



(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)



1-0035864

(51)^{2006.01} C23C 18/40; C23C 18/16; C23C 18/18; (13) B
H05K 3/12; C23C 18/24; C23C 18/30;
B05D 5/12; C23C 18/20

(21) 1-2018-05309

(22) 04/05/2017

(86) PCT/EP2017/060665 04/05/2017

(87) WO2017/191260 09/11/2017

(30) 16168347.9 04/05/2016 EP

(45) 26/06/2023 423

(43) 25/02/2019 371A

(73) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)

Erasmusstrasse 20, 10553 Berlin, Germany

(72) WENDELN Christian (DE); STAMP Lutz (DE); DOSSE Bexy (DE); WURDINGER Kay (DE); KRILLES Gerson (DE); NGUYEN Tang Cam Lai (DE).

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

(54) QUY TRÌNH LẮNG PHỦ KIM LOẠI HOẶC HỢP KIM KIM LOẠI LÊN BỀ MẶT CỦA NỀN

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại lên ít nhất một bề mặt của nền, bao gồm các bước: (a) chế tạo nền; (b) xử lý bề mặt của nền này bằng dung dịch hoạt hóa bao gồm ít nhất một nguồn ion kim loại được chọn từ nhóm bao gồm ruteni, rođi, paladi, osmi, iriđi, platin, đồng, bạc, ni-ken, cô-ban, vàng và hỗn hợp của chúng sao cho ít nhất một phần ion kim loại được hấp phụ lên bề mặt của nền này; (c) xử lý bề mặt của nền thu được ở bước (b) bằng dung dịch xử lý bao gồm: i) ít nhất một chất phụ gia độc lập được chọn từ nhóm bao gồm thiol, thioete, đisulphua và dị vòng chứa lưu huỳnh, và ii) ít nhất một chất khử thích hợp để khử ion kim loại hấp phụ lên bề mặt của nền này được chọn từ nhóm bao gồm chất khử trên cơ sở bo, nguồn ion hypophosphit, hydrazin và dẫn xuất hydrazin, axit ascorbic, axit iso-ascorbic, nguồn formaldehyt, axit glyoxylic, nguồn axit glyoxylic, axit glycolic, axit formic, đường, và muối của các axit nêu trên; và (d) xử lý bề mặt của nền thu được ở bước (c) bằng dung dịch mạ kim loại chứa dung môi và ít nhất một nguồn ion kim loại được lắng phủ sao cho kim loại hoặc hợp kim kim loại được lắng phủ trên đó.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại lên bề mặt của nền bao gồm sự hoạt hóa. Cụ thể, sáng chế đề cập đến quy trình lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại lên bảng mạch in, mạch tích hợp (IC-integrated circuit) và các nền tương tự bao gồm bước hoạt hóa.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Bảng mạch in (printed circuit boards - PCB) thông thường bao gồm nền điện môi không dẫn điện được tạo tấm dạng lớp dựa vào lỗ khoan và mạ xuyên (drilled and plated through holes - PTH) để tạo ra liên kết giữa các mặt đối diện và/hoặc các lớp bên trong của bảng mạch. Đã biết mạ điện là quy trình nhằm tạo ra các lớp phủ kim loại trên các bề mặt. Sự mạ điện trên bề mặt điện môi cần có bước lắng phủ chất xúc tác trước. Phương pháp được sử dụng phổ biến nhất để xúc tác hoặc hoạt hóa các vùng nền điện môi không dẫn điện được tạo tấm dạng lớp, trước khi mạ điện, là xử lý bảng mạch này bằng dung dịch nước thiếc-paladi coloit trong môi trường clorua axit. Coloit này cấu thành từ lõi paladi kim loại được bao quanh bởi lớp làm ổn định chứa ion thiếc (II). Vỏ chứa phức hợp $[SnCl_3]$ hoạt động như nhóm làm ổn định bề mặt để tránh hiện tượng kết tụ của coloit trong huyền phù.

Trong quy trình hoạt hóa, coloit trên cơ sở paladi được hấp phụ lên nền cách nhiệt như epoxy hoặc polyimide để hoạt hóa quy trình lắng phủ đồng không điện cực. Theo lý thuyết, để lắng phủ kim loại không điện cực, các hạt xúc tác đóng vai trò quan trọng làm chất mang trong đường dẫn truyền điện tử từ chất khử đến ion kim loại trong bề mạ. Mặc dù tính năng của quy trình lắng phủ đồng không điện cực bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố như thành phần của dung dịch lắng phủ và việc chọn lọc phối tử, bước hoạt hóa là yếu tố quan trọng để kiểm soát sự khơi mào của quy trình lắng phủ không điện cực. Paladi/thiếc coloit đã được sử dụng trong thương mại làm chất hoạt hóa để lắng phủ kim loại không điện cực trong nhiều thập kỷ, và cấu trúc của nó đã được nghiên cứu sâu rộng. Tuy nhiên, tính nhạy của nó với không khí và chi phí cao dẫn đến việc cần cải tiến hoặc thay thế.

Mặc dù chất xúc tác paladi coloit đã có đáp ứng tốt, nó vẫn có nhiều nhược điểm đang ngày càng trở nên rõ rệt hơn do chất lượng của bảng mạch in sản xuất tăng. Trong những năm gần đây, cùng với việc giảm về kích thước và việc tăng về tính năng của thiết bị điện tử, mật độ nén chặt của mạch điện tử đang trở nên cao hơn và cũng đòi hỏi không có khiếm khuyết sau khi mạ điện. Do nhu cầu về độ tin cậy cao hơn, cần phải có các chế phẩm xúc tác thay thế. Độ ổn định của chất xúc tác paladi coloit cũng là vấn đề được quan tâm. Như nêu trên, paladi/thiếc coloit được làm ổn định bằng lớp ion thiếc (II) và các ion trái dấu của nó có thể ngăn ngừa paladi tránh khỏi sự kết tụ. Ion thiếc (II) dễ oxy hóa thành thiếc (IV) và do đó coloit không thể duy trì được cấu trúc coloit của nó. Sự oxy hóa này được thúc đẩy bởi sự gia tăng nhiệt độ và sự khuấy. Nếu nồng độ thiếc (II) được hạ xuống gần giá trị 0, thì các hạt paladi có thể lớn lên về kích thước, kết tụ, và kết tủa.

Một quy trình khác thay thế paladi-thiếc coloit đã được sử dụng trong lĩnh vực kỹ thuật này là hoạt hóa ion kim loại, thường với kim loại là paladi. Sự hoạt hóa ion kim loại bao gồm bước xử lý bề mặt cần được phủ kim loại bằng ion kim loại, tiếp đó là khử các ion này trên bề mặt bằng các chất khử như dimetylamin boran (phức hợp boran dimetylamin, DMAB). Hạn chế chính của phương pháp này là hiệu quả khử kém. Cần có lượng dư lớn chất khử liên quan đến ion kim loại để đảm bảo mức hoạt hóa đủ trước khi phủ kim loại. Ngoài ra, mô-đun trong các dây chuyền sản xuất chứa dung dịch với chất khử thường bị nhiễm tạp chất cặn từ chu trình sản xuất trước. Mô-đun đã bị nhiễm tạp như vậy thậm chí sau đó còn cần lượng chất khử dư cao hơn do sự phân hủy của tạp chất cặn ngay cả khi không có nền trong mô-đun. Điều này dẫn đến, không kể những cái khác, sự hoạt hóa ion kim loại không hiệu quả về mặt kinh tế và sinh thái. Điều này làm cho sự hoạt hóa ion kim loại không còn phù hợp cho các quy trình công nghiệp hiện nay, đặc biệt là đối với quá trình sản xuất bảng mạch in, mạch tích hợp (IC-integrated circuit) và các dạng tương tự.

EP 2 581 469 A1 đề cập đến dung dịch hoạt hóa cho nền được cấu trúc trực tiếp bằng la-ze bao gồm chất khử có điện thế khử Nernst $E^0 \leq +0,35$ V và quy trình sử dụng chúng. Nói chung, việc đề xuất chất xúc tác với lượng lớn vật liệu không hiệu quả về chi phí và có thể còn dẫn đến các vấn đề khi muốn có quá trình mạ kim loại đã được cấu trúc vì chất xúc tác sau đó có mặt khắp nơi và quá trình lắng phủ chọn lọc kim loại (hợp kim)

có thể bị cản trở. Việc lắng phủ chất xúc tác lên nền chứa chất xúc tác như vậy với lượng lớn vật liệu thậm chí sau đó còn làm chi phí cao hơn là điều không mong muốn.

US 5,753,309 A mô tả phương pháp gắn kết đồng và nhựa cùng với nhau trong đó lớp đồng oxit được khử thành đồng kim loại và đồng kim loại được gắn kết với nhựa, sự cải tiến bao gồm bước khử lớp đồng oxit thành đồng kim loại bằng dung dịch nước khử chứa hợp chất boran vòng.

EP 2784181 công bố dung dịch nước mạ đồng không điện cực, bao gồm nguồn ion đồng, chất khử hoặc nguồn chất khử, và hỗn hợp, bao gồm i) ít nhất một axit polyamino đisuccinic, hoặc ít nhất một axit polyamino monosuccinic, hoặc hỗn hợp chứa ít nhất một axit polyamino đisuccinic và ít nhất một axit polyamino monosuccinic, và ii) một hoặc nhiều hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm axit etylenđiamin tetraaxetic, axit N'-(2-hydroxyetyl)-etylenđiamin-N,N,N'-triaxetic, và N,N,N',N'-tetrakis (2-hydroxypropyl)etylenđiamin, dưới dạng chất tạo phức.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vì vậy, mục đích của sáng chế là nhằm khắc phục được các nhược điểm của giải pháp kỹ thuật đã biết. Mục đích khác của sáng chế là đề xuất quy trình lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại lên ít nhất một phần bề mặt của nền bao gồm sự hoạt hóa theo cách vừa tiết kiệm vừa sinh thái.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất quy trình lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại lên ít nhất một phần bề mặt của nền bao gồm bước hoạt hóa ion kim loại cần lượng chất khử dư nhỏ hơn liên quan đến ion kim loại mà không làm suy giảm kết quả quy trình. Quy trình như vậy dẫn đến việc, không kể những cái khác, phủ bề mặt bằng kim loại hoặc hợp kim kim loại, màu sắc, độ bóng, độ dẫn điện và độ bám dính vào các vùng bề mặt bằng kim loại hoặc hợp kim kim loại từ các bước quy trình trước đó hoặc sau đó. Mục đích khác của sáng chế là đề xuất quy trình trong đó trong quá trình hoạt hóa ion kim loại đạt được tốc độ phân hủy chất khử thấp hơn.

Các mục đích nêu trên được giải quyết bằng quy trình lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại lên (ít nhất một phần) ít nhất một bề mặt của ít nhất một nền theo sáng chế bao gồm các bước:

(a) chế tạo nền;

(b) xử lý bề mặt của nền này bằng dung dịch hoạt hóa bao gồm ít nhất một nguồn ion kim loại được chọn từ nhóm bao gồm nguồn ion ruteni, nguồn ion rodi, nguồn ion paladi, nguồn ion osmi, nguồn ion iridi, nguồn ion platin, nguồn ion đồng, nguồn ion bạc, nguồn ion ni-ken, nguồn ion cô-ban, nguồn ion vàng và hỗn hợp của chúng sao cho ít nhất một phần ion kim loại được hấp phụ lên bề mặt của nền này;

(c) xử lý bề mặt của nền thu được ở bước (b) bằng dung dịch xử lý bao gồm i) ít nhất một chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm thiol, thioete, disulphua và dị vòng chứa lưu huỳnh, và ii) ít nhất một chất khử thích hợp để khử ion kim loại hấp phụ lên bề mặt của nền này được chọn từ nhóm bao gồm chất khử trên cơ sở bo, nguồn ion hypophosphit, hydrazin và dẫn xuất hydrazin, axit ascorbic, axit iso-ascorbic, nguồn formaldehyt, axit glyoxylic, nguồn axit glyoxylic, axit glycolic, axit formic, đường, và muối của các axit nêu trên; và

(d) xử lý bề mặt của nền thu được ở bước (c) bằng dung dịch kim loại hóa bao gồm dung môi và ít nhất một nguồn ion kim loại được lắng phủ sao cho kim loại hoặc hợp kim kim loại được lắng phủ trên đó.

Các bước của quy trình theo sáng chế được thực hiện theo trình tự nêu trên. Bước (b) kết hợp với bước (c) ở đây được gọi là “quá trình hoạt hóa ion kim loại”.

Mô tả chi tiết sáng chế

Tỷ lệ phần trăm nêu trong toàn bộ bản mô tả là tỷ lệ phần trăm theo khối lượng (wt.-%) trừ khi có quy định khác. Hiệu suất được đưa ra là phần trăm của hiệu suất lý thuyết. Nồng độ được đưa ra trong bản mô tả dùng để chỉ thể tích hoặc khối lượng của toàn bộ dung dịch, trừ khi có quy định khác.

Nền

Sáng chế đề xuất ít nhất một nền ở bước (a) của quy trình theo sáng chế. Nền này bao gồm ít nhất một bề mặt. Thông thường, nền bao gồm ít nhất một bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm bề mặt kim loại, bề mặt phi kim và dạng kết hợp của chúng. Dạng kết hợp của bề mặt kim loại và bề mặt phi kim có thể tìm thấy, ví dụ, trong bảng mạch in khi chúng được đặt liền kề nhau.

Tốt hơn nếu, bề mặt kim loại được chọn từ đồng, vonfram, tantan, ni-ken, cô-ban, vàng cũng như hợp kim và hỗn hợp của các dạng nêu trên. Kim loại, hợp kim và hỗn hợp của các dạng nêu trên được ưu tiên được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp điện tử. Đồng và hợp kim đồng được ưu tiên hơn vì chúng có độ dẫn điện vượt trội là đặc biệt hữu ích trong ngành công nghiệp điện tử.

Tốt hơn nếu, bề mặt phi kim được chọn từ thủy tinh, silic, nhựa và chất dẻo, cũng như hỗn hợp và dạng kết hợp của chúng.

Nhựa và chất dẻo bao gồm vật liệu điện môi thường được sử dụng trong ngành công nghiệp điện tử và vật liệu thường được sử dụng trong quá trình sản xuất đồ gia dụng mà cần được mạ kim loại. Tốt hơn nếu, nhựa và chất dẻo được chọn từ epoxy, polyester như polyetylen terephthalat (PET), polyimide (PI), polytetrafluoretylen, copolyme acrylonitril-butadien-styren (copolyme ABS), polyamide (PA), polycarbonate (PC) cũng như hỗn hợp và dạng kết hợp của chúng.

Tốt hơn nếu, thủy tinh thích hợp được chọn từ thủy tinh bosilicat, thủy tinh thạch anh, thủy tinh silic oxit, thủy tinh chứa flo. Tốt hơn nếu, silic bao gồm polysilic (bao gồm polysilic có phụ gia như polysilic có phụ gia p và polysilic có phụ gia n) và silic đơn tinh thể, silic oxit, silic nitrit cũng như silic oxynitrit.

Nền được làm hoàn toàn từ vật liệu bất kỳ trong số các vật liệu đã được liệt kê hoặc dạng kết hợp của chúng hoặc chúng chỉ bao gồm các bề mặt được làm từ một hoặc nhiều vật liệu đã được liệt kê (nêu trên).

Tốt hơn nữa nếu, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất bảng mạch in, mạch tích hợp (IC-integrated circuit) và các dạng tương tự và, do đó tốt hơn nữa nếu nền được chọn từ nhóm bao gồm bảng mạch in, phôi mạch in, lớp trung gian, vật mang chip, mạch tích hợp (IC-integrated circuit), miếng bán dẫn (nền bán dẫn), vật mang mạch, linh kiện liên kết và tiền chất linh kiện bất kỳ trong số các linh kiện trên đây. Tiền chất như vậy bao gồm, không kể những cái khác, FR-1, FR-2, FR-3, FR-4, FR-5, vỏ đồng và các tấm dạng lớp của chúng.

Tốt hơn nữa nếu, quy trình theo sáng chế được đề xuất là cái được gọi là quy trình lỗ mạ xuyên và cụ thể là nhằm tạo ra lớp kim loại trên bề mặt phi kim như vậy. Do đó, thậm chí tốt hơn nữa nếu nền được chọn từ nhóm bao gồm bảng mạch in, phôi mạch in,

lớp trung gian, vật mang chip, mạch tích hợp (IC-integrated circuit), miếng bán dẫn (nền bán dẫn), vật mang mạch và linh kiện liên kết, mỗi linh kiện này bao gồm ít nhất một cấu trúc chìm. Tốt hơn nếu, cấu trúc chìm như vậy được chọn từ nhóm bao gồm máng, đường nối tắc siêu nhỏ (blind micro vias - BMV), đường nối lỗ thông (through hole vias - THV), đường nối hướng qua nền thủy tinh (through glass vias - TGV), đường nối hướng qua nền silic (through silicon vias - TSV), các đường nối chìm (hoặc các đường nối này trở thành các đường nối chìm trong suốt giai đoạn sau của quá trình sản xuất) và hỗn hợp bất kỳ trong số các hỗn hợp trên đây. Phần lớn, nền như vậy bao gồm nhiều cấu trúc chìm. Bằng cách chọn nền trong quy trình theo sáng chế, tốt hơn nếu cấu trúc chìm này được sử dụng cụ thể làm bề mặt trong quy trình theo sáng chế.

Tùy ý xử lý sơ bộ

Quy trình tùy ý bao gồm bước (a.i) khác được thực hiện giữa bước (a) và (b):

(a.i) xử lý sơ bộ nền.

Tốt hơn nếu, bước (a.i) được thực hiện giữa bước (a) và (b). Bước xử lý sơ bộ thích hợp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này và được mô tả làm ví dụ dưới đây. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này hiểu rằng đôi khi nền bị nhiễm cặn do bước xử lý, tiếp xúc của con người hoặc môi trường chứa cặn như, ví dụ, cặn mỡ, chất béo hoặc sáp. Các cặn như vậy có thể gây bất lợi cho sự lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại ở bước (d) và/hoặc sự hấp phụ của ion kim loại ở bước (b) của quy trình theo sáng chế. Vì vậy, một hoặc nhiều bước xử lý sơ bộ thường là có lợi trong các trường hợp này để đạt được kết quả tối ưu. Các bước xử lý sơ bộ này là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật và đôi khi được gọi là bước làm sạch, ăn mòn, khử, hoặc làm trơ.

Bước làm sạch thường sử dụng dung dịch nước, có thể là axit, trung tính hoặc kiềm, và tùy ý bao gồm chất hoạt động bề mặt và/hoặc chất đồng dung môi như glycol hoặc ete glycol để loại bỏ các cặn nêu trên ra khỏi bề mặt của nền. Quy trình theo sáng chế tùy ý bao gồm bước làm sạch trong số các bước bất kỳ từ (a) đến (d) hoặc tùy ý (e) nêu trên.

Đôi khi, bước ăn mòn bao gồm trong bước xử lý sơ bộ nền để làm tăng diện tích bề mặt của nền và/hoặc để loại bỏ oxit ra khỏi đó. Bước này thường được thực hiện bằng

cách xử lý nền bằng dung dịch nước chứa các axit mạnh như axit sulphuric và/hoặc chất oxy hoá như hydro peroxit và/hoặc persulphat.

Nền dẻo thường - nhưng không thường xuyên - cần phải được xử lý bằng cách oxy hóa trước khi sử dụng. Các phương pháp này là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật và còn được gọi là “ăn mòn”. Ví dụ, đối với các xử lý như vậy bao gồm ăn mòn bằng dung dịch axit hoặc kiềm bao gồm chất oxy hoá khác như axit cromic, axit sulphuric, hydro peroxit, permanganat, periodat, bismutat, hợp chất halogen oxo như clorit, clorơ, clorat, perchlorat, muối tương ứng của chúng hoặc các dẫn xuất brom và iot tương ứng. Ví dụ về các phương pháp xử lý ăn mòn như vậy được đề cập, ví dụ, trong EP 2 009 142 B1, EP 1 001 052 A2 và US 4,629,636. Thông thường, tiếp theo bước xử lý như vậy là bước khử bao gồm bước xử lý bằng dung dịch nước chứa chất khử như natri hypophosphua hoặc hydroxylamin.

Ngoài ra, cấu trúc chìm có mặt trong và trên nền thường được đưa vào bước ăn mòn bằng oxy hóa, thông thường bằng dung dịch nước kiềm permanganat để loại bỏ cặn ra khỏi lỗ khoan và các dạng tương tự mà có thể tiếp theo là bước khử khác. Bước khử này thường dùng dung dịch nước bao gồm một hoặc nhiều chất khử thích hợp để khử mangan đioxit thành hợp chất mangan hòa tan trong nước, ví dụ, hydro peroxit hoặc natri hypophosphua.

Nền dẻo và bảng mạch in, phoi mạch in, lớp trung gian, vật mang chip, mạch tích hợp (IC-integrated circuit), miếng bán dẫn (nền bán dẫn), vật mang mạch và linh kiện liên kết, tốt hơn nếu mỗi linh kiện này bao gồm ít nhất một cấu trúc chìm được xử lý bằng chất làm trương (bước làm trương). Chất làm trương như vậy đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này và là glycol ete được lấy làm ví dụ như dietylen glycol dimetyl ete (DE-39 22 477 A1, US 4,775,557) hoặc etylen glycol monometyl ete (FR-A-22 22 459), các dung môi như *N*-metylpyrrolidon, dimetyl formamit (DE-38 07 618 A1), dimetyl sulfoxit hoặc cacbonat như alkylen cacbonat (DE 22 22 941 A1, DE 4108461 C1).

Cũng có thể nằm trong phạm vi của sáng chế là sự kết hợp bất kỳ trong số các bước trên đây để thu được nền đã được xử lý sơ bộ. Cũng có thể bao gồm bước súc rửa khác trước khi, trong khi hoặc sau các bước xử lý sơ bộ này. Sự kết hợp của bước làm trương, bước ăn mòn bằng oxy hóa và bước khử thường được gọi là xử lý “tẩy rửa chất

bản”. Bước xử lý tẩy rửa chất bẩn như vậy là đặc biệt hữu ích khi xử lý cấu trúc chìm trong nền điện tử làm cho chúng đặc biệt dễ tiếp nhận cho bước tiếp theo như hoạt hóa và lắng phủ kim loại.

Tùy ý nhúng sơ bộ

Tốt hơn nếu, quy trình theo sáng chế bao gồm bước khác:

(a.ii) xử lý (ít nhất một phần) bề mặt của nền bằng cách nhúng sơ bộ.

Bước (a.ii) được thực hiện giữa bước (a) và (b) của quy trình theo sáng chế. Nếu quy trình theo sáng chế bao gồm cả hai bước (a.i) và (a.ii), thì bước (a.i) xảy ra trước bước (a.ii). Trong bản mô tả này, bước như vậy được dùng để chỉ “bước nhúng sơ bộ”.

Bước nhúng sơ bộ có lợi là làm tăng sự hấp phụ của ion kim loại có mặt trong quá trình hoạt hóa lên bề mặt của nền. Từ đó, có thể sử dụng nồng độ ion kim loại thấp hơn, giúp cho quy trình kinh tế hơn và có lợi hơn về mặt sinh thái. Ngoài ra, việc nhúng sơ bộ bảo vệ dung dịch hoạt hóa ở bước (b) giúp tránh được việc nhiễm tạp chất và làm tăng thời hạn sử dụng dung dịch hoạt hóa bằng cách đưa liên tục (dung dịch nhúng sơ bộ) vào bể.

Bước nhúng sơ bộ là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này hiểu về các ngành hóa học khác nhau để giải quyết được vấn đề này. Thông thường, dung dịch nhúng sơ bộ là dung dịch nước chứa hợp chất chứa amin như alkylamin, polyalkylen amin, dị vòng chứa nitơ và dẫn xuất carboxyl, hydroxy và amino của chúng.

Bước (b): hoạt hóa

Ở bước (b) của quy trình theo sáng chế, (ít nhất một phần) ít nhất một bề mặt của nền được xử lý bằng dung dịch hoạt hóa bao gồm ít nhất một nguồn ion kim loại. Nguồn ion kim loại được chọn từ nhóm bao gồm nguồn ion ruteni, nguồn ion rođi, nguồn ion paladi, nguồn ion osmi, nguồn ion iriđi, nguồn ion platin, nguồn ion đồng, nguồn ion bạc, nguồn ion ni-ken, nguồn ion cô-ban, nguồn ion vàng và hỗn hợp của chúng. Bằng cách xử lý bề mặt của nền bằng dung dịch hoạt hóa, ít nhất một phần ion kim loại này được hấp phụ lên bề mặt của nền này.

Tốt hơn nếu, nguồn ion kim loại được sử dụng là muối hòa tan trong nước và/hoặc phức hợp hòa tan trong nước của các kim loại nêu trên. Muối và phức hợp như vậy là đã biết đối với người có hiểu biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Trong số muối và phức hợp khác, muối như vậy bao gồm các halogenua tương ứng (như florua, clorua, bromua, iôđua), nitrat, sulphat, alkylsulphonat, arylsulphonat, tosylat, triflat, muối của axit carboxylic (như axetat và trifloaxetat, thiosulphat), cacbonat, bicacbonat, xyanua, oxit, hydroxit hoặc muối phức như hydrat, hoặc muối phức này với ion kim loại hoặc ion kim loại giả như amoni clorua của kim loại này hoặc hỗn hợp kim loại bất kỳ trong số các kim loại trên đây.

Tốt hơn nếu, muối bạc được chọn từ nhóm bao gồm bạc nitrat, bạc axetat, bạc trifloaxetat, bạc tosylat, bạc triflat, bạc florua, bạc natri thiosulfat và bạc kali xyanua. Tốt hơn nếu, muối paladi được chọn từ nhóm bao gồm paladi clorua, paladi axetat, paladi kali clorua, paladi natri clorua, natri tetraclopalađat và paladi nitrat. Tốt hơn nếu, muối vàng được chọn từ nhóm bao gồm vàng xyanua, vàng triclорua, vàng tribrommua, kali vàng clorua, kali vàng xyanua, natri vàng clorua và natri vàng xyanua. Tốt hơn nếu, muối platin được chọn từ nhóm bao gồm platin clorua và platin sulphat. Tốt hơn nếu, muối đồng được chọn từ nhóm bao gồm đồng sulphat, đồng clorua, đồng nitrat, đồng axetat và đồng metan sulphonat. Tốt hơn nếu, muối ni-ken được chọn từ nhóm bao gồm ni-ken clorua, ni-ken axetat, ni-ken metansulphonat, ni-ken cacbonat và ni-ken sulphat. Tốt hơn nếu, muối cô-ban được chọn từ nhóm bao gồm cô-ban axetat, cô-ban sulphat, cô-ban clorua, cô-ban bromua và cô-ban amoni sulphat. Tốt hơn nếu, oxit của kim loại nêu trên không được sử dụng do khả năng hoà tan thấp của chúng.

Tốt hơn nếu, ít nhất một nguồn ion kim loại được chọn từ nguồn ion đồng, nguồn ion cô-ban, nguồn ion ni-ken, nguồn ion bạc, nguồn ion paladi, nguồn ion vàng và hỗn hợp của chúng. Tốt hơn nữa nếu, ít nhất một nguồn ion kim loại được chọn từ nhóm bao gồm nguồn ion bạc, nguồn ion paladi và hỗn hợp của chúng. Tốt nhất nếu, ít nhất một nguồn ion kim loại là nguồn ion paladi. Những ưu tiên này được gia tăng là do khả năng xúc tác tăng của ion kim loại đã nêu (hoặc kim loại thu được từ đó) để hoạt hóa phủ kim loại ở bước (d).

Nồng độ ion kim loại trong dung dịch hoạt hóa phụ thuộc, không kể những cái khác, vào ion kim loại đã chọn. Nói chung, tốt hơn nếu (tổng) nồng độ ion kim loại trong dung dịch hoạt hóa nằm trong khoảng từ 1 đến 1000mg/kg, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 10 đến 500mg/kg, thậm chí tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 50 đến 300mg/kg. Các nồng độ dưới ngưỡng này trong một số trường hợp là không đủ hoặc đòi hỏi thời gian xử lý quá dài trong khi các nồng độ trên khoảng này mặc dù vẫn hiệu quả nhưng lại không kinh tế do giá thành của nhiều kim loại được sử dụng cao.

Dung dịch hoạt hóa tùy ý bao gồm ít nhất một chất tạo phức (đôi khi được gọi là chất chelat hóa). Ít nhất một chất tạo phức này là thích hợp để ngăn ngừa sự kết tủa của ion kim loại trong dung dịch hoạt hóa và có thể tăng cường sự hấp phụ của kim loại lên bề mặt của nền. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này hiểu được chất tạo phức nào được chọn cho nguồn ion kim loại đã cho hoặc chất tạo phức hữu ích có thể được xác định trong các thử nghiệm thông thường. Nói chung, chất tạo phức hữu ích là axit carboxylic bao gồm điaxit carboxylic và các chất tương tự với chúng như axit malic, axit hydroxyl carboxylic như axit citric và axit tartaric, axit amino carboxylic như glycine hoặc EDTA, phosphonat và amin bao gồm amin béo như ethylen diamine hoặc dị vòng chứa nitơ như pyrrol, imidazol, pyridin, pyrimidin và carboxyl, hydroxy và dẫn xuất amino của amin.

Dung dịch hoạt hóa tùy ý bao gồm ít nhất một chất hoạt động bề mặt (còn được gọi là chất thấm ướt trong lĩnh vực kỹ thuật này). Ít nhất một chất hoạt động bề mặt là dạng không ion, cation, anion hoặc lưỡng tính. Chất hoạt động bề mặt hữu ích được chọn phụ thuộc vào nền cần được xử lý và ion kim loại có mặt trong dung dịch hoạt hóa. Chất hoạt động bề mặt như vậy có thể được xác định bằng các thử nghiệm thông thường.

Tốt hơn nếu, dung dịch hoạt hóa không chứa chất khử thích hợp để khử ion kim loại (ví dụ, thành trạng thái kim loại của chúng). Chất khử như vậy trong dung dịch hoạt hóa sẽ khử bất lợi ion kim loại thành trạng thái kim loại của chúng tạo ra kết tủa không mong muốn. Không chứa chất khử sẽ có nghĩa là dung dịch hoạt hóa về cơ bản không chứa các hợp chất này. Ví dụ, điều này được hiểu là nhỏ hơn 1% khối lượng, tốt hơn nếu 0,1% khối lượng, tốt hơn nữa nếu 0,01% khối lượng của chất khử như vậy.

Dung dịch hoạt hóa là dung dịch nước. Tùy ý, dung dịch hoạt hóa bao gồm nước và dung môi khác có thể trộn lẫn với nước như rượu, glycol hoặc glycol ete để cải thiện khả năng hoà tan của các hợp phần được hòa tan trong đó. Tốt hơn nếu, dung dịch hoạt hóa bao gồm hơn 90% khối lượng nước tính theo tất cả các dung môi có mặt trong dung dịch hoạt hóa, tốt hơn nữa nếu hơn 99% khối lượng nước, do đặc tính có lợi về mặt sinh thái.

Tốt hơn, nếu dung dịch hoạt hóa là trung tính với kiềm. Tốt hơn nữa, nếu dung dịch hoạt hóa có độ pH là 7 hoặc cao hơn, còn tốt hơn nữa nếu dung dịch hoạt hóa có độ pH nằm trong khoảng từ 9 đến 13 và còn tốt hơn nữa nếu dung dịch hoạt hóa có độ pH nằm trong khoảng từ 10 đến 12. Khoảng pH này tạo ra độ ổn định cải thiện cho dung dịch hoạt hóa. Độ pH được điều chỉnh, nếu cần, bằng các axit và/hoặc các bazơ. Axit và/hoặc bazơ bất kỳ có thể được sử dụng bao gồm axit clohydric, axit sulphuric, axit metan sulphonc, kiềm hydroxit, amoni hydroxit, amoniac và các dạng tương tự.

Nhiệt độ của dung dịch hoạt hóa trong quá trình xử lý ở bước (b) không bị giới hạn cụ thể. Tốt hơn nếu, nó nằm trong khoảng từ 20 đến 60°C, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 30 đến 50°C, thậm chí tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 35 đến 45°C. Nhiệt độ quá cao có thể dẫn đến việc giải hấp quá cao ion kim loại ra khỏi bề mặt trong khi dung dịch hoạt hóa có thể không đủ hoạt hóa ở các nhiệt độ quá thấp.

Khoảng thời gian xử lý (tức là thời gian xử lý) ở bước (b) không bị giới hạn cụ thể. Tốt hơn nếu, khoảng thời gian xử lý nằm trong khoảng từ 1 giây đến 10 phút, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 10 giây đến 5 phút và thậm chí tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 30 giây đến 2 phút.

Lượng ion kim loại được hấp phụ lên bề mặt của nền tùy thuộc vào các thông số khác nhau như nhiệt độ của dung dịch hoạt hóa, khoảng thời gian xử lý, dạng và hình thái học của bề mặt của nền, nồng độ ion kim loại trong dung dịch hoạt hóa, dạng và lượng chất tạo phức trong đó và bản thân các ion kim loại. Nói chung, mong muốn rằng ít nhất 1 mg ion kim loại cho mỗi m² bề mặt của nền được hấp phụ lên bề mặt này. Tốt hơn nếu, 10mg/m² hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa nếu 20mg/m² được hấp phụ lên bề mặt.

Thuật ngữ “được hấp phụ” được hiểu theo nghĩa rộng trong phạm vi của đơn sáng chế này. Dạng gắn kết bất kỳ của ion kim loại lên bề mặt sẽ được đưa vào dưới dạng gắn

kết hóa học, vật lý hoặc dạng gắn kết khác bất kỳ hoặc đang định vị của ion kim loại trên bề mặt. Ion kim loại nằm trên bề mặt của nền sau khi xử lý bằng dung dịch hoạt hóa.

Cũng không quan trọng phương thức mà ion kim loại có mặt trên bề mặt của nền. Chúng có thể có mặt dưới dạng ion riêng rẽ (hoặc, ví dụ, dưới dạng hydrat hoặc các dạng tương tự), muối, cụm, trong kim loại hoặc dạng khác bất kỳ.

Sau bước (b), tốt hơn nếu nền được rửa, ví dụ, bằng nước đã được khử ion, để ngăn ngừa ion kim loại hoặc chất tạo phức không hấp phụ lên bề mặt của nền bị kéo vào dung dịch bất kỳ trong số các dung dịch sau đó.

Bước (c): bước khử

Ở bước (c) của quy trình theo sáng chế, (ít nhất một phần) bề mặt của nền thu được ở bước (b) được xử lý bằng dung dịch xử lý. Dung dịch xử lý này bao gồm:

i) ít nhất một chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm thiol, thioete, đisulphua và dị vòng chứa lưu huỳnh; và

ii) ít nhất một chất khử thích hợp để khử ion kim loại hấp phụ lên bề mặt của nền này được chọn từ nhóm bao gồm chất khử trên cơ sở bo, nguồn ion hypophosphit, hydrazin và dẫn xuất hydrazin, axit ascorbic, axit iso-ascorbic, nguồn formaldehyt, axit glyoxylic, nguồn axit glyoxylic, axit glycolic, axit formic, đường, và muối của các axit nêu trên.

Bằng cách xử lý (ít nhất một phần) bề mặt của nền thu được ở bước (b), ít nhất một phần ion kim loại được hấp phụ lên đó được khử, tốt hơn nếu lên trạng thái kim loại tương ứng. Trong bản mô tả này, bước (c) được gọi là “bước khử”.

Như nêu trên, cần có chất khử với lượng dư lớn liên quan đến ion kim loại nhằm đảm bảo được sự hoạt hóa đủ trước khi phủ kim loại trong các quy trình thông thường của giải pháp kỹ thuật đã biết. Cần một phần chất khử để khử ion kim loại hấp phụ lên bề mặt của nền này được khử, tốt hơn nếu với trạng thái kim loại tương ứng của chúng. Phần kia của chất khử bị phân hủy bất lợi mà không có hiệu quả có lợi bất kỳ như khử ion kim loại được hấp phụ lên bề mặt của nền. Sự phân hủy không mong muốn này có thể bị thúc đẩy bởi kim loại (ion). Ít nhất một chất phụ gia được chọn từ thiol, thioete, đisulphua và dị vòng chứa lưu huỳnh có lợi nếu khử sự phân hủy không mong muốn của

chất khử có mặt trong dung dịch xử lý và nhờ đó tiết kiệm được chi phí và hóa chất do giảm được lượng chất khử dư theo yêu cầu. Các chất phụ gia chứa lưu huỳnh này thể hiện kết quả vượt trội trong quy trình theo sáng chế và việc sử dụng chúng cho phép tiết kiệm chất khử, đặc biệt là khi kết hợp với chất khử trên cơ sở bo, và đặc biệt với chất khử là aminoboran. Thiol đôi khi được gọi là mercaptan trong lĩnh vực kỹ thuật này. Gốc “-S-” trong thioete đôi khi được dán nhãn “sulfan” hoặc “sulphan”.

Theo một phương án, dung dịch xử lý bao gồm nhiều hơn một chất phụ gia độc lập được chọn từ thiol, thioete, đisulphua và dị vòng chứa lưu huỳnh. Ví dụ, thiol và đisulphua được chọn làm hai chất phụ gia trong dung dịch xử lý.

Tốt hơn nữa, ít nhất một chất phụ gia được chọn từ thiol, thioete và đisulphua. Tốt hơn nữa nếu, ít nhất một chất phụ gia là thioete. Việc lựa chọn chất phụ gia được ưu tiên này dẫn đến cải thiện được một cách đặc biệt kết quả của quy trình theo sáng chế như tốt và đảm bảo lắng phủ kim loại ở bước (d) đồng thời cho phép các quy trình kỹ thuật rất đáng tin cậy trong khi giải quyết được cái gọi là kéo ion kim loại ra khỏi dung dịch kích hoạt được sử dụng trong bước (b) hoặc tránh được việc hòa tan vô tình các ion kim loại đã hấp phụ lên bề mặt của nền vào dung dịch xử lý.

Tốt hơn nữa, chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm thiol, thioete, đisulphua và dị vòng chứa lưu huỳnh chứa với tổng nồng độ nằm trong khoảng từ 0,1 µg/L đến 1 g/L, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1 µg/L đến 300 mg/L, thậm chí tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 10 µg/L đến 100 mg/L, thậm chí tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 50 µg/L đến 10 mg/L.

Thiol

Tốt hơn nữa, thiol có công thức (I) sau:



trong đó (mỗi) R^1 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm:

- nhóm béo được thế và không được thế, tốt hơn nếu nhóm alkyl được thế và không được thế, tốt hơn nữa nếu nhóm C_1 - C_{12} -alkyl được thế hoặc không được thế, thậm chí tốt hơn nữa nếu nhóm C_1 - C_8 -alkyl được thế hoặc không được thế, thậm chí tốt hơn nữa nếu nhóm C_2 - C_4 -alkyl được thế hoặc không được thế;

- nhóm aryl được thế và không được thế, tốt hơn nếu nhóm C₆-C₁₀-aryl được thế hoặc không được thế. Tốt hơn nữa nếu, nhóm aryl được chọn từ nhóm bao gồm phenyl, inden và naphthyl; thậm chí tốt hơn nữa nếu nó là phenyl; và

- nhóm heteroaryl được thế và không được thế, tốt hơn nếu các nhóm heteroaryl có từ 5 đến 10 cạnh được thế hoặc không được thế trong đó các cạnh riêng rẽ tạo ra vòng heteroaryl được chọn từ cacbon và nitơ với điều kiện ít nhất một cạnh là cacbon và ít nhất một cạnh là nitơ hoặc từ cacbon và oxy với điều kiện ít nhất một cạnh là cacbon và ít nhất một cạnh là oxy hoặc từ cacbon, nitơ và oxy với điều kiện ít nhất một cạnh là cacbon, ít nhất một cạnh là nitơ và ít nhất một cạnh là oxy; tốt hơn nữa nếu các cạnh riêng rẽ tạo ra vòng heteroaryl được chọn từ cacbon và nitơ với điều kiện ít nhất một cạnh là nitơ. Tốt hơn nữa nếu, nhóm heteroaryl được chọn từ nhóm bao gồm pyridin, pyrazin, pyrimidin, pyridazin, 1,2,3-triazin, 1,2,4-triazin, 1,3,5-triazin, indolyl và benzimidazol.

Tốt hơn nếu, các nhóm béo hoặc nhóm alkyl hoặc nhóm aryl hoặc nhóm heteroaryl được thế bằng các nhóm chức làm tăng độ phân cực (hoặc mômen lưỡng cực) dẫn đến làm tăng khả năng hoà tan trong nước và/hoặc bởi các nhóm thiol (-SH) khác. Trong một số trường hợp, có lợi là các nhóm chức làm tăng độ phân cực như vậy cũng dẫn đến việc điểm sôi của thiol tương ứng cao hơn. Điểm sôi cao hơn là có lợi vì nên ít bị hao hụt do bị bay hơi ở bước (c). Tốt hơn nếu, sự phân cực như vậy làm tăng các nhóm chức được chọn từ nhóm bao gồm hydroxyl (-OH), cacbonyl (-CHO), carboxyl, este carboxylic (-CO₂R'), alkoxy (-O-alkyl), urea (-NH-C(O)-NH₂), amino (-NH₂); tốt hơn nữa nếu độ phân cực làm tăng các nhóm chức được chọn từ nhóm bao gồm hydroxyl và amino là đặc biệt hữu hiệu. Việc bổ sung các nhóm thiol làm tăng toàn bộ hiệu lực của chất phụ gia tương ứng trong quy trình theo sáng chế và cho phép tiết kiệm nhiều hơn chất khử ở bước (c).

Tốt nhất nếu, thiol được chọn từ nhóm bao gồm ethylthiol, 1-propylthiol, 2-propylthiol, 1-butylthiol, 2-butylthiol, 2-metylpropan-1-thiol, etan-1,2-đithiol, propan-1,2-đithiol, propan-1,3-đithiol, butan-1,2-đithiol, butan-1,3-đithiol, butan-1,4-đithiol, butan-2,3-đithiol, 2-metylpropan-1,2-đithiol, 1H-benzo[d]imidazol-2-thiol, 1-metyl-1H-benzimidazol-2-thiol, 2-mercaptophenol, 4-mercaptophenol, axit thiosalixylic và axit 6-mercaptopyridin-3-carboxylic và dẫn xuất hydroxy và/hoặc amino và/hoặc carboxyl

tương ứng của các hợp chất nêu trên như xysteamin (2-aminoethan-1-thiol), 2-mercaptoethan-1-ol, đimercaptoethan-1,2-di-ol, điaminoethan-1,2-di-thiol và thioaxit glycolic, axit 3-mercaptopropionic, 4-mercaptobutyric axit, xystein, N-axetyl xystein, 3-mercapto-1-propanol, 1-mercapto-2-propanol, 4-mercapto-1-butanol và các chất đồng phân, đithiotreitol (1,4-bis(sulfanyl)butan-2,3-di-ol). Nói chung, dẫn xuất hydroxy và/hoặc amino và/hoặc carboxyl thu được từ hợp chất bằng cách thay thế (theo lý thuyết) một hoặc nhiều nguyên tử hydro từ nguyên tử cacbon bằng lần lượt một hoặc nhiều nhóm hydroxy và/hoặc amino và/hoặc carboxyl. Cần hiểu rằng trong nghĩa theo sáng chế cũng có thể bao gồm các kết hợp của các hợp chất nêu trên như dẫn xuất amino carboxyl trong đó ít nhất một nguyên tử hydro được thế (theo lý thuyết) bằng nhóm amin và ít nhất một nguyên tử hydro được thế (theo lý thuyết) bằng nhóm carboxyl. Điều đó có nghĩa là dẫn xuất có thể là hợp chất được tạo nhóm chức hydroxyl-, amino- và/hoặc carboxyl từ các nhóm trên đây.

Tốt hơn nếu, thiol có công thức (I) chứa trong dung dịch xử lý ở nồng độ nằm trong khoảng từ 0,1µg/L đến 10mg/L, tốt hơn nữa nếu ở nồng độ nằm trong khoảng từ 1µg/L đến 1mg/L, thậm chí tốt hơn nữa nếu ở nồng độ nằm trong khoảng từ 10µg/L đến 300µg/L.

Khoảng nồng độ này cho phép tốc độ phân hủy chất khử ở bước (c) thấp hơn đáng kể và nhờ đó lượng chất khử dư nhỏ hơn liên quan đến ion kim loại được hấp phụ lên bề mặt của nền trong khi vẫn tránh được sự phá hủy bất kỳ của lớp kim loại hoặc hợp kim kim loại được tạo ra ở bước (d) như độ bao phủ không hoàn toàn hoặc phai màu.

Thioete

Tốt hơn nếu, thioete có công thức (II) sau:



trong đó R^2 và R^3 độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm:

- nhóm béo được thế và không được thế, tốt hơn nếu nhóm alkyl được thế và không được thế, tốt hơn nữa nếu nhóm C_1 - C_{12} -alkyl được thế hoặc không được thế, thậm chí tốt hơn nữa nếu nhóm C_1 - C_8 -alkyl được thế hoặc không được thế, thậm chí tốt hơn nữa nếu nhóm C_2 - C_4 -alkyl được thế hoặc không được thế;

- nhóm aryl được thế và không được thế, tốt hơn nếu nhóm C₆-C₁₀-aryl được thế hoặc không được thế, tốt hơn nữa nếu được chọn từ nhóm bao gồm phenyl, inden và naphthyl, thậm chí tốt hơn nữa nếu phenyl;

-nhóm heteroaryl được thế và không được thế, tốt hơn nếu các nhóm heteroaryl có từ 5 đến 10 cạnh được thế hoặc không được thế trong đó các cạnh riêng rẽ tạo ra vòng heteroaryl được chọn từ cacbon và nitơ với điều kiện ít nhất một cạnh là cacbon và ít nhất một cạnh là nitơ hoặc từ cacbon và oxy với điều kiện ít nhất một cạnh là cacbon và ít nhất một cạnh là oxy hoặc từ cacbon, nitơ và oxy với điều kiện ít nhất một cạnh là cacbon, ít nhất một cạnh là nitơ và ít nhất một cạnh là oxy; tốt hơn nữa nếu các cạnh riêng rẽ tạo ra vòng heteroaryl được chọn từ cacbon và nitơ với điều kiện ít nhất một cạnh là nitơ. Tốt hơn nữa nếu, nhóm heteroaryl được chọn từ nhóm bao gồm pyridin, pyrazin, pyrimidin, pyridazin, 1,2,3-triazin, 1,2,4-triazin, 1,3,5-triazin, indolyl và benzimidazol.

Các nhóm béo và/hoặc nhóm alkyl và/hoặc nhóm aryl và/hoặc nhóm heteroaryl của R² và/hoặc R³ trong công thức (II) tùy ý được thế bằng ít nhất một nhóm chức làm tăng độ phân cực (hoặc mômen lưỡng cực) dẫn đến làm tăng khả năng hoà tan trong nước và điểm sôi của thioete tương ứng và/hoặc bằng các nhóm thiol (-SH) khác và/hoặc các nhóm thioete (-S-alkyl, -S-aryl, -S-heteroaryl). Điểm sôi cao hơn là có lợi vì nền bị hao hụt ít hơn do bị bay hơi ở bước (c). Tốt hơn nếu, sự phân cực như vậy làm tăng các nhóm chức được chọn từ nhóm bao gồm hydroxyl, cacbonyl, carboxyl, este carboxylic, alkoxy, ure, amino; tốt hơn nữa nếu, độ phân cực làm tăng các nhóm chức được chọn từ nhóm bao gồm hydroxyl và amino là đặc biệt hữu hiệu. Các nhóm thiol và/hoặc các nhóm thioete làm tăng toàn bộ hiệu lực của chất phụ gia tương ứng trong quy trình theo sáng chế. Vì vậy, tốt hơn nếu thioete theo công thức (II) bao gồm ít nhất một nhóm thiol và/hoặc nhóm thioete khác.

Tốt nhất nếu, thioete được chọn từ nhóm bao gồm diethylsulphan, dipropylsulphan, dibutylsulphan, etylpropylsulphan, etylbutylsulphan, propylbutylsulphan, axit 2-(methylthio)benzoic, 4,4'-thiodiphenol, và các dẫn xuất hydroxy và/hoặc amino và/hoặc carboxyl tương ứng của chúng như 2,2'-thiobis(etan-1-ol), 2,2'-thiobis(etan-1-amin), 2-(methylthio)etan-1-amin, 4-(methylthio)anilin và 2-(methylthio)-1H-benzo[d]imidazol, methionin, 3,3'-thiodipropanol, 4,4'-thiodibutanol, 3,6-dithia-1,8-octanediol, 2-

(methylthio)-1-ethanol, 3-(methylthio)-1-propanol, 2-(methylthio)ethylamin, 5-thio-D-glucoza, axit 3,3'-thiodipropionic, axit 2,2'-(ethylendithio)diacetic.

Nói chung, dẫn xuất hydroxy và/hoặc amino và/hoặc carboxyl thu được từ hợp chất bằng cách thay thế (theo lý thuyết) một hoặc nhiều hydro nguyên tử từ nguyên tử cacbon bằng lần lượt một hoặc nhiều nhóm hydroxy và/hoặc amino và/hoặc carboxyl. Cần hiểu rằng hỗn hợp của các hợp chất nêu trên cũng nằm trong phạm vi của sáng chế như dẫn xuất amino carboxyl trong đó ít nhất một nguyên tử hydro được thế (theo lý thuyết) bằng nhóm amin và ít nhất một nguyên tử hydro được thế (theo lý thuyết) bằng nhóm carboxyl. Điều đó có nghĩa là dẫn xuất có thể là các hợp chất được tạo nhóm chức hydroxyl-, amino- và/hoặc carboxyl từ các nhóm trên đây.

Tốt hơn nữa, thioete có công thức (II) chứa trong dung dịch xử lý ở nồng độ nằm trong khoảng từ 1µg/L đến 1 g/L, tốt hơn nữa nếu ở nồng độ nằm trong khoảng từ 0,05mg/L đến 200mg/L, thậm chí tốt hơn nữa nếu ở nồng độ nằm trong khoảng từ 1mg/L đến 100mg/L.

Trong trường hợp trong đó thioete có công thức (II) bao gồm ít nhất một nhóm thiol (-SH) và/hoặc ít nhất một nhóm disulphan, tốt hơn nữa nếu nồng độ thioete như vậy nằm trong khoảng từ 0,1µg/L đến 10mg/L, tốt hơn nữa nếu ở nồng độ nằm trong khoảng từ 1µg/L đến 1mg/L, thậm chí tốt hơn nữa nếu ở nồng độ nằm trong khoảng từ 10µg/L đến 300µg/L do hiệu lực cao hơn của thioete như vậy.

Khoảng nồng độ này cho phép tốc độ phân hủy thấp hơn đáng kể của chất khử ở bước (c) và nhờ đó lượng dư nhỏ hơn của chất khử liên quan đến ion kim loại được hấp phụ lên bề mặt của nền trong khi vẫn tránh được sự phá hủy bất kỳ của lớp kim loại hoặc hợp kim kim loại được tạo ra ở bước (d) như độ bao phủ không hoàn toàn hoặc phai màu.

Thioete, đặc biệt là các hợp chất có công thức (II), được ưu tiên ưu tiên làm chất phụ gia để được sử dụng trong dung dịch xử lý ở bước (c) do xu hướng hấp phụ thấp bất ngờ của chúng lên các bề mặt của nền. Vì vậy, chúng ít bị kéo ra ngoài so với các dạng chất phụ gia khác.

Disulphua

Disulphua bao gồm gốc (nhóm) “-S-S-”- với liên kết đơn giữa hai nguyên tử lưu huỳnh có mặt trong đó. Gốc này trong disulphua cũng dùng để chỉ “disulfan” hoặc “disulphan”.

Tốt hơn nếu, disulphua có công thức (III) sau:



trong đó R^4 và R^5 độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm:

- nhóm béo được thế và không được thế, tốt hơn nếu nhóm alkyl được thế và không được thế, tốt hơn nữa nếu nhóm C_1 - C_{12} -alkyl được thế hoặc không được thế, thậm chí tốt hơn nữa nếu nhóm C_1 - C_8 -alkyl được thế hoặc không được thế, thậm chí tốt hơn nữa nếu nhóm C_2 - C_4 -alkyl được thế hoặc không được thế dẫn đến khả năng hoà tan trong nước cao hơn của disulphua tương ứng;

- nhóm aryl được thế và không được thế, tốt hơn nếu nhóm C_6 - C_{10} -aryl được thế hoặc không được thế, tốt hơn nữa nếu được chọn từ nhóm bao gồm phenyl, inden và naphthyl, thậm chí tốt hơn nữa nếu phenyl;

- nhóm heteroaryl được thế và không được thế, tốt hơn nếu các nhóm heteroaryl có từ 5 đến 10 cạnh được thế hoặc không được thế trong đó các cạnh riêng rẽ tạo ra vòng heteroaryl được chọn từ cacbon và nitơ với điều kiện ít nhất một cạnh là cacbon và ít nhất một cạnh là nitơ hoặc từ cacbon và oxy với điều kiện ít nhất một cạnh là cacbon và ít nhất một cạnh là oxy hoặc từ cacbon, nitơ và oxy với điều kiện ít nhất một cạnh là cacbon, ít nhất một cạnh là nitơ và ít nhất một cạnh là oxy; tốt hơn nữa nếu các cạnh riêng rẽ tạo ra vòng heteroaryl được chọn từ cacbon và nitơ với điều kiện ít nhất một cạnh là nitơ. Tốt hơn nữa nếu, nhóm heteroaryl được chọn từ nhóm bao gồm pyridin, pyrazin, pyrimidin, pyridazin, 1,2,3-triazin, 1,2,4-triazin, 1,3,5-triazin, indolyl và benzimidazol.

Các nhóm béo và/hoặc nhóm alkyl và/hoặc nhóm aryl và/hoặc nhóm heteroaryl của R^4 và R^5 trong công thức (III) tùy ý được thế bằng ít nhất một nhóm chức làm tăng độ phân cực (hoặc mômen lưỡng cực) dẫn đến làm tăng khả năng hoà tan trong nước và điểm sôi của disulphua tương ứng vì các lý do nêu trên và/hoặc bởi các nhóm thiol và/hoặc các nhóm thioete khác. Sự phân cực như vậy làm tăng các nhóm chức tốt hơn nếu được chọn từ nhóm bao gồm hydroxyl, cacbonyl, carboxyl, este carboxylic, alkoxy,

ure, amino; tốt hơn nữa nếu, độ phân cực làm tăng các nhóm chức được chọn từ nhóm bao gồm hydroxyl và amino là đặc biệt hữu hiệu. Các nhóm thiol và/hoặc các nhóm thioete khác làm tăng toàn bộ hiệu lực của chất phụ gia tương ứng trong quy trình theo sáng chế. Vì vậy, tốt hơn nếu disulphua theo công thức (III) bao gồm ít nhất một nhóm thiol (-SH) và/hoặc nhóm thioete khác.

Tốt nhất nếu, disulphua được chọn từ nhóm bao gồm xystamin, 2-hydroxyetyl disulphua (2,2'-dithiodietanol), 3-hydroxypropyl disulphua, 4-hydroxybutyl disulphua, axit dithiodiglycolic, axit 3,3'-dithiodipropionic, axit 4,4'-dithiodibutyric, bis(2-aminophenyl) disulphua, bis(4-aminophenyl) disulphua, axit 2,2'-dithiodibenzoic, difurfuryl disulphua, D-penixilamin disulphua, 3,3'-dihydroxydiphenyl disulphua, metyl furfuryl disulphua, 1,2-bis(2,2-diethoxyetyl) disulphua, 2,2'-dithiodipyridin, và axit 6,6'-dithiodinicotinic.

Tốt hơn nếu, disulphua có công thức (III) chứa trong dung dịch xử lý ở nồng độ nằm trong khoảng từ 0,1 µg/L đến 10 mg/L, tốt hơn nữa nếu ở nồng độ nằm trong khoảng từ 1 µg/L đến 1 mg/L, thậm chí tốt hơn nữa nếu ở nồng độ nằm trong khoảng từ 10 µg/L đến 300 µg/L.

Khoảng nồng độ này cho phép tốc độ phân hủy chất khử giảm đáng kể ở bước (c) và nhờ đó lượng dư nhỏ hơn của chất khử liên quan đến ion kim loại được hấp phụ lên bề mặt của nền trong khi vẫn tránh được sự phá hủy bất kỳ của lớp kim loại hoặc hợp kim kim loại được tạo ra ở bước (d) như độ bao phủ không hoàn toàn hoặc phai màu.

Dị vòng chứa lưu huỳnh

Dị vòng chứa lưu huỳnh bất kỳ có thể được sử dụng trong dung dịch xử lý của quy trình theo sáng chế.

Tốt hơn nếu, dị vòng chứa lưu huỳnh độc lập bao gồm:

- ít nhất một hệ vòng, tốt hơn nếu một, bao gồm nguyên tử cacbon, ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh và tùy ý ít nhất một nguyên tử nitơ,
- trong đó tổng lượng nguyên tử cacbon, lưu huỳnh và nitơ này trong ít nhất một hệ vòng nằm trong khoảng từ 3 đến 13 nguyên tử, tốt hơn nếu từ 4 đến 12, tốt hơn nữa nếu từ 5 đến 9;

và trong đó:

- dị vòng chứa lưu huỳnh được thế hoặc không được thế; và
- dị vòng chứa lưu huỳnh là bão hoà hoặc chưa bão hoà, tốt hơn nếu thơm.

Tốt hơn nữa, nguyên tử lưu huỳnh trong ít nhất một hệ vòng của dị vòng chứa lưu huỳnh không gắn kết với oxy bất kỳ; vì vậy, các dị vòng có dẫn xuất từ sulfoxit ($-S(O)-$) và sulphon ($S(O)_2-$) được ưu tiên ít hơn vì chúng không hiệu quả nhiều như chất phụ gia trong quy trình theo sáng chế. Ngoài ra, sulphat hoặc sulphua vòng (có nhóm “ $-S(O)-O-$ ” nối đôi trong vòng hoặc nhóm “ $-S-O-$ ”) được ưu tiên ít hơn cùng vì lý do như vậy. Được ưu tiên hơn là nguyên tử lưu huỳnh trong ít nhất một hệ vòng của dị vòng chứa lưu huỳnh không được gắn kết với nguyên tử bất kỳ nào khác ngoài nguyên tử của ít nhất một hệ vòng (được chọn từ nguyên tử cacbon, nguyên tử lưu huỳnh và tùy ý nguyên tử nitơ).

Trong một số trường hợp, ít nhất một hệ vòng của dị vòng chứa lưu huỳnh tùy ý bao gồm ít nhất một nguyên tử oxy không gắn kết (trực tiếp) với nguyên tử lưu huỳnh của ít nhất một hệ vòng. Trong phần lớn các trường hợp, ít nhất một hệ vòng của dị vòng chứa lưu huỳnh cấu thành từ nguyên tử cacbon, nguyên tử lưu huỳnh và tùy ý nguyên tử nitơ và do đó không chứa nguyên tử oxy.

Tốt hơn nữa nếu, ít nhất một hệ vòng của dị vòng chứa lưu huỳnh bao gồm 1 hoặc 2 nguyên tử lưu huỳnh và 0, 1 hoặc 2 nguyên tử nitơ (với phần cân bằng với các khoảng nêu trên là nguyên tử cacbon). Tốt hơn nữa nếu, ít nhất một hệ vòng của dị vòng chứa lưu huỳnh bao gồm 1 hoặc 2 nguyên tử nitơ vì hiệu quả của mức giảm tốc độ phân hủy chất khử sau đó rõ rệt hơn (xem Ví dụ trong Bảng V).

Tốt hơn nữa, dị vòng chứa lưu huỳnh bao gồm chỉ một hệ vòng bao gồm nguyên tử cacbon, ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh và tùy ý ít nhất một nguyên tử nitơ. Nếu nhiều hơn một hệ vòng như vậy chứa trong dị vòng chứa lưu huỳnh mức giảm tốc độ phân hủy chất khử ở bước (c) ít rõ rệt hơn (xem Ví dụ trong Bảng V).

Dị vòng chứa lưu huỳnh được thế hoặc không được thế. Dị vòng chứa lưu huỳnh được thế theo lý thuyết có thể thu được bằng cách thay thế ít nhất một nguyên tử hydro bằng nhóm chức. Các nhóm chức như vậy tốt hơn nếu được chọn từ amino, hydroxyl, cacbonyl, carboxyl, este carboxylic, alkoxy, ure, halogenua, nhóm alkyl, nhóm aryl, thiol, thioalkyl, thioaryl và thioheteroryl.

Các nhóm chức được ưu tiên được chọn từ các nhóm chức chứa lưu huỳnh như thiol, thioalkyl, thioaryl và thioheteroryl và các nhóm chức làm tăng khả năng hoà tan trong nước của dị vòng chứa lưu huỳnh tương ứng. Các nhóm chức được ưu tiên như vậy bao gồm hydroxyl, cacbonyl, carboxyl, este carboxylic, alkoxy, ure, thiol, amino, thioalkyl, thioaryl và thioheteroryl; được ưu tiên hơn là hydroxyl, amino, thiol, thioalkyl, thioaryl và thioheteroaryl. Các nhóm chức chứa lưu huỳnh làm tăng hiệu lực của chất phụ gia về việc tiết kiệm chất khử ở bước (c) và vì vậy tốt hơn nếu dị vòng chứa lưu huỳnh bao gồm ít nhất một bổ sung thiol, thioalkyl, thioaryl và/hoặc thioheteroryl (xem Ví dụ trong Bảng V).

Dị vòng chứa lưu huỳnh là bão hoà, chưa bão hoà hoặc thơm. Tốt hơn nếu, dị vòng chứa lưu huỳnh bão hoà được chọn từ thiiran, thietan, diethietan, thiolan, thiazolidin, isothiazolidin, thian, thiomorpholin, trithian, theipan, thiocan, thionan và các vòng ngưng tụ có nguồn gốc từ hợp chất bất kỳ trong số các hợp chất nêu trên. Tốt hơn nếu, dị vòng chứa lưu huỳnh chưa bão hoà được chọn từ thiete, diethiet, thiadiazol, thiopyran, thiazin, thiepin, dihydrothiepin, thiazepin, thioxin, thionin và các vòng ngưng tụ có nguồn gốc từ hợp chất bất kỳ trong số các hợp chất nêu trên. Tốt hơn nếu, dị vòng thơm chứa lưu huỳnh được chọn từ thiazol, thiophen, isothiazol và các vòng ngưng tụ có nguồn gốc từ hợp chất bất kỳ trong số các hợp chất nêu trên như benzothiazol, benzothiophen, benzo[d][1,3]dithiol và dibenzothiophen.

Tốt hơn nếu, dị vòng chứa lưu huỳnh được chọn từ thiopyran được thế và không được thế, benzothiazol được thế và không được thế, thiabendazol được thế và không được thế, thiazol được thế và không được thế, thiophen được thế và không được thế, tetrahydrothiophen được thế và không được thế, thiazolidin được thế và không được thế, 1,3-dithiolan được thế và không được thế, 1,4-dithian được thế và không được thế, 1,3-dithian được thế và không được thế, thiomorpholin được thế và không được thế, tetrahydrothiopyran được thế và không được thế.

Tốt hơn nếu, dị vòng chứa lưu huỳnh được thế của các nhóm nêu trên được chọn từ 2-(hydroxymethyl)benzothiazol, thiazol-2-axit carboxylic, 2-(aminometyl)thiazol, 2-propyl-1,3-thiazol, 2-metoxi-1,3-thiazol, 2-mercaptobenzothiazol, 4-phenylthiazol-2-

thiol, 3,4-đimetoxythiophen, 3,4-etylendioxythiophen, 3,4-propylendioxythiophen, tetrahydrothiopyran-4-ol và tetrahydrothiopyran-4-ylamin.

Tốt hơn nữa nếu, dị vòng chứa lưu huỳnh được chọn từ dị vòng chứa lưu huỳnh được thể và không được thể, chưa bão hoà và (thậm chí tốt hơn nữa nếu) dị vòng thơm chứa lưu huỳnh. Đặc biệt được ưu tiên là dị vòng thơm chứa lưu huỳnh không được thể hoặc được thể vì chúng có hiệu lực cao nhất trong việc làm giảm độ phân hủy của chất khử ở bước (c).

Tốt hơn nếu, dị vòng chứa lưu huỳnh chứa trong dung dịch xử lý ở nồng độ nằm trong khoảng từ 0,1µg/L đến 500mg/L, tốt hơn nữa nếu ở nồng độ nằm trong khoảng từ 10µg/L đến 100mg/L, thậm chí tốt hơn nữa nếu ở nồng độ nằm trong khoảng từ 50µg/L đến 20mg/L.

Trong trường hợp trong đó dị vòng chứa lưu huỳnh bao gồm ít nhất một nhóm thiol (-SH) và/hoặc ít nhất một nhóm đisulphan, tốt hơn nữa nếu nồng độ dị vòng chứa lưu huỳnh như vậy nằm trong khoảng từ 0,1µg/L đến 10mg/L, tốt hơn nữa nếu ở nồng độ nằm trong khoảng từ 1µg/L đến 1mg/L, thậm chí tốt hơn nữa nếu ở nồng độ nằm trong khoảng từ 10µg/L đến 300µg/L do hiệu lực cao hơn của dị vòng chứa lưu huỳnh như vậy.

Khoảng nồng độ này cho phép tốc độ phân hủy chất khử giảm đáng kể ở bước (c) và nhờ đó lượng dư nhỏ hơn của chất khử liên quan đến ion kim loại được hấp phụ lên bề mặt của nền trong khi vẫn tránh được sự phá hủy bất kỳ của lớp kim loại hoặc hợp kim kim loại được tạo ra ở bước (d) như độ bao phủ không hoàn toàn hoặc phai màu.

Chất phụ gia trong dung dịch xử lý của bước (c) tốt hơn nếu có điểm sôi là ít nhất nhiệt độ của dung dịch xử lý ở bước (c). Điều này giúp ngăn ngừa việc hao hụt về cơ bản chất phụ gia do làm bay hơi trong suốt bước (c). Tốt hơn nữa nếu, điểm sôi của chất phụ gia trong dung dịch xử lý của bước (c) ít nhất là 20°C, thậm chí tốt hơn nữa ít nhất là 25°C, thậm chí tốt hơn nữa nếu ít nhất 30°C và tốt nhất nếu ít nhất 40°C. Điểm sôi được đưa ra trong bản mô tả này và yêu cầu bảo hộ để chỉ điểm sôi thu được ở 1013 mba.

Theo một phương án, ít nhất một chất phụ gia được chọn từ nhóm sau:

Thiol được chọn từ nhóm bao gồm ethylthiol, 1-propylthiol, 2-propylthiol, 1-butylthiol, 2-butylthiol, 2-metylpropan-1-thiol, etan-1,2-đithiol, propan-1,2-đithiol,

propan-1,3-đithiol, butan-1,2-đithiol, butan-1,3-đithiol, butan-1,4-đithiol, butan-2,3-đithiol, 2-metylpropan-1,2-đithiol, 1H-benzo[d]imidazol-2-thiol, 1-metyl-1H-benzimidazol-2-thiol, 2-mercaptophenol, 4-mercaptophenol, axit thiosalixylic và axit 6-mercaptopyridin-3-carboxylic và dẫn xuất hydroxy và/hoặc amino và/hoặc carboxyl tương ứng của các hợp chất nêu trên như xysteamin (2-aminoetanthiol), 2-mercaptoetan-1-ol, đimercaptoetan-1,2-điol, điaminoetan-1,2-đithiol và axit thioglycolic, axit 3-mercaptopropionic, axit 4-mercaptobutyric, xystein, N-axetylxystein, 3-mercapto-1-propanol, 1-mercapto-2-propanol, 4-mercapto-1-butanol và chất đồng phân, đithiotreitol (1,4-bis(sulfanyl)butan-2,3-điol); thioete được chọn từ nhóm bao gồm diethylsulphan, dipropylsulphan, dibutylsulphan, etylpropylsulphan, etylbutylsulphan, propylbutylsulphan, axit 2-(metylthio)benzoic, 4,4'-thiodiphenol, và dẫn xuất hydroxy và/hoặc amino và/hoặc carboxyl tương ứng của các hợp chất nêu trên như 2,2'-thiobis(etan-1-ol), 2,2'-thiobis(etan-1-amin), 2-(metylthio)etan-1-amin, 4-(metylthio)anilin và 2-(metylthio)-1H-benzo[d]imidazol, methionin, 3,3'-thiodipropanol, 4,4'-thiodibutanol, 3,6-đithia-1,8-octanediol, 2-(metylthio)-1-etanol, 3-(metylthio)-1-propanol, 2-(metylthio)etylamin, 5-thio-D-glucoza, axit 3,3'-thiodipropionic, axit 2,2'-(etylendithio)điaxetic; disulphua được chọn từ nhóm bao gồm xystamin, 2-hydroxyetyl disulphua, 3-hydroxypropylđisulphua, 4-hydroxybutylđisulphua, axit đithiodiglycolic, axit 3,3'-đithiodipropionic, axit 4,4'-đithiodibutyric, bis(2-aminophenyl) disulphua, bis(4-aminophenyl) disulphua, axit 2,2'-đithiodibenzoic, đifurfuryl disulphua, D-penixilamin disulphua, 3,3'-đihydroxydiphenyl disulphua, metyl furfuryl disulphua, 1,2-bis(2,2-diethoxyetyl)disulphua, 2,2'-đithiodipyridin và axit 6,6'-đithiodinicotinic; dị vòng chứa lưu huỳnh được chọn từ nhóm bao gồm thiophen được thế và không được thế, thiazol được thế và không được thế, thiopyran được thế và không được thế, benzothiazol được thế và không được thế, thiabenzadazol được thế và không được thế, benzothiazol được thế và không được thế, thiazol được thế và không được thế, thiophen được thế và không được thế, tetrahydrothiophen được thế và không được thế, thiazolidin được thế và không được thế, 1,3-đithiolan được thế và không được thế, 1,4-đithian được thế và không được thế, 1,3-đithian được thế và không được thế, thiomorpholin được thế và không được thế, tetrahydrothiopyran được thế và không được thế.

Định nghĩa

Thuật ngữ “nhóm alkyl” được sử dụng trong bản mô tả để chỉ nhóm alkyl mạch nhánh hoặc không phân nhánh bao gồm các yếu tố cấu trúc vòng và/hoặc không vòng, trong đó các yếu tố cấu trúc vòng của nhóm alkyl cần tự nhiên ít nhất 3 nguyên tử cacbon. Nhóm C1-CX-alkyl trong bản mô tả này và yêu cầu bảo hộ dùng để chỉ nhóm alkyl có 1 đến X nguyên tử cacbon (X là số nguyên). C₁-C₈-alkyl, ví dụ, bao gồm, trong số những cái khác, metyl, etyl, *n*-propyl, *iso*-propyl, *n*-butyl, *iso*-butyl, *sec*-butyl, *tert*-butyl, *n*-pentyl, *iso*-pentyl, *sec*-pentyl, *tert*-pentyl, *neo*-pentyl, hexyl, heptyl và octyl. Nhóm alkyl được thể theo lý thuyết có thể thu được bằng cách thay thế ít nhất một hydro bằng nhóm chức. Trừ khi có quy định khác, tốt hơn nếu nhóm alkyl được chọn từ nhóm C₁-C₈ alkyl được thể hoặc không được thể, tốt hơn nữa nếu từ nhóm C₁-C₄ alkyl được thể hoặc không được thể do khả năng hoà tan trong nước cải thiện của chúng. Thuật ngữ “nhóm béo” bao gồm nhóm alkyl và dẫn xuất chưa bão hoà của chúng tương ứng (bao gồm một hoặc nhiều liên kết đôi và/hoặc liên kết ba). Các điều kiện được mô tả cho nhóm alkyl về việc thay thế và chiều dài mạch áp dụng cho các nhóm béo với những sửa đổi thích hợp về chi tiết.

Thuật ngữ “nhóm aryl” được sử dụng trong bản mô tả để chỉ gốc hydrocacbon thơm hình tròn, ví dụ phenyl hoặc naphthyl. Hơn nữa, các nhóm aryl tùy ý được thể bằng cách thay thế nguyên tử hydro trong mỗi trường hợp bằng nhóm chức. Thuật ngữ nhóm C1-CX-aryl dùng để chỉ nhóm aryl có 1 đến X nguyên tử cacbon trong nhóm thơm dạng vòng.

Thuật ngữ “nhóm heteroaryl” được sử dụng trong bản mô tả để chỉ gốc hydrocacbon thơm dạng vòng trong đó ít nhất một nitơ và/hoặc nguyên tử oxy thay thế nguyên tử cacbon trong gốc hydrocacbon thơm dạng vòng này, ví dụ, pyrol và benzimidazol. Hơn nữa, các nhóm heteroaryl tùy ý được thể bằng cách thay thế nguyên tử hydro bằng nhóm chức.

Chất khử

Dung dịch xử lý còn bao gồm ít nhất một chất khử thích hợp để khử ion kim loại hấp phụ lên bề mặt của nền, tốt hơn nếu trạng thái kim loại tương ứng của chúng. Bằng cách khử ion kim loại hấp phụ lên bề mặt của nền, lớp kim loại giống đảo có nguồn gốc

từ ion kim loại này thường tạo ra trên bề mặt của nền. Lớp kim loại giống đảo này có hiệu quả trong việc thúc đẩy sự lắng phủ của kim loại ở bước (d).

Ít nhất một chất khử được chọn từ nhóm bao gồm chất khử trên cơ sở bo, nguồn ion hypophosphit, hydrazin và dẫn xuất hydrazin, axit ascorbic, axit iso-ascorbic, nguồn formaldehyt (bao gồm chính formaldehyt), nguồn axit glyoxylic (bao gồm chính axit glyoxylic), axit glycolic, axit formic, đường (bao gồm polysaccarit), và muối của các axit nêu trên.

Thông thường, nguồn hypophosphua được chọn từ nhóm bao gồm hypophosphua kiềm, hypophosphua kiềm thổ, amoni hypophosphua và axit hypophosphoric. Nguồn formaldehyt bao gồm chính formaldehyt mà còn cả para-formaldehyt và urotropin.

Tốt hơn nếu, chất khử trên cơ sở bo được chọn từ nhóm bao gồm amino boran, amoniac boran, bohydrua (bao gồm kiềm bohydrua, xyanobohydrua và alkylbohydrua), boran và các chất tương tự với chúng (như điboran và alkylboran). Tốt hơn nữa nếu, ít nhất một chất khử được chọn là chất khử trên cơ sở bo.

Tốt nhất nếu, ít nhất một chất khử là amino boran được chọn từ dimetyl aminoboran (phức hợp boran dimetylamin, DMAB), morpholin metylboran (phức hợp boran trimetylamin) và *tert*-butyl aminoboran (phức hợp boran *tert*-butylamin). Các chất khử này thể hiện kết quả vượt trội trong việc khử ion kim loại hấp phụ lên bề mặt của nền và quy trình theo sáng chế và xu hướng ít nhất là phân hủy trong quy trình theo sáng chế. Ngoài ra, chất khử này là chất khử hiệu quả và tiết kiệm về chi phí. Ngoài ra, chúng ổn định nước trong khoảng pH rộng.

Tốt hơn nếu, tổng nồng độ của ít nhất một chất khử nằm trong khoảng từ 0,1 đến 500mmol/L, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1 đến 100mmol/L, thậm chí tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 2 đến 40mmol/L.

Tốt hơn nếu, dung dịch xử lý không chứa ion kim loại khử được bổ sung có chủ ý. Ion kim loại khử như vậy là các ion kim loại có thể được khử trong các điều kiện đã cho, cụ thể là các điều kiện được mô tả trên đây để có mặt trong dung dịch hoạt hóa. Do vậy, dung dịch xử lý không phải là bề lắng phủ, và do đó thường không thể lắng phủ được kim loại hoặc hợp kim kim loại bất kỳ.

Dung dịch xử lý là dung dịch nước. Tùy ý, dung dịch xử lý bao gồm nước và dung môi khác có thể trộn lẫn với nước như rượu, glycol hoặc glycol ete để cải thiện khả năng hoà tan của các hợp phần được hòa tan trong đó. Tốt hơn nữa, dung dịch xử lý bao gồm hơn 90% khối lượng nước tính theo tất cả các dung môi có mặt trong dung dịch xử lý, tốt hơn nữa nếu hơn 99% khối lượng nước, do đặc điểm không gây hại về mặt sinh thái của chúng.

Tốt hơn nữa, dung dịch xử lý có độ pH nằm trong khoảng từ 5 đến 13. Tốt hơn nữa nếu, dung dịch xử lý có độ pH nằm trong khoảng từ 6 đến 11, thậm chí tốt hơn nữa nếu dung dịch xử lý có độ pH nằm trong khoảng từ 7 đến 10,5. Các khoảng độ pH được ưu tiên này cho thấy khả năng gia tăng của hầu hết chất khử để khử ion kim loại hấp phụ lên bề mặt của nền. Tuy nhiên, độ pH được tùy ý điều chỉnh tùy thuộc vào chất khử được sử dụng. Tốt hơn nữa, giữ độ pH trong các khoảng được xác định trên đây trong suốt quy trình vì độ phân hủy của nhiều chất khử nằm ngoài khoảng này được tăng tốc. Điều này có thể được thực hiện bằng cách bổ sung liên tục hoặc gián đoạn các axit và/hoặc các bazơ.

Độ pH tùy ý được điều chỉnh bằng các axit và/hoặc các bazơ. Axit và/hoặc bazơ bất kỳ có thể được sử dụng bao gồm axit clohydric, axit axetic, axit boric, axit phtalic, axit sulphuric, axit metan sulphonic, kiềm hydroxit, amoni hydroxit, amoniac và các dạng tương tự. Trong môi trường pH kiềm của dung dịch xử lý, các nhóm thiol có thể có mặt (một phần) dưới dạng các nhóm thiolat ($-S^-$) với ion trái dấu do tính axit yếu của chúng. Ion trái dấu thường là ion kim loại hoặc cation amoni tùy thuộc vào bazơ được sử dụng để điều chỉnh độ pH.

Nhiệt độ của dung dịch xử lý trong quá trình xử lý ở bước (c) không bị giới hạn cụ thể. Tốt hơn nữa, nó nằm trong khoảng từ 5 đến 60°C, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 10 đến 40°C, thậm chí tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 15 đến 35°C và thậm chí tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 20 đến 30°C. Nhiệt độ quá cao có thể làm tăng độ phân hủy của chất khử trong khi nhiệt độ quá thấp lại có thể không đủ hiệu quả để khử ion kim loại hấp phụ lên bề mặt của nền. Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng khi xử lý trong khoảng nhiệt độ được ưu tiên hơn, đạt được tốc độ phân hủy chất khử thấp hơn đáng kể ở bước (c).

Khoảng thời gian xử lý ở bước (c) không bị giới hạn cụ thể. Tốt hơn nếu, khoảng thời gian xử lý nằm trong khoảng từ 1 giây đến 5 phút, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 10 giây đến 4 phút và thậm chí tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 20 giây đến 60 giây. Trong khi khoảng thời gian quá ngắn có thể không đủ để khử về cơ bản ion kim loại hấp phụ lên bề mặt của nền, khoảng thời gian vượt quá 5 phút không không thêm đáng kể vào kết quả nữa và chỉ có việc kéo dài toàn bộ thời gian quy trình sẽ làm tăng chi phí.

Bước (d): Mạ kim loại

Ở bước (d), (ít nhất một phần) bề mặt thu được ở bước (c) của nền được xử lý bằng dung dịch kim loại hóa. Bằng cách xử lý bề mặt của nền bằng dung dịch kim loại hóa, kim loại hoặc hợp kim kim loại được lắng phủ trên đó. Bước (d) ở đây được gọi là “bước mạ kim loại”.

Dung dịch kim loại hóa (còn được gọi là bể lắng phủ) được chọn là dung dịch kim loại hóa không dùng điện, dung dịch mạ kim loại điện phân hoặc dung dịch mạ kim loại nhúng. Tốt hơn nếu, dung dịch mạ kim loại là dung dịch mạ kim loại không dùng điện vì nó sẽ tạo ra hiệu quả nhất lớp kim loại hoặc hợp kim kim loại trên bề mặt thu được ở bước (c). Nói chung, dung dịch mạ kim loại chứa dung môi, thường là nước, và ít nhất một nguồn ion kim loại được lắng phủ. Các hợp phần tùy ý khác và chất tạo phức (hoặc chất chelat hóa) cho ion kim loại này (ví dụ, các chất được đề cập dưới đây), chất khử cho ion kim loại này, chất làm ổn định, chất đồng dung môi, chất thấm ướt và chất hỗ trợ chức năng như chất làm sáng, chất tăng tốc, chất hãm, chất chống xỉn. Dung dịch mạ kim loại và các hợp phần như vậy là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ion kim loại được lắng phủ trong dung dịch mạ kim loại có thể là giống như ion kim loại trong dung dịch hoạt hóa hoặc chúng có thể là khác nhau.

Ngược với phương pháp lắng phủ kim loại điện phân sử dụng nguồn điện tử bên ngoài, đã biết các quy trình không điện cực tạo ra màng kim loại của nhiều kim loại. Phương pháp mạ điện là phương pháp lắng phủ tự xúc tác có kiểm soát màng kim loại liên tục mà không cần sự hỗ trợ của nguồn cung cấp điện tử bên ngoài thay vì dùng chất khử (hóa học). Trong phạm vi của sáng chế, phương pháp mạ điện được hiểu là sự lắng phủ tự xúc tác với sự hỗ trợ của chất khử (hóa học) (trong bản mô tả này được gọi là “chất khử”).

Dạng lắng phủ kim loại khác là mạ nhúng. Mạ nhúng là sự lắng phủ kim loại khác mà không cần sự hỗ trợ của nguồn cung cấp điện tử bên ngoài và không cần dùng chất khử hóa học. Cơ chế này dựa vào việc thay thế kim loại từ nền lót bằng ion kim loại có mặt trong dung dịch mạ nhúng. Trong một số trường hợp, phương pháp mạ nhúng và phương pháp mạ điện xảy ra đồng thời tùy thuộc vào kim loại (hợp kim) được lắng phủ, nền lót và chất khử trong dung dịch. Thuật ngữ “mạ” và “sự mạ” được sử dụng hoán đổi cho nhau trong bản mô tả này.

Thành phần chính của dung dịch mạ kim loại không dùng điện là ít nhất một nguồn ion kim loại, ít nhất một chất tạo phức, ít nhất một chất khử, và, các hợp phần tùy ý như chất làm ổn định, chất tinh chế hạt và chất điều chỉnh độ pH (axit, bazơ, dung dịch đệm).

Tốt hơn nếu, ít nhất một nguồn ion kim loại trong dung dịch mạ kim loại không dùng điện được chọn từ nhóm bao gồm nguồn ion đồng, nguồn ion ni-ken, nguồn ion coban và hỗn hợp của chúng, tốt hơn nữa nếu nguồn ion đồng do độ dẫn điện cao của đồng lắng phủ làm cho đồng hoặc hợp kim đồng đặc biệt thích hợp để sử dụng trong công nghiệp điện tử.

Dung dịch mạ kim loại không dùng điện thường là dung dịch nước. Thuật ngữ “dung dịch nước” trong trường hợp này nghĩa là môi trường lỏng thông thường, là dung môi trong dung dịch, là nước. Các chất lỏng khác, có thể trộn lẫn với nước, là, ví dụ, rượu và các chất lỏng hữu cơ phân cực khác, có thể trộn lẫn với nước, có thể được bổ sung. Tốt hơn nếu, dung dịch mạ kim loại không dùng điện chứa hơn 90% khối lượng nước tính theo toàn bộ dung môi có mặt trong dung dịch mạ kim loại không dùng điện, tốt hơn nữa nếu hơn 99% khối lượng nước, do đặc điểm không gây hại về mặt sinh thái của chúng. Dung dịch mạ kim loại không dùng điện có thể được tạo ra bằng cách hoà tan tất cả các hợp phần trong môi trường nước lỏng, tốt hơn nếu trong nước.

Nếu dung dịch mạ kim loại là để lắng phủ đồng hoặc hợp kim đồng trên bề mặt thu được ở bước (c) của nền, dung dịch mạ kim loại không dùng điện bao gồm ít nhất một nguồn cho ion đồng. Dung dịch mạ kim loại không dùng điện như vậy để lắng phủ đồng hoặc hợp kim đồng dưới đây sẽ được gọi là “bể mạ đồng không điện cực”. Nguồn ion đồng thường là muối đồng hòa tan trong nước và phức hợp đồng. Tốt hơn nếu, nguồn

ion đồng được chọn từ nhóm bao gồm đồng sulphat, đồng clorua, đồng nitrat, đồng axetat và đồng metan sulphonat.

Bề mạ đồng không điện cực bao gồm ít nhất một nguồn ion đồng (được chọn mẫu từ nhóm được xác định trên đây), ít nhất một chất khử, ít nhất một chất tạo phức, tùy ý một hoặc nhiều chất tăng cường, chất làm ổn định, chất tăng tốc (còn được gọi là chất tăng tốc trong lĩnh vực kỹ thuật này), chất hoạt động bề mặt (còn được gọi là chất thấm ướt trong lĩnh vực kỹ thuật này), chất hỗ trợ tinh chế hạt, axit, bazơ, dung dịch đệm dùng làm chất điều chỉnh độ pH. Nếu nguồn ion kim loại khử thứ hai không phải là nguồn ion đồng có mặt như ni-ken hoặc cô-ban trong bề mạ đồng không điện cực, hợp kim đồng sẽ được lắng phủ.

Các hợp phần như vậy là đã biết rộng rãi trong lĩnh vực kỹ thuật này và được mô tả mẫu trong các tài liệu sau, được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn: PCT/EP 2015/078679 (tương ứng với Đơn yêu cầu cấp patent châu Âu số 14198380,9; cụ thể là trang 4, dòng 9 đến trang 7, dòng 21 và trang 10, dòng 3 đến trang 15, dòng 5) và WO 2014/154689 (cụ thể là trang 4, dòng 19 đến trang 12, dòng 34) bộc lộ bề mạ đồng không điện cực và các hợp phần được mô tả trên đây. Chất tăng tốc dùng cho bề mạ đồng không điện cực được nêu trong G. O. Mallory, J. B. Hajdu, *Electroless Plating: Fundamentals And Applications*, Reprint Edition, American Electroplaters and Surface Finishers Society, trang 289-295. Các hợp phần khác, ví dụ, được mô tả trong các tài liệu sau, được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn: US 4,617,205 (cụ thể là phần mô tả trong cột 6, dòng 17 đến cột 7, dòng 25), US 7,220,296 (cụ thể là cột 4, dòng 63 đến cột 6, dòng 26, cột 4, dòng 20 đến 43 và 54 đến 62), US 2008/0223253 (tham khảo cụ thể các đoạn 0033 và 0038).

Tốt hơn nếu, bề mạ đồng không điện cực được giữ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 60°C, tốt hơn nữa nếu từ 30 đến 55°C và tốt nhất nếu từ 33 đến 40°C trong suốt bước (d).

Theo một phương án của sáng chế, ít nhất một nguồn ion kim loại bao gồm trong dung dịch mạ kim loại không dùng điện là nguồn ion ni-ken. Dung dịch mạ kim loại không dùng điện như vậy để lắng phủ ni-ken và ni-ken hợp kim do đó sẽ được gọi là “bề mạ ni-ken không điện cực”. Nguồn ion ni-ken thích hợp là muối ni-ken hòa tan trong

nước và phức hợp ni-ken. Nguồn ion ni-ken được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm ni-ken clorua, ni-ken axetat, ni-ken metansulphonat, ni-ken cacbonat và ni-ken sulphat.

Bề mạ ni-ken không điện cực bao gồm ít nhất một nguồn ion ni-ken, ít nhất một chất khử, ít nhất một chất tạo phức, và tùy ý một hoặc nhiều các hợp phần sau như chất làm ổn định, chất cải biến tốc độ mạ, chất hoạt động bề mặt, chất tăng tốc, chất làm sáng, chất hỗ trợ tinh chế hạt.

Bề mạ ni-ken không điện cực và các hợp phần trên đây là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ví dụ, PCT/EP 2015/078679 (trang 4, dòng 9 đến trang 7, dòng 21 và trang 15, dòng 6 đến trang 19, dòng 10) mô tả bề mạ ni-ken không điện cực và các hợp phần còn bao gồm chất cải biến tốc độ mạ. WO 2013/113810 A2 (cụ thể là trang 3, dòng 14 đến trang 7, dòng 24) và EP 2 671 969 A1 (cụ thể là đoạn 9, 14 đến 24, 32 đến 46) được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn cũng bộc lộ bề mạ ni-ken không điện cực và các hợp phần được sử dụng trong đó. Nếu nguồn ion kim loại khử thứ hai, không phải là nguồn ion ni-ken, có mặt trong bề mạ ni-ken không điện cực, hợp kim ni-ken sẽ được lắng phủ. Nếu chất khử chứa phospho như nguồn hypophosphua được sử dụng, phospho sẽ được lắng phủ đồng thời với ni-ken tạo ra hợp kim ni-ken phospho. Tương tự áp dụng với chất khử trên cơ sở bo tạo ra hợp kim ni-ken bo trong trường hợp này. Nếu chất khử chứa phospho và chất khử trên cơ sở bo được sử dụng, hợp kim ni-ken bo phospho được tạo ra.

Tốt hơn nếu, bề mạ ni-ken không điện cực được giữ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25 đến 100°C, tốt hơn nữa nếu từ 35 đến 95°C và tốt nhất nếu từ 70 đến 90°C trong suốt bước (d).

Theo một phương án của sáng chế, ít nhất một nguồn ion kim loại chứa trong dung dịch mạ kim loại không dùng điện là nguồn ion cô-ban. Do đó, dung dịch mạ kim loại không dùng điện như vậy sẽ được gọi là “bề mạ cô-ban không điện cực”.

Bề mạ cô-ban không điện cực bao gồm ít nhất một nguồn ion cô-ban. Nguồn ion cô-ban thích hợp là muối cô-ban hòa tan trong nước và phức hợp cô-ban hòa tan trong nước. Tốt hơn nếu, nguồn ion cô-ban được chọn từ nhóm bao gồm cô-ban axetat, cô-ban sulphat, cô-ban clorua, cô-ban bromua và cô-ban amoni sulphat.

Bề mạ cô-ban không điện cực còn bao gồm ít nhất một chất tạo phức, ít nhất một chất khử và tùy ý một hoặc nhiều hợp phần sau như chất làm ổn định, chất cải biến tốc độ mạ, dung dịch đệm pH, chất thấm ướt, chất hoạt động bề mặt, chất tăng tốc, chất làm sáng, chất hỗ trợ tinh chế hạt, chất khử oxy v.v.. Các hợp chất như vậy là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Một số hợp chất và bề mạ cô-ban không điện cực thích hợp được bộc lộ trong US 2007/0167857 (cụ thể là đoạn 20 đến 23), US 2005/0161338 (cụ thể là đoạn 46 đến 55), WO 2013/135396 (cụ thể là trang 4, dòng 9 đến trang 8, dòng 20) và PCT/EP2015/078679 (cụ thể là trang 4, dòng 9 đến trang 7, dòng 21 và trang 19, dòng 11 đến trang 23, dòng 3) được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn. Khi sử dụng chất khử chứa phospho và/hoặc chất khử trên cơ sở bo, thu được cả hợp kim bạc hai và bạc ba hoặc cao hơn chứa phospho và/hoặc bo (giống trong trường hợp của ni-ken) trong trường hợp của bề mạ cô-ban không điện cực. Nếu nguồn ion kim loại khử thứ hai, không phải là nguồn ion cô-ban, có mặt trong bề mạ cô-ban không điện cực, hợp kim cô-ban sẽ được lắng phủ. Nguồn ion kim loại khử thứ hai được ưu tiên là nguồn molypđen (bao gồm muối của molypđen như natri molypđat) và nguồn vonfram (bao gồm muối như natri vonframmat).

Tốt hơn nếu, bề mạ cô-ban không điện cực được giữ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 35 đến 95°C, tốt hơn nữa nếu từ 50 đến 90°C và tốt nhất nếu từ 70 đến 85°C trong suốt bước (d).

Tốt hơn nếu, nền được xử lý bằng dung dịch mạ kim loại không dùng điện trong khoảng thời gian từ 0,5 đến 30 phút, tốt hơn nữa nếu từ 1 đến 25 phút và tốt nhất nếu từ 2 đến 20 phút ở bước (d). Thời gian xử lý cũng có thể nằm ngoài khoảng đã nêu trong trường hợp mong muốn lớp kim loại hoặc hợp kim kim loại đặc biệt mỏng hoặc dày. Thời gian xử lý thích hợp sau đó có thể được xác định bằng các thử nghiệm thông thường.

Nền có thể được xử lý bằng các phương tiện đã biết bất kỳ trong lĩnh vực kỹ thuật này bằng dung dịch mạ kim loại không dùng điện. Thông thường, bề mặt của nền được tiếp xúc với dung dịch mạ kim loại không dùng điện. Nền có thể được ngâm toàn bộ hoặc một phần vào dung dịch mạ kim loại không dùng điện; dung dịch mạ kim loại không dùng điện cũng có thể được phun hoặc lau chùi lên đó. Bằng cách xử lý bề mặt của nền

bằng dung dịch mạ kim loại không dùng điện, lớp lắng phủ của kim loại hoặc hợp kim kim loại trên bề mặt thu được ở bước (c) của nền này sẽ được tạo ra.

Bước (d.i): Gia nhiệt

Tùy ý, quy trình theo sáng chế bao gồm bước khác: (d.i) xử lý nhiệt nền.

Bước xử lý nhiệt nền như vậy sau quy trình lắng phủ không điện cực kim loại hoặc hợp kim kim loại ở bước (d) có lợi nếu làm giảm sức căng (bên trong) trong kim loại hoặc hợp kim kim loại và loại bỏ hơi ẩm ở đó. Bước (d.i) tùy ý bao gồm trong quy trình theo sáng chế sau bước (d) và, tốt hơn nữa, trước bước (e) tùy ý nếu bước (e) cũng là một phần quy trình. Theo cách khác, bước (d.i) tùy ý bao gồm sau bước (e) tùy ý. Các bước xử lý nhiệt thông thường được thực hiện trong khoảng từ 1 đến 120 phút, tốt hơn nếu từ 5 đến 90 phút ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 200°C, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 100°C đến 180°C

Các bước xử lý nhiệt có thể được thực hiện bằng các phương tiện bất kỳ đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Thông thường, nền có thể được đặt vào tủ sấy, có thể đưa vào chiếu xạ hồng ngoại thích hợp và các dạng tương tự.

Bước (e): Lắng phủ điện phân

Quy trình theo sáng chế tùy ý bao gồm sau bước (d) bước (e) khác: (e) lắng phủ điện phân ít nhất một kim loại hoặc hợp kim kim loại lên ít nhất một bề mặt thu được ở bước (d).

bước (e) tùy ý bao gồm trong quy trình theo sáng chế sau bước (d). Nếu quy trình theo sáng chế bao gồm bước (d.i) tùy ý, bước (e) tùy ý bao gồm trước hoặc sau bước (d.i) tùy ý.

Dung dịch mạ kim loại điện phân (bể mạ điện phân) dùng cho các kim loại và hợp kim kim loại khác nhau là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ví dụ, bể mạ Watts ni-ken thường được sử dụng làm bể bóng ni-ken, bể mạ này bao gồm ni-ken sulphat, ni-ken clorua, axit boric, và cả saccarin. Ví dụ về chế phẩm được sử dụng làm bể mạ bóng đồng là chế phẩm bao gồm đồng sulphat, axit sulphuric, natri clorua và hợp chất lưu huỳnh hữu cơ trong đó lưu huỳnh ở trạng thái oxy hoá thấp, ví dụ, sulphua hoặc disulphua hữu cơ, làm chất phụ gia. Dung dịch mạ kim loại điện phân khác đã được bộc lộ cho đồng

thau, đồng thiếc, thiếc, cô-ban, crom và nhiều kim loại và hợp kim khác. Dung dịch mạ kim loại điện phân như vậy được dùng trong bản mô tả này dùng để chỉ “bể mạ kim loại hoặc hợp kim kim loại điện phân”. Tốt hơn nữa, kim loại hoặc hợp kim kim loại được lắng phủ điện phân ở bước (e) được chọn từ nhóm bao gồm đồng, ni-ken, cô-ban, crom, thiếc, vàng, bạc, hợp kim và hỗn hợp của các dạng nêu trên.

Đặc biệt ưu tiên trong quy trình theo sáng chế là kim loại hoặc hợp kim của chúng cùng được lắng phủ ở bước (d) và ở bước (e) tùy ý. Điều này giải quyết được vấn đề về sự tỏa rộng và hòa lẫn của kim loại hoặc hợp kim kim loại được lắng phủ ở bước (d) và (e) vào nhau trong quá trình sử dụng các sản phẩm thu được từ quy trình theo sáng chế.

Tốt hơn nữa nếu, đồng hoặc hợp kim đồng được lắng phủ ở bước (d) và ở bước (e) tùy ý. Tốt hơn nữa nếu, đồng tinh khiết được lắng phủ ở bước (d) và bước (e). Đồng tinh khiết trong phạm vi của sáng chế được hiểu là đồng lắng phủ chứa 97% khối lượng đồng, tốt hơn nếu 98% khối lượng đồng, tốt hơn nữa nếu 99% khối lượng đồng. Lượng đồng cao như vậy trong lớp lắng phủ được tạo ra là đặc biệt hữu ích trong ngành công nghiệp điện tử nơi mà cần lượng đồng cao do độ dẫn điện cao của các lớp lắng phủ như vậy.

Tốt hơn nữa, trong trường hợp khi nền có một hoặc nhiều cấu trúc chìm được chọn được nạp kim loại hoặc hợp kim kim loại, tốt hơn nếu đồng, tốt hơn nữa nếu đồng tinh khiết, như bảng mạch in, phoi mạch in, lớp trung gian, vật mang chip, mạch tích hợp (IC-integrated circuit), miếng bán dẫn, vật mang mạch và từng linh kiện liên kết bao gồm ít nhất một cấu trúc chìm với máng, đường nối tắc siêu nhỏ (blind micro vias - BMV), đường nối lỗ thông (through hole vias - THV), đường nối hướng qua nền thủy tinh (through glass vias - TGV), đường nối hướng qua nền silic (through silicon vias - TSV), các đường nối chìm (hoặc các đường nối này trở thành các đường nối chìm như vậy trong giai đoạn sau của quá trình sản xuất) và hỗn hợp bất kỳ trong số các hỗn hợp trên đây bể mạ đồng điện phân được sử dụng ở bước (e) tùy ý.

Nhằm mục đích này, bể mạ đồng điện phân bao gồm ít nhất một nguồn ion đồng, ít nhất một axit, và tùy ý một hoặc nhiều các hợp phần sau bao gồm chất phụ gia tăng tốc-làm sáng, chất phụ gia mang-hãm, chất phụ gia làm đều màu, nguồn ion halogenua, chất thấm ướt, nguồn ion kim loại khử khác như nguồn vàng ion, nguồn ion thiếc, nguồn

ion bạc, và nguồn ion paladi, tốt hơn nữa nếu được chọn từ nguồn ion vàng và nguồn ion bạc được dùng để lắng phủ đồng (hoặc hợp kim đồng) lên cấu trúc chìm.

Các hợp phần này là đã biết và có thể tìm thấy trong nhiều tài liệu khác nhau trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ví dụ, các hợp phần này được đề cập trong WO 2014/079 (cụ thể là trang 3, dòng 16 (cụ thể là bắt đầu ở mục “Mô tả chi tiết sáng chế”) đến trang 13, dòng 3), PCT/EP2016/058704 (cụ thể là trang 4, dòng 5 đến trang 19, dòng 24) và US 2014/0209476 A1 (cụ thể là đoạn 8 đến 11, 23 đến 34, 52 đến 53) được đưa vào trong bản mô tả này bằng cách viện dẫn.

Theo một phương án được ưu tiên theo sáng chế, bề mạ đồng điện phân chỉ chứa ion đồng làm ion kim loại khử (không quan tâm đến lượng nhỏ tạp chất thường có mặt trong nguyên liệu thô kỹ thuật và các cặp oxy-hóa khử như Fe(II)/Fe(III)). Đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này rằng sự lắng phủ từ bề mạ đồng điện phân bất kỳ có thể bị cản trở bởi sự có mặt của các ion kim loại khử khác bên cạnh đồng. Bề mạ đồng điện phân cũng chứa arsen và/hoặc antimon đã biết rõ tạo ra lớp lắng phủ đồng giòn và ráp và do đó tốt hơn nếu bề mạ đồng điện phân không chứa các ion arsen và/hoặc antimon được bổ sung có chủ định. Ni-ken dùng làm nguồn ion kim loại khác không được lắng phủ đồng thời cùng với đồng từ bề mạ axit trong quy trình điện phân, nhưng làm giảm độ dẫn điện của bề như vậy và do đó làm cho quá trình lắng phủ điện phân kém hiệu quả (tham khảo trang 75 của “Modern Electroplating”, 4th Edition, 2000, được biên tập bởi M. Schlesinger, M. Paunovi, John Wiley & Sons, Inc., New York). Vì vậy, tốt hơn nếu bề mạ đồng điện phân không chứa (được bổ sung có chủ định) ion kim loại khử khác bao gồm ion ni-ken, cô-ban, kẽm, arsen, antimon, bismut, chì, vonfram, molypden, rê-ni, ruteni, rođi, osmi, iridi, platin, thủy ngân. Ion kim loại không khử bao gồm, không kể những cái khác, ion kim loại kiềm và ion kim loại kiềm thổ không thể khử được trong các điều kiện thường được áp dụng.

Đặc biệt được ưu tiên là bề mạ đồng điện phân có khả năng tạo ra lớp lắng phủ đồng tinh khiết và do đó không chứa (được bổ sung có chủ định) nguồn ion ni-ken, cô-ban, kẽm, bạc, vàng, arsen, antimon, bismut, thiếc, chì, vonfram, molypden, rê-ni, ruteni, rođi, paladi, osmi, iridi, platin, và thủy ngân. Tốt hơn nữa nếu, bề mạ đồng điện phân chứa nhỏ hơn 1 g/L ion kim loại khử nêu trên, thậm chí tốt hơn nữa nếu nhỏ hơn 0,1 g/L

ion kim loại khử nêu trên, thậm chí tốt hơn nữa nếu nhỏ hơn 0,01 g/L ion kim loại khử nêu trên, tốt nhất nếu về cơ bản nó không chứa ion kim loại khử nêu đây.

Quá trình lắng phủ điện phân kim loại hoặc hợp kim kim loại, tốt hơn nếu đồng, thường bao gồm các bước:

(e.i) cho (ít nhất một phần) bề mặt của nền tiếp xúc với bề mặt kim loại hoặc hợp kim kim loại điện phân, và

(e.ii) đưa vào dòng điện giữa nền và ít nhất một a-nốt,

và nhờ đó lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại, tốt hơn nếu đồng hoặc hợp kim đồng, trên (ít nhất một phần) bề mặt của nền. Tốt hơn nếu, bề mặt kim loại hoặc hợp kim kim loại điện phân được vận hành trong quy trình theo sáng chế ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 15°C đến 50°C, tốt hơn nữa nếu ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25°C đến 40°C bằng cách đưa dòng điện vào bề mặt của nền và ít nhất một a-nốt. Tốt hơn nếu, tỷ trọng dòng catot nằm trong khoảng từ 0,05 A/dm² đến 50 A/dm², tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,1 A/dm² đến 30 A/dm² được đưa vào. Nền được tiếp xúc với bề mặt kim loại hoặc hợp kim kim loại điện phân trong khoảng thời gian bất kỳ cần thiết để lắng phủ lượng kim loại hoặc hợp kim kim loại mong muốn. Tốt hơn nếu, thời gian này nằm trong khoảng từ 1 giây đến 6 giờ, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 5 giây đến 120 phút, thậm chí tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 30 giây đến 75 phút. Nền và bề mặt kim loại hoặc hợp kim kim loại điện phân có thể được tiếp xúc bằng các phương tiện bất kỳ đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Phương tiện này bao gồm, không kể những cái khác, nhúng nền vào bể hoặc sử dụng thiết bị mạ khác. Quá trình lắng phủ điện phân được thực hiện bằng cách mạ DC (mạ dòng trực tiếp), bằng cách mạ dòng và/hoặc bằng cách mạ xuyên lỗ. Cả a-nốt trơ và hòa tan đều có thể được sử dụng khi lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại từ bề mặt kim loại hoặc hợp kim kim loại điện phân. Nền hoặc ít nhất một phần bề mặt của nó được tiếp xúc với bề mặt kim loại hoặc hợp kim kim loại điện phân bằng phun, việc lau, nhúng, nhúng hoặc bằng các phương tiện thích hợp khác. Nhờ đó, thu được lớp kim loại hoặc hợp kim kim loại trên ít nhất một phần bề mặt của nền.

Dung dịch, tức là dung dịch hoạt hóa, dung dịch xử lý và dung dịch mạ kim loại có thể được tạo ra bằng cách hoà tan tất cả các hợp phần trong môi trường nước, tốt hơn

nếu trong nước. Để đảm bảo hòa tan hoàn toàn các hợp phần trong các dung dịch tương ứng, độ pH có thể được điều chỉnh bằng cách sử dụng các axit và/hoặc các bazơ hoặc có thể sử dụng chất đồng dung môi.

Quy trình theo sáng chế tùy ý bao gồm bước khác như bước súc rửa có thể bao gồm trong quy trình theo sáng chế trước khi, trong khi hoặc sau khi bước bất kỳ trong số các bước được mô tả. Việc súc rửa có thể được thực hiện bằng cách xử lý nền bằng các dung môi, tốt hơn nếu nước, tốt hơn nữa nếu nước đã được khử ion. Quy trình theo sáng chế tùy ý còn bao gồm bước làm khô. Việc làm khô có thể được thực hiện bằng các phương tiện bất kỳ đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này như làm khô bằng nhiệt độ tăng hoặc làm khô bằng không khí.

Tốt hơn nếu, dung dịch trong quy trình theo sáng chế có thể di chuyển (bên trong). Sự di chuyển như vậy có thể được thực hiện nhờ việc khuấy, bơm dung dịch, nạp không khí vào dung dịch, phun và các ứng dụng tương tự. Điều này đảm bảo cho dung dịch đồng nhất mà sau đó cho phép xử lý đồng nhất ít nhất một bề mặt của nền.

Theo quy trình theo sáng chế, nền được xử lý dung dịch tương ứng (như dung dịch được sử dụng cho bước xử lý sơ bộ ở bước (a.i), dung dịch hoạt hóa ở bước (b), dung dịch xử lý ở bước (c) và dung dịch mạ kim loại ở bước (d) và dung dịch mạ kim loại điện phân tùy ý ở bước (e) tùy ý) bằng các phương tiện thông thường đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Có thể và được ưu tiên đối với việc dễ xử lý quy trình, mà bước xử lý nền trong tất cả các bước của quy trình theo sáng chế là giống nhau.

Tốt hơn nếu, nền được nhúng hoàn toàn hoặc một phần vào dung dịch tương ứng hoặc tốt hơn nếu dung dịch được phun hoặc lau chùi lên đó.

Tốt hơn nếu, bước xử lý (ít nhất một phần) ít nhất một bề mặt của nền bằng dung dịch của quy trình theo sáng chế được thực hiện trong thiết bị mạ băng tải ngang, lõi-đến-lõi, dọc và theo băng tải dọc. Công cụ mạ đặc biệt thích hợp có thể được sử dụng để thực hiện quy trình theo sáng chế được đề cập trong US 2012/0213914 A1. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này hiểu được thực tế là thời gian xử lý có thể thay đổi tùy thuộc vào thiết bị mạ được sử dụng. Các thiết bị mạ dọc thường đòi hỏi thời gian dài hơn so với thiết bị mạ ngang. Việc điều chỉnh thời gian xử lý có lợi có thể đạt được bằng các thử nghiệm thông thường. Tốt hơn nếu, quy trình theo sáng chế không bao gồm việc cán

mỏng bất kỳ nên thu được trong bước bất kỳ trong số các bước được mô tả thành các lá đồng.

Sáng chế cũng đề xuất nên được xử lý bằng quy trình theo sáng chế.

Sáng chế cũng mô tả việc sử dụng chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm thiol, thioete, disulphua và dị vòng chứa lưu huỳnh để làm giảm tốc độ phân hủy chất khử trong dung dịch, tốt hơn nếu trong dung dịch nước.

Tốt hơn nếu, ít nhất một chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm thiol, thioete, disulphua và dị vòng chứa lưu huỳnh được sử dụng để làm chậm sự phân hủy được thúc đẩy bởi kim loại một hoặc nhiều chất khử được chọn từ nhóm bao gồm chất khử trên cơ sở bo, nguồn ion hypophosphit, hydrazin và dẫn xuất hydrazin, axit ascorbic, axit iso-ascorbic, nguồn formaldehyt (bao gồm chính formaldehyt), nguồn axit glyoxylic (bao gồm chính axit glyoxylic), axit glycolic, axit formic, đường (bao gồm polysaccarit), và muối của các axit nêu trên trong dung dịch (trong nước).

Tốt hơn nếu, ít nhất một chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm thiol, thioete, disulphua và dị vòng chứa lưu huỳnh được sử dụng để làm chậm sự phân hủy được thúc đẩy bởi kim loại một hoặc nhiều chất khử được chọn từ nhóm bao gồm amino boran, amoniac boran, bohydrua (bao gồm kiềm bohydrua, xyanobohydrua và alkylbohydrua), boran và các chất tương tự với chúng (như điboran bao gồm alkylboran) trong dung dịch (trong nước).

Tốt hơn nữa nếu, ít nhất một chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm thiol, thioete, disulphua và dị vòng chứa lưu huỳnh được sử dụng để làm chậm sự phân hủy được thúc đẩy bởi kim loại một hoặc nhiều chất khử được chọn từ nhóm bao gồm amino boran, amoniac boran, bohydrua (bao gồm kiềm bohydrua, xyanobohydrua và alkylbohydrua), boran và các chất tương tự với chúng (như điboran và alkylboran) trong dung dịch (trong nước).

Thậm chí tốt hơn nữa nếu, ít nhất một chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm thiol, thioete, disulphua và dị vòng chứa lưu huỳnh được sử dụng để làm chậm sự phân hủy được thúc đẩy bởi paladi một hoặc nhiều chất khử được chọn từ nhóm bất kỳ trong số các nhóm nêu trên; tốt hơn nữa nếu, để làm chậm sự phân hủy được thúc đẩy bởi paladi một hoặc nhiều chất khử trong khi paladi hoặc các ion của nó được hấp phụ lên bề

mặt của nền, tốt hơn nếu ít nhất một bề mặt của nền được chọn từ nhóm bao gồm bảng mạch in, phoi mạch in, lớp trung gian, vật mang chip, mạch tích hợp (IC-integrated circuit), miếng bán dẫn (nền bán dẫn), vật mang mạch, linh kiện liên kết và tiền chất cho hợp chất bất kỳ trong số các hợp chất trên đây trong dung dịch (trong nước).

Có lợi nếu việc sử dụng ít nhất một chất phụ gia dẫn đến việc làm giảm tốc độ phân hủy của một hoặc nhiều chất khử trong dung dịch (trong nước) so với dung dịch (trong nước) không chứa chất phụ gia bất kỳ được chọn từ nhóm được xác định trên đây nhưng với các thông số và cài đặt giống hệt.

Không bị giới hạn bởi lý thuyết và không giới hạn phạm vi của sáng chế, các tác giả sáng chế đã cho rằng các gốc của dung dịch hoạt hóa được chuyển vào các dung dịch tiếp đó như các dung dịch xử lý chứa chất khử thích hợp để khử ion kim loại hấp phụ lên các bề mặt của nền là một trong các lý do để phân hủy chất khử có mặt trong các dung dịch như vậy.

Dung dịch xử lý chứa ít nhất một chất khử thích hợp để khử ion kim loại hấp phụ lên bề mặt của nền bị nhiễm tạp do việc kéo vào dung dịch hoạt hóa mà trong bản mô tả này được gọi là “dung dịch khử đã sử dụng”. Trong một trường hợp, ít nhất một chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm thiol, thioete, đisulphua và dị vòng chứa lưu huỳnh được sử dụng để làm chậm tốc độ phân hủy của một hoặc nhiều chất khử trong dung dịch khử đã sử dụng (xem Ví dụ 5). Do việc kéo vào này, đôi khi cần phải tăng nồng độ của ít nhất một chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm thiol, thioete, đisulphua và dị vòng chứa lưu huỳnh (và/hoặc đôi khi ít nhất một chất khử) để duy trì quy trình hiệu quả.

Các phương án được ưu tiên được mô tả trong bản mô tả này (đặc biệt là các phương án cho bước (b) và bước (c) của quy trình theo sáng chế) áp dụng cho việc sử dụng chất phụ gia với những sửa đổi thích hợp về chi tiết.

Có lợi theo sáng chế là mức giảm tốc độ phân hủy chất khử trong dung dịch xử lý ở bước (c) làm giảm chi phí và lượng hóa chất được sử dụng. Việc giảm tốc độ phân hủy này của ít nhất một chất khử là đặc biệt có hiệu quả khi sử dụng thiol, thioete, đisulphua và dị vòng chứa lưu huỳnh. Điều này đặc biệt quan trọng khi chất khử trên cơ sở bo, tốt hơn nếu aminoboran như amino boran, amoniac boran, bohydrua (bao gồm kiềm bohydrua, xyanobohydrua và alkylbohydrua), boran và các chất tương tự cao hơn với

chúng (như điboran và alkylboran), được sử dụng rộng rãi do hiệu lực và độ ổn định của chúng trong môi trường kiềm do chúng tạo ra borat. Borat như vậy được xem là có hại và được liệt kê là chất được ECHA quan tâm rất cao vì độc tính có thể của nó cho sinh sản và tiềm năng gây quái thai.

Có lợi hơn nữa là sử dụng chất phụ gia trong quy trình theo sáng chế không tác động đến các thông số khác và kết quả thu được từ đó. Quá trình này không kéo dài và cũng không dẫn đến lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại kém.

Ngoài ra, các kết quả của quy trình theo sáng chế như độ che phủ của bề mặt của nền được xử lý bằng kim loại hoặc hợp kim kim loại là ít nhất tốt như trong trường hợp khi không có chất phụ gia được dùng trong dung dịch xử lý (xem Ví dụ từ 1 đến 3 và 6). Các kết quả khác ít nhất là tốt (xem Ví dụ 6) là:

- Độ che phủ nền bằng kim loại hoặc hợp kim kim loại trong các lỗ xuyên (đo được bằng thử nghiệm ngược sáng)
- Hiệu lực của sự lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại trong các đường nối tắc siêu nhỏ (đo được bằng thử nghiệm chuỗi xích)
- Sự bám dính của kim loại hoặc hợp kim kim loại được lắng phủ lên bề mặt của nền
- Sự bám dính của kim loại hoặc hợp kim kim loại được lắng phủ lên bề mặt gắn đã kết kim loại hoặc hợp kim kim loại từ bước quy trình trước đó và tiếp theo (đo được bằng thử nghiệm được gọi là sốc hàn, thử nghiệm xoay vòng nhiệt (thử nghiệm chu trình nhiệt - TCT) và thử nghiệm ứng suất liên kết (interconnect stress test - IST)

Theo phương án đặc biệt ưu tiên theo sáng chế, quy trình lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại lên (ít nhất một phần) ít nhất một bề mặt của nền bao gồm ít nhất một cấu trúc chìm bao gồm các bước theo trình tự cụ thể:

- (a) chế tạo nền bao gồm ít nhất một cấu trúc chìm
 - (a.i.) tùy ý, xử lý sơ bộ (ít nhất một phần) bề mặt của nền;
 - (a.ii) tốt hơn nếu, xử lý (ít nhất một phần) bề mặt của nền bằng cách nhúng sơ bộ;
- (b) xử lý (ít nhất một phần) bề mặt của nền này bằng dung dịch hoạt hóa bao gồm ít nhất một nguồn ion kim loại được chọn từ nhóm bao gồm ruteni, rođi, paladi, osmi,

iridi, platin, đồng, bạc, ni-ken, cô-ban và vàng, tốt hơn nếu paladi, sao cho ít nhất một phân ion kim loại được hấp phụ lên (ít nhất một phần) ít nhất một bề mặt của nền này;

(c) xử lý (ít nhất một phần) bề mặt của nền thu được ở bước (b) bằng dung dịch xử lý bao gồm i) ít nhất một chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm thiol, thioete, disulphua và dị vòng chứa lưu huỳnh, và ii) ít nhất một chất khử thích hợp để khử ion kim loại được hấp phụ lên (ít nhất một phần) ít nhất một bề mặt của nền này; và

(d) xử lý (ít nhất một phần) bề mặt của nền thu được ở bước (c) của nền này bằng dung dịch mạ kim loại để lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại lên đó;

(e) và tùy ý, lắng phủ điện phân ít nhất một kim loại hoặc hợp kim kim loại lên (ít nhất một phần) bề mặt thu được ở bước (d)

sao cho kim loại hoặc hợp kim kim loại được lắng phủ trên đó.

Tốt hơn nếu, cấu trúc chìm là ít nhất một phần, tốt hơn nữa nếu hoàn toàn, được nạp kim loại hoặc hợp kim kim loại được sử dụng ở bước (d) và tùy ý ở bước (e).

Theo phương án này, tốt hơn nếu nền được chọn từ nhóm bao gồm bảng mạch in, phoi mạch in, lớp trung gian, vật mang chip, mạch tích hợp (IC-integrated circuit), miếng bán dẫn (nền bán dẫn), vật mang mạch và linh kiện liên kết bao gồm ít nhất một cấu trúc chìm. Tốt hơn nếu, cấu trúc chìm như vậy được chọn từ nhóm bao gồm máng, đường nối tắc siêu nhỏ (blind micro vias - BMV), đường nối lỗ thông (through hole vias - THV), đường nối hướng qua nền thủy tinh (through glass vias - TGV), đường nối hướng qua nền silic (through silicon vias - TSV), các đường nối chìm và hỗn hợp bất kỳ trong số các hỗn hợp trên đây. Phần lớn, nền như vậy bao gồm nhiều cấu trúc chìm này.

Tốt hơn nếu, kim loại được sử dụng ở bước (d) và bước (e) tùy ý là đồng do độ dẫn điện cao của nó. Tốt hơn nữa nếu, dung dịch mạ kim loại điện phân ở bước (e) dùng bề mạ đồng điện phân. Ngoài ra, các phương án được ưu tiên được mô tả trong bản mô tả này áp dụng cho phương án này với những sửa đổi thích hợp về chi tiết.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được minh họa bằng cách dựa vào các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế sau. SecuriganthTM 902 Cleaner, SecuriganthTM Etch Cleaner SPS, NeoganthTM B PreDip, NeoganthTM Activator 834, NeoganthTM U Activator, NeoganthTM Reducer P-WA and PrintoganthTM PV, PrintoganthTM P cộng là các sản

phẩm được tạo ra và được phân bố bởi Atotech Deutschland GmbH. Các sản phẩm này được sử dụng theo phần mô tả trong bản dữ liệu kỹ thuật, trừ khi có quy định khác. Trong trường hợp của Ví dụ 1 đến 5, phiên bản sản phẩm để sản xuất kiểu đứng (V) được sử dụng bất cứ khi nào tồn tại. Đối với các Ví dụ sản xuất 6 đến 8 trong dòng LB kiểu ngang (Uniplate™ LB) phiên bản cho bước xử lý kiểu ngang (H) được sử dụng.

Chất làm sạch Securiganth™ 902 là dung dịch kiềm chứa chất hoạt động bề mặt. Chất làm sạch Securiganth™ Etch SPS là dung dịch axit chứa natri persulfat (SPS) làm chất oxy hóa, Neoganth™ B PreDip là dung dịch nước bao gồm hợp chất chứa amin, chất hoạt hóa Neoganth™ 834 là dung dịch nước chứa 200mg/L ion paladi, chất hoạt hóa Neoganth™ U là dung dịch nước chứa 225mg/L ion paladi. Neoganth™ Reducer P-WA là dung dịch nước chứa dimetylamin boran làm chất khử. Printoganth™ PV và Printoganth™ P plus là dung dịch mạ kim loại không dùng điện để lắng phủ đồng:

Printoganth™ PV được tạo ra bằng cách hoà tan 85mL/L bazơ Printoganth™ V (dung dịch nước chứa chất tạo phức), 2 g/L natri hydroxit, 45mL/L đồng Printoganth™ V (dung dịch bao gồm muối đồng), 8mL/L chất khởi động Printoganth™ PV (dung dịch chứa chất phụ gia hữu cơ), 1,2mL/L chất làm ổn định Printoganth™ PV (dung dịch khác chứa chất phụ gia hữu cơ) và 16mL/L dung dịch khử đồng (dung dịch nước formaldehyt) trong nước (bể 840mL/L). SPS là từ viết tắt cho natri persulphat.

Nền:

Đối với các thử nghiệm mạ, nền tám dạng lớp trần FR-4 (MC10EX của Panasonic) được sử dụng. Để đánh giá mức che phủ lỗ xuyên, các mẫu thử nghiệm trên cơ sở vật liệu IS410 (từ Isola), 158TC (từ ITEQ), R-1755C (từ Matsushita/Panasonic) NP140 (từ Nan Ya), S1141 (từ Shengy) được sử dụng. Đường kính lỗ trong các mẫu thử nghiệm là 1 mm. Thử nghiệm sốc hàn các mẫu thử nghiệm IS410 tạo ra thiết kế Isola, HR7 với đường kính lỗ 1mm được sử dụng. Nếu cần, nền được đưa vào xử lý tẩy rửa chất bẩn là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Xác định nồng độ dimetylaminoboran (DMAB) bằng cách chuẩn độ trong dung dịch nước:

Một lượng nhỏ 25mL trong bể được phân tích được chuyển vào bình Erlenmeyer. Dung dịch đệm axetat (10mL, độ pH = 4,7, 1 mol/L axit axetic + 1 mol/L natri axetat) và

nước (đã khử ion, 40mL) được bổ sung vào. Dung dịch được chuẩn độ bằng cách sử dụng dung dịch nước I_2 (0,05 mol/L). Giọt nhỏ dung dịch tinh bột được bổ sung vào để hiển thị điểm tương đương. Việc chuẩn độ được thực hiện bằng cách sử dụng hệ cân bằng định lượng Metrohm 665 hoặc hệ cân bằng định lượng Metrohm 766 (Deutsche Metrohm GmbH, Germany).

Đánh giá mức che phủ của ít nhất một bề mặt của nền sau bước (d)

Chất lượng của quy trình gần như có thể xác định được bằng cách kiểm tra quang học kim loại hoặc hợp kim kim loại được lắng phủ ở bước (d), ví dụ, bằng bề mặt đồng không điện cực, trên nền FR-4. Trong bản mô tả này, ba trường hợp khác nhau được phân biệt: a) mức che phủ toàn bộ nền bằng lớp kim loại; b) mức che phủ một phần nền bằng lớp kim loại và/hoặc sự sai khác về màu sắc của lớp lắng phủ; c) hoàn toàn không lắng phủ kim loại. Mong muốn rằng bề mặt của nền được che phủ hoàn toàn bằng kim loại hoặc hợp kim kim loại được lắng phủ ở bước (d). Nếu chỉ che phủ được một phần hoặc hoàn toàn không che phủ, thì các kết quả là không thỏa mãn.

Phương pháp ngược sáng: Kiểm tra mức che phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại của các bề mặt trong cấu trúc chìm

Mức che phủ của các bề mặt của cấu trúc chìm bằng kim loại hoặc hợp kim kim loại trong quy trình có thể được đánh giá bằng cách sử dụng thử nghiệm ngược sáng tiêu chuẩn công nghiệp, trong đó các mẫu thử nghiệm dạng tấm được phân đoạn, để cho phép các vùng có độ bao phủ không hoàn toàn được dò dưới dạng các đốm sáng khi khi được nhìn qua nguồn sáng mạnh [tham khảo US 2008/0038450 A1, được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn đến toàn bộ nội dung của nó]. Chất lượng của kim loại hoặc hợp kim kim loại lắng phủ được xác định bằng lượng ánh sáng quan sát được dưới kính hiển vi quang học thông thường.

Các kết quả của phép đo ngược sáng được đưa ra trên khoảng từ D1 đến D10, trong đó D1 nghĩa là kết quả kém và D10 nghĩa là kết quả tốt. Các mẫu tham chiếu cho thấy các kết quả từ D1 đến D10 được thể hiện trong Fig. 3 của WO 2013/050332 (được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn).

Ví dụ 1: Chất phụ gia là thioete

Nền FR-4 (MC 10EX từ Panasonic) và các mẫu thử nghiệm ngược sáng tẩy rửa chất bẩn (Matsushita R-1755C) được sử dụng trong quy trình được mô tả trong bảng sau. Nền được nhúng theo trình tự cụ thể trong thời gian và nhiệt độ được nêu trong Bảng I vào dung dịch.

Bảng I: Quy trình lắng phủ đồng lên nền.

#	Sản phẩm	Thành phần	Tương ứng với	t [phút]	T [°C]
1	Chất làm sạch Securiganth™ 902	40mL/L	bước a.i.	4	60
2	Chất làm sạch Securiganth™ Etch SPS	150 g/L SPS 35mL/L H ₂ SO ₄ (50% khối lượng)	bước a.i.	1	30
3	Neoganth™ B PreDip	10mL/L	bước a.ii.	1	20
4	Chất hoạt hóa Neoganth™ 834 ¹	40mL/L	bước b.	4	40
5	Dung dịch được mô tả dưới đây		bước c.	0,75	35
6	Printoganth™ PV ²		bước d.		34

Bể chứa chất hoạt hóa ¹Neoganth 834 được tạo ra bằng cách bổ sung 40mL/L chất cô đặc vào dung dịch chứa 2,5 g/L natri hydroxit trong nước, thu được dung dịch với 200mg/L Pd. Độ pH được điều chỉnh đến 11,3 và dung dịch được gia nhiệt trong 2 giờ ở 50°C trước khi nó được sử dụng như được mô tả. ² xem phần mô tả trên đây.

Khoảng thời gian của bước #6 (tương ứng với bước d. của quy trình theo sáng chế) là 5 phút trong trường hợp nền FR-4 và 10 phút trong trường hợp các mẫu thử nghiệm ngược sáng.

Trong #5 của Bảng I, dung dịch chất khử Neoganth™ P-WA (3mL/L) được dùng chứa bổ sung 2,2'-thiobis(etan-1-ol) ở các nồng độ được nêu trong bảng sau. Các kết quả về mức che phủ của nền FR-4 và các giá trị ngược sáng được tóm tắt trong Bảng II. Mức che phủ đồng được đánh giá trên cơ sở nền FR-4 đã được xử lý. Các giá trị ngược sáng thu được từ các mẫu thử nghiệm ngược sáng.

Bảng II: Kết quả của mức lắng phủ đồng lên nền.

Ví dụ	Nồng độ 2,2'-thiobis(etan-1-ol)	Mức che phủ	Ngược sáng (Giá trị D)
1a	0mg/L	Hoàn toàn	5,5
1b	0,1mg/L	Hoàn toàn	5,5
1c	1mg/L	Hoàn toàn	5,5
1d	5mg/L	Hoàn toàn	5,5
1e	10mg/L	Hoàn toàn	5,5

1f	20mg/L	Hoàn toàn	5,5
1g	50mg/L	Một phần	5,5

Đã thấy rằng không có ảnh hưởng đáng kể của sự lắng phủ đồng ở bước (d) của quy trình theo sáng chế lên nền FR-4 lên đến nồng độ bằng 20mg/L. Ở nồng độ 50mg/L, sự lắng phủ đồng chỉ thu được nền được phủ một phần. Các thử nghiệm ngược sáng đã cho thấy các kết quả tương tự và không quan sát được các kết quả kém ở các nồng độ này. Trong trường hợp dùng các nồng độ trên ngưỡng này như 100mg/L, kết quả của thử nghiệm ngược sáng bị suy giảm.

Ví dụ 2: Chất phụ gia là thiol

Quy trình được nêu trong Ví dụ 1 được lặp lại với chất phụ gia khác được sử dụng trong dung dịch xử lý thay vì 2,2'-thiobis-(etan-1-ol) (#5 của Bảng I). Dung dịch xử lý riêng biệt chứa thiol dithiotreitol ở các nồng độ như được nêu trong bảng sau được sử dụng. Các kết quả được tóm tắt trong Bảng III.

Bảng III: Kết quả của sự lắng phủ đồng lên nền.

Ví dụ	Nồng độ dithiotreitol	Mức che phủ	Ngược sáng (Giá trị D)
2a	0mg/L	Hoàn toàn	6,5
2b	0,02mg/L	Hoàn toàn	6,5
2c	0,05mg/L	Hoàn toàn	6,5
2d	0,1mg/L	Hoàn toàn	7
2e	0,5mg/L	No	4,5
2f	1mg/L	No	2

Không quan sát được sự tác động tác kể của sự lắng phủ đồng lên nền FR-4 lên đến nồng độ bằng 0,1mg/L. Nồng độ chất phụ gia cao hơn thu được sự lắng phủ đồng kém ở bước (d) của quy trình theo sáng chế. Các thử nghiệm ngược sáng đã cho thấy các kết quả tương tự và không quan sát được sự lắng phủ kém ở nồng độ này. Only, khi dùng các nồng độ trên ngưỡng này như 0,5 hoặc thậm chí lớn hơn ở 1mg/L, kết quả thử nghiệm ngược sáng bị suy kém.

Ví dụ 3: Dị vòng chứa lưu huỳnh làm chất phụ gia

Quy trình được nêu trong Ví dụ 1 được lặp lại với chất phụ gia khác được sử dụng trong dung dịch xử lý (#5 của Bảng I). Dung dịch xử lý riêng biệt chứa dị vòng chứa lưu huỳnh mercaptobenzothiazol ở các nồng độ như được nêu trong bảng sau được sử dụng. Các kết quả được tóm tắt trong Bảng IV.

Bảng IV: Kết quả của sự lắng phủ đồng lên nền.

Ví dụ	Nồng độ mercaptobenzothiazol	Mức che phủ	Ngược sáng (Giá trị D)
1	0mg/L	Hoàn toàn	6,5
2	0,02mg/L	Hoàn toàn	6,5
3	0,05mg/L	Hoàn toàn	6,5
4	0,1mg/L	Hoàn toàn	7
5	0,5mg/L	No	4,5
6	1mg/L	No	2
7	5mg/L	No	1
8	10mg/L	No	1

Không quan sát được sự tác động tác kể của sự lắng phủ đồng lên nền FR-4 lên đến nồng độ bằng 0,1mg/L. Trên giá trị này, sự lắng phủ của đồng trở nên kém hơn. Ngoài ra, các thử nghiệm ngược sáng đã cho thấy không quan sát được các kết quả tương tự cho đến nồng độ này và không thể quan sát được sự lắng phủ kém. Đáng chú ý là, khi dùng các nồng độ trên ngưỡng này như 0,5mg/L hoặc thậm chí hơn nữa ở 1mg/L, các kết quả thử nghiệm ngược sáng bị suy giảm.

Ví dụ từ 1 đến 3 đã cho thấy việc sử dụng chất phụ gia không làm suy giảm sự lắng phủ đồng ở bước (d) so với khoảng nồng độ rộng của quy trình theo sáng chế.

Ví dụ 4: Mô phỏng việc kéo dung dịch hoạt hóa vào dung dịch xử lý

Để mô phỏng dung dịch xử lý đã nhiễm tạp trong dòng quy trình xử lý, dung dịch nước mới điều chế chứa chất khử được nạp bể chất hoạt hóa Neoganth™ 834 sao cho dung dịch được đề cập thứ nhất chứa trong khoảng từ 200µg/L đến 400µg/L paladi (200µg/L đối với các thử nghiệm 2-6 trong Bảng V, 400µg/L đối với các thử nghiệm 7-12 trong Bảng V).

Dung dịch mới điều chế chứa: đimetylaminoboran (500mg/L); độ pH nằm trong khoảng từ 9 đến 10; nước bổ sung vừa đủ.

Sau đó, độ phân hủy của đimetylaminoboran được đo theo thời gian ở 35°C. Sau 2 giờ, chất phụ gia như được nêu trong Bảng V được bổ sung vào các dung dịch riêng rẽ và độ phân hủy của chất khử được kiểm tra tiếp theo thời gian.

Mức giảm tốc độ phân hủy thu được bằng cách đo động học của tốc độ phân hủy chất khử trước và sau khi bổ sung chất phụ gia. Do cả hai phản ứng tuân theo tính chất trình tự thứ không, áp dụng phương trình sau:

$$k = v = \frac{d(c(\text{chất khử}))}{dt}$$

với k là hằng số phản ứng và v vận tốc phản ứng, c(chất khử) là nồng độ chất khử

Bằng cách chia hằng số phản ứng phản ứng phân hủy trước khi và sau khi bổ sung chất phụ gia (và tạo ra tỷ lệ phần trăm), có thể thu được mức độ ảnh hưởng của chất phụ gia đến độ phân hủy của chất khử. Giá trị này được đưa ra (dưới dạng tỷ lệ phần trăm) trong Bảng V và trong bản mô tả này được dùng để chỉ “Mức giảm tốc độ phân hủy”.

Bảng V: Ảnh hưởng của chất phụ gia trong dung dịch xử lý đến độ phân hủy của chất khử.

#	Chất phụ gia	Nồng độ	Mức giảm tốc độ phân hủy
1	-	-	0%
2	2-(Hydroxymethyl)benzothiazol	100µg/L	49%
3	4-Mercaptophenol	20µg/L	26%
4	Đithiotreitol	50µg/L	35%
5	Mercaptobenzothiazol	50µg/L	92%
6	Thiabendazol	500µg/L	21%
7	2,2'-thiobis(etan-1-ol)	5mg/L	54%
8	2-Mercaptoetan-1-ol	20µg/L	87%
9	Xystamin dihydroclorua	50µg/L	97%
10	2-metylthio-benzimidazol	1mg/L	97%
11	2-metylthio-etylamin	1mg/L	74%

Tất cả các chất phụ gia đã cho thấy tốc độ phân hủy chất khử thấp hơn đáng kể để được sử dụng ở bước (c). Trong số những cái khác, thời hạn sử dụng của xử lý như vậy dung dịch được sử dụng ở bước (c) có thể được kéo dài đáng kể. Điều này cho phép tiết kiệm rất nhiều hóa chất và vận hành các quy trình có lợi hơn về mặt sinh thái.

Ngoