tả trong Ví dụ 1. Các kết quả về trị số độ bền bám dính và độ nhám bề mặt đo được được tóm tắt trong Bảng 2.

Bảng 2: Trị số độ bền bám dính của bề mặt đồng được xử lý bằng các dung dịch xử lý bề mặt, độ sâu khắc ăn mòn 1,2 μm .

Ví dụ	c (Cl ⁻) [mmol/L]	c (Br ⁻) [mmol/L]	Trị số độ bền bám dính [N/cm]		RSAI [%]
			Ngày 1	Ngày 2	
2a (so sánh)	0	0,56	7	2,3	90
2b (so sánh)	0,28	0	6,3	-	105
2c (theo sáng chế)	0,28	0,28	7,8	8,0	170
2d (so sánh)	0,56	0	7,2	7,2	150

Các lá ED được xử lý bằng dung dịch xử lý bề mặt chỉ chứa ion bromua (ví dụ so sánh 2a) cho trị số độ bền bám dính ban đầu tốt nhưng các trị số này bị giảm nhanh và sau 1 ngày, thu được chỉ trị số độ bền bám dính không đáng kể.

Dung dịch của ví dụ so sánh 2b và 2d chỉ chứa ion clorua mà không chứa ion bromua. Trị số độ bền bám dính ban đầu có thể so sánh được với trị số độ bền bám dính của ví dụ so sánh 2a và sự giảm độ bền bám dính là nhỏ hơn đáng kể trong trường hợp nồng độ ion clorua cao hơn.

Khi so sánh với dung dịch xử lý bề mặt chỉ chứa một nguồn ion halogenua, Ví dụ 2c theo sáng chế cho trị số độ bền bám dính thậm chí còn cao hơn do tác dụng hiệp đồng của hai nguồn ion halogenua có mặt trong dung dịch xử lý bề mặt. Không có sự giảm độ bền bám dính khi sử dụng dung dịch xử lý bề mặt đã được hóa già (Ngày 2), độ nhám thậm chí còn rõ rệt hơn trong trường hợp nồng độ ion clorua cao (Ví dụ 2d) và lá đồng có màu nâu hơi sậm mong muốn.

Và điều quan trọng là, trị số độ bền bám dính của Ví dụ 2c theo sáng chế thậm chí còn cao hơn so với các ví dụ so sánh 2a và 2d mà chứa cùng một lượng ion halogenua nhưng chỉ chứa một loại ion halogenua, tức là clorua hoặc bromua. Hơn thế nữa, độ nhám bề mặt được đo đối với tất cả các mẫu và mức tăng này là cao nhất đối với ví dụ 2c theo sáng chế.

Ví dụ 3: Độ sâu trung bình của vết lõm theo thời gian

Các dung dịch xử lý bề mặt của Ví dụ 1 được sử dụng để xử lý các lá đồng ED như được mô tả trong Ví dụ 1 trong thời gian xử lý đã cho là 60 giây. Sau đó, độ sâu trung bình của vết lõm được đo theo nồng độ ion bromua. Các kết quả được tóm tắt trong Bảng 3.

Bảng 3: Độ sâu trung bình đo được của vết lõm trên FR-4 (độ sâu khắc ăn mòn 0,8 μm)

Ví dụ số	c (Br^-)	Độ sâu trung bình của vết lõm
3a (So sánh)	0 mg/L	0,7 μm
3b (Theo sáng chế)	5 mg/L	1,2 μm
3c (Theo sáng chế)	10 mg/L	1,2 μm

Các ảnh chụp SEM được thể hiện trên các hình vẽ Fig.1 và Fig. 2. Fig.1 tương ứng với Ví dụ 3a, và Fig.2 tương ứng với Ví dụ 3c. Trên Fig.1, có thể thấy được rằng việc khắc ăn mòn bằng dung dịch xử lý bề mặt của ví dụ so sánh 3a đã thu được cấu trúc giống tóc với độ sâu thẩm thấu rất thấp. Trái với các ví dụ so sánh, dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế tạo ra các cấu trúc khắc ăn mòn mạnh hơn nhiều. Các vết lõm sâu được tạo ra. Tác dụng của dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế cho thấy sự ăn mòn giữa các hạt rõ rệt hơn nhiều trên các hạt đồng riêng lẻ, dẫn đến các vết lõm sâu hơn nhiều tương ứng với các trị số vết lõm trung bình cao hơn (xem Ví dụ 1).

Ví dụ 4: Ảnh hưởng của bước nhúng sau xử lý vào dung dịch chứa kiềm (bước (iii)) và cho trải qua nhiệt độ cao (bước (iv))

Dung dịch nước xử lý bề mặt chứa 50 mL/L hydro peroxit (35% khối lượng), 130 mL/L axit sulfuric (50% khối lượng), 0,7 g/L chất ức chế ăn mòn azol và 10 mg/L ion clorua (được tạo ra dưới dạng natri clorua) và 5 mg/L ion bromua (được tạo ra dưới dạng natri bromua) và 20 g/L đồng sulphat pentahydrat được điều chế.

Lá đồng ED được xử lý sơ bộ bằng dung dịch nước chứa 150 g/L natri persulphat và 130 mL/L axit sulfuric (50% khối lượng) trong thời gian 15 giây để loại bỏ lớp cromat. Sau khi rửa bằng nước đã khử ion, chúng được làm sạch bằng 100 mL/L Basiclean™ ALK (sản phẩm của Atotech Deutschland GmbH) trong nước đã khử ion trong thời gian 3 phút ở nhiệt độ 50°C. Sau khi rửa tiếp bằng nước đã khử ion, lá đồng ED đã được xử lý như vậy được ngâm trong dung dịch xử lý bề mặt nêu trên ở nhiệt độ 45°C trong thời gian 60 giây. Chúng được tạo tấm nhiều lớp trên FR-4 như được mô tả trong Ví dụ 1. Một nửa các mẫu được xử lý dòng ngược. Sau đó, trị số độ bền bám dính được đo.

Ví dụ 4a không được xử lý bằng dung dịch nhúng sau xử lý chứa kiềm (bước (iii)) cũng như không được xử lý nhiệt độ cao (bước xử lý nhiệt, bước(iv)). Các ví dụ 4b và 4c được xử lý nhiệt lần lượt trong thời gian 60 và 120 phút. Các ví dụ từ 4d đến 4f được xử lý bằng dung dịch kiềm chứa 100 mL/L Basiclean™ ALK (bước nhúng sau xử lý vào dung dịch kiềm, 50°C, 30 giây).

Các ví dụ 4e và 4f cũng được xử lý nhiệt. Độ sâu khắc ăn mòn là 0,8 µm trong tất cả các trường hợp. Các kết quả được tóm tắt trong Bảng 4. Trị số độ bền bám dính sau khi xử lý dòng ngược được tính theo phần trăm của giá trị tương ứng trước khi xử lý dòng ngược (ví dụ, 4a: trước khi xử lý dòng ngược 8,0, sau khi xử lý dòng ngược chỉ 32,5% của chúng tương ứng với 2,6).

Bảng 4: Ảnh hưởng của bước nhúng sau xử lý vào dung dịch kiềm và bước xử lý nhiệt đến trị số độ bền bám dính.

Ví dụ số	Nhúng sau xử lý vào dung dịch kiềm	Thời gian ở 150 °C [phút]	Trị số độ bền bám dính [N/cm]	
			Trước khi xử lý dòng ngược	Sau khi xử lý dòng ngược
4a	Không	0	8,0	32,5%
4b	Không	60	7,7	72,7%
4c	Không	120	4,8	100%
4d	Có	0	8,6	34,9%
4e	Có	60	7,7	72,7%
4f	Có	120	8,0	72,5%

Trong tất cả các trường hợp, việc sử dụng bước xử lý nhiệt làm cải thiện trị số độ bền bám dính sau khi xử lý dòng ngược. Không có bước xử lý nhiệt, mức độ suy giảm trị số độ bền bám dính đạt được lúc ban đầu trước khi xử lý dòng ngược khoảng hai phần ba (4a, 4d). Khi sử dụng bước xử lý nhiệt, sự suy giảm có thể tránh được hoàn toàn (4c) hoặc ít nhất hạn chế được ít hơn 30% trị số độ bền bám dính ban đầu trước khi xử lý dòng ngược.

Việc sử dụng bước nhúng sau xử lý vào dung dịch kiểm cũng cải thiện trị số độ bền bám dính trước và sau khi xử lý dòng ngược. Các bước xử lý nhiệt quá lâu dẫn đến việc giảm trị số độ bền bám dính trước khi xử lý dòng ngược (xem 4c). Điều này có thể được khắc phục bằng cách sử dụng bước nhúng sau xử lý vào dung dịch kiểm (4f). Do vậy, bước nhúng sau xử lý vào dung dịch kiểm cũng có lợi nếu hạn chế được mức giảm độ bền bám dính do bước xử lý nhiệt được diễn ra quá lâu.

Ví dụ 5: Sự phụ thuộc của trị số độ bền bám dính vào nồng độ ion bromua

Mỗi dung dịch xử lý bề mặt chứa 50 mL/L hydro peroxit (35% khối lượng), 50 mL/L axit sulfuric (98% khối lượng), 0,7 g/L chất ức chế ăn mòn azol, 20 g/L đồng sulphat pentahydrat (tương ứng với khoảng 5,09 g/L ion đồng) và lượng thay đổi ion clorua và bromua (mỗi ion này được tạo ra dưới dạng các muối natri tương ứng) như được thể hiện trong bảng dưới đây được điều chế.

Lá đồng được ngâm ở nhiệt độ 45°C trong dung dịch xử lý bề mặt nêu trên mà không cần xử lý sơ bộ bất kỳ đến khi đạt được độ sâu khắc ăn mòn 1,0 µm.

Các lá đồng được xử lý như vậy được tạo tám nhiều lớp trên các tấm có sẵn FR-4 như được mô tả trong Ví dụ 1 và trị số độ bền bám dính của các tấm nhiều lớp này được đo. Các kết quả được tóm tắt trong Bảng 5.

Bảng 5: Trị số độ bền bám dính đến các tấm có sẵn FR-4.

Ví dụ số	c (Cl ⁻)	c (Br ⁻)	Trị số độ bền bám dính [N/cm]
5a (So sánh)	5 mg/L	0 mg/L	7,1
5b (So sánh)	10 mg/L	0 mg/L	8,5
5c (So sánh)	15 mg/L	0 mg/L	8,3
5d (Theo sáng chế)	10 mg/L	5 mg/L	9,6
5e (Theo sáng chế)	15 mg/L	5 mg/L	8,9
5f (Theo sáng chế)	15 mg/L	10 mg/L	9,3

Trị số độ bền bám dính đối với các ví dụ so sánh nằm trong khoảng từ 7,1 đến 8,5 N/cm với trị số tối đa thu được đối với 10 mg/L clorua. Nồng độ cao hơn có tác động bất lợi, dẫn đến việc làm giảm nhẹ độ bền bám dính. Sự kết hợp của clorua và ion bromua trong dung dịch khắc ăn mòn mang lại sự bám dính tốt hơn, lên đến 9,6 N/cm đối với 15 mg/L tổng nồng độ halogenua. Đồng thời, tổng nồng độ cao hơn không làm cải thiện các kết quả nhưng vẫn cho thấy trị số độ bền bám dính tốt hơn so với dung dịch khắc ăn mòn chỉ chứa một ion halogenua.

Tác dụng hiệp đồng được quan sát khi tổng nồng độ của ion halogenua trong ví dụ so sánh 5c và theo sáng chế Ví dụ 5d là như nhau, nhưng độ bền bám dính là tốt hơn nhiều trong trường hợp sau mà sử dụng dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế.

Ví dụ 6: Tạo lớp che bảo vệ khi hàn

Mỗi dung dịch xử lý bề mặt chứa 50 mL/L hydro peroxit (35% khối lượng), 50 mL/L axit sulfuric (98% khối lượng), 0,7 g/L chất ức chế ăn mòn azol, 20 g/L đồng sulphat pentahydrat (tương ứng với khoảng 5,09 g/L ion đồng), 10 mg/L ion clorua (được bổ sung là dung dịch axit clohydric nồng độ 0,1 M) và lượng thay đổi ion bromua (được tạo ra dưới dạng natri bromua) như được thể hiện trong bảng dưới đây được điều chế.

Các tấm CCL được ngâm trong dung dịch xử lý bề mặt nêu trên (45°C, 60 giây) mà không cần đến việc xử lý sơ bộ bất kỳ. Sau khi rửa bằng nước đã khử ion và làm khô, màu sắc của bề mặt đồng được kiểm tra.

Lớp che bảo vệ khi hàn được tạo tấm nhiều lớp trên các tấm CCL, từ đó tạo ra mẫu hình mạch. Sau đó, thiếc nhúng được lắng phủ (Stannatech® 1000-V, sản phẩm của Atotech Deutschland GmbH, các thông số như được đưa ra trong bảng dữ liệu kỹ thuật được sử dụng) khi lớp hoàn thiện và các tấm được phân tích bằng kính hiển vi có độ phân giải cao đối với các quầng hoặc vết lõm bất kỳ. Các kết quả được tóm tắt trong Bảng 6.

Bảng 6: Tạo lớp che bảo vệ khi hàn và vẻ thẩm mỹ bề ngoài.

Ví dụ số	c (Br ⁻)	Màu sắc của bề mặt đồng	Các quầng/vết lõm
6a. (So sánh)	0 mg/L	Màu hồng da cam	có / có
6b. (Theo sáng chế)	1 mg/L	Sẫm hơn 6a.	không / không
6c. (Theo sáng chế)	2 mg/L	Hơi đỏ	không / không
6d. (Theo sáng chế)	3 mg/L	Hơi đỏ	không / không
6e. (Theo sáng chế)	5 mg/L	Hơi đỏ	không / không
6f. (Theo sáng chế)	10 mg/L	Hơi đỏ	không / không
6g. (Theo sáng chế)	20 mg/L	Kém đỏ hơn 6f.	không / không
6h. (Theo sáng chế)	30 mg/L	Màu hồng da cam	không / không

Các tấm CCL được xử lý bằng dung dịch xử lý bề mặt theo sáng chế đã cho thấy không có vết lõm cũng như không có các quầng. Trái với điều đó, việc bỏ qua ion bromua dẫn đến hai tác động không mong muốn này sau khi lắng phủ thiếc bằng cách nhúng. Vẻ bề ngoài của các tấm CCL của các ví dụ 6b đến 6f theo sáng chế là có màu đỏ như mong muốn. Các tấm CCL này được xử lý bằng lượng lớn hơn ion bromua trong dung dịch xử lý bề mặt có màu sắc nhạt hơn nhưng màu sắc của Ví dụ 6h đã bị thay đổi trong hai ngày sau đó sang màu đỏ tương đương với các

ví dụ 6b đến 6f. Tấm CCL so sánh có màu hồng da cam mà có thể gây ra các vấn đề bằng các công cụ phân tích trực tuyến tiêu chuẩn trong quá trình sản xuất.

Ví dụ 7: So sánh chất oxy hóa

Mỗi dung dịch xử lý bề mặt chứa 130 mL/L axit sulfuric (50% khối lượng), 0,7 g/L chất ức chế ăn mòn azol (dẫn xuất tetrazol) và 10 mg/L ion clorua (được tạo ra dưới dạng natri clorua), lượng thay đổi ion bromua (được tạo ra dưới dạng natri bromua) và chất oxy hóa với các nồng độ thay đổi như được thể hiện trong bảng dưới đây được điều chế.

Tấm nhiều lớp phủ đồng được xử lý sơ bộ bằng dung dịch nước chứa 150 g/L natri persulphat và 130 mL/L axit sulfuric (50% khối lượng) ở nhiệt độ 35°C trong thời gian 15 giây để loại bỏ lớp cromat. Sau khi rửa bằng nước đã khử ion, chúng được làm sạch bằng dung dịch đậm đặc BondFilm Cleaner có nồng độ ALK 100 mL/L (sản phẩm của Atotech Deutschland GmbH) trong nước đã khử ion trong thời gian 3 phút ở nhiệt độ 50°C. Sau khi rửa tiếp bằng nước đã khử ion, các mẫu đã được xử lý như vậy được ngâm trong dung dịch xử lý bề mặt nêu trên ở nhiệt độ 45°C trong thời gian khoảng 60 giây. Sau khi rửa tiếp, các mẫu được làm khô bằng không khí nóng (60 °C).

Bảng 7: Các kết quả khắc ăn mòn của chất oxy hóa khác

#	c (Br ⁻) [mg/L]	Chất oxy hóa	c (chất oxy hóa)	Mức độ khắc ăn mòn [μm/ph]	Đánh giá bằng mắt
1 ^b	5	H ₂ O ₂ , 35% khối lượng (dung dịch nước)	50 mL/L	0,67	Màu đỏ sẫm hơn, lại mờ nhưng hơi xấu
2 ^b	10	H ₂ O ₂ , 35% khối lượng (dung dịch nước)	50 mL/L	0,65	Màu đỏ sẫm hơn, hơi xấu
3 ^a	0	Natri persulphat	50 g/L	0,04	CCL là rất sáng và bóng
4 ^a	5	Natri persul-	50 g/L	0,04	CCL là rất sáng và bóng

		phat			
5 ^a	10	Natri persulphat	50 g/L	0,04	CCL là rất sáng và bóng
6 ^a	10	Natri persulphat	150 g/L	0,05	CCL là rất sáng và bóng

^a Ví dụ so sánh, ^b Ví dụ theo sáng chế

Với chất oxy hóa là natri persulphat, hầu như không thu được tác dụng khắc ăn mòn. Không có tác dụng hiệp đồng khi sử dụng ít nhất một nguồn ion clorua và ít nhất một nguồn ion bromua khi sử dụng persulphat thay vì chất oxy hóa được chọn từ nhóm bao gồm hydro peroxit, peroxit kim loại, superoxit kim loại và hỗn hợp chứa chúng.

Các phương án khác của sáng chế sẽ là dễ hiểu đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này qua phần mô tả này hoặc thực tế sáng chế được bộc lộ trong bản mô tả này. Dự định rằng phần mô tả và các ví dụ thực hiện sáng chế chỉ được dùng làm ví dụ, với phạm vi đúng của sáng chế được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Dung dịch xử lý bề mặt đồng và hợp kim đồng chứa axit, chất ức chế ăn mòn azol, chất oxy hóa thích hợp để oxy hóa đồng, ít nhất một nguồn ion clorua và ít nhất một nguồn ion bromua, khác biệt ở chỗ, chất oxy hóa thích hợp để oxy hóa đồng được chọn từ nhóm bao gồm hydro peroxit, peroxit kim loại, super-oxit kim loại và hỗn hợp chứa chúng.
2. Dung dịch xử lý bề mặt đồng và hợp kim đồng theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, nồng độ của ion clorua trong dung dịch xử lý bề mặt này nằm trong khoảng từ 1 đến 20 mg/L và nồng độ của ion bromua trong dung dịch xử lý bề mặt này nằm trong khoảng từ 1 đến 40 mg/L.
3. Dung dịch xử lý bề mặt đồng và hợp kim đồng theo điểm 2, khác biệt ở chỗ, nồng độ của ion clorua trong dung dịch xử lý bề mặt này nằm trong khoảng từ 5 đến 10 mg/L và nồng độ của ion bromua trong dung dịch xử lý bề mặt này nằm trong khoảng từ 5 đến 30 mg/L.
4. Dung dịch xử lý bề mặt đồng và hợp kim đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, nguồn muối ion clorua là muối clorua tan trong nước và nguồn ion bromua là muối bromua tan trong nước.
5. Dung dịch xử lý bề mặt đồng và hợp kim đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, nguồn ion clorua được chọn từ nhóm bao gồm hydro clorua, clorua kim loại hòa tan trong nước, amoni clorua và hỗn hợp chứa chúng.
6. Dung dịch xử lý bề mặt đồng và hợp kim đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, nguồn ion bromua được chọn từ nhóm bao gồm hydro bromua, bromua kim loại tan trong nước, amoni bromua và hỗn hợp chứa chúng.

7. Dung dịch xử lý bề mặt đồng và hợp kim đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, tốt hơn là nồng độ của ít nhất một chất oxy hóa nằm trong khoảng từ 0,5 đến 10% khối lượng.
8. Dung dịch xử lý bề mặt đồng và hợp kim đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, axit được chọn từ axit sulfuric, axit metan sulfuric, axit nitric, axit phosphoric và hỗn hợp chứa chúng.
9. Dung dịch xử lý bề mặt đồng và hợp kim đồng theo điểm 8, khác biệt ở chỗ, axit được chọn từ axit sulfuric, axit metan sulfuric, axit nitric, và hỗn hợp chứa chúng.
10. Dung dịch xử lý bề mặt đồng và hợp kim đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, dung dịch này chứa ít nhất một chất ức chế ăn mòn azol được chọn từ nhóm bao gồm benzotriazol, 5-methylbenzotriazol, 1*H*-1,2,3-methylbenzotriazol, imidazol, 1*H*-1,2,3-triazol, 4-methylthiazol, 3-amino-1*H*-1,2,4-triazol, 1*H*-tetrazol, 5-metyl-1*H*-tetrazol, 5-phenyl-1*H*-tetrazol và 5-amino-1*H*-tetrazol.
11. Dung dịch xử lý bề mặt đồng và hợp kim đồng theo điểm 10, khác biệt ở chỗ, chất ức chế ăn mòn azol được chọn từ 1*H*-tetrazol, 5-metyl-1*H*-tetrazol, 5-phenyl-1*H*-tetrazol và 5-amino-1*H*-tetrazol.
12. Phương pháp xử lý bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng bao gồm các bước:
 - (i) chuẩn bị nền mang có ít nhất một bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng; và
 - (ii) cho ít nhất một phần của bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng nêu trên tiếp xúc với dung dịch xử lý bề mặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10.
13. Phương pháp xử lý bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng theo điểm 12, khác biệt ở chỗ, nền mang này có ít nhất một bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng được chọn

từ lá đồng, lá hợp kim đồng, bảng mạch in, nền mang IC, và tấm nhiều lớp phủ đồng (CCL).

14. Phương pháp xử lý bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng theo điểm 12 hoặc 13, khác biệt ở chỗ, phương pháp này còn bao gồm bước:

(iii) cho bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng tiếp xúc với dung dịch nhúng sau xử lý chứa kiềm.

15. Phương pháp xử lý bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 14, khác biệt ở chỗ, phương pháp này còn bao gồm bước:

(iv) cho nền mang có ít nhất một bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng tiếp xúc với nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 90 đến 200°C.

16. Phương pháp xử lý bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 15, khác biệt ở chỗ, phương pháp này còn bao gồm bước:

(v) tạo lớp nền mang hữu cơ trên bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng đã được xử lý.

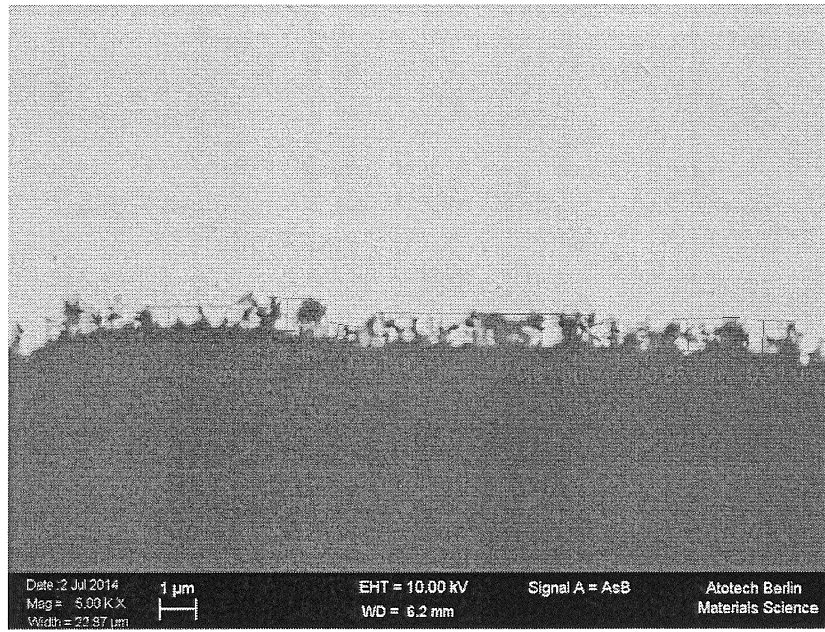
Fig.1

Fig.2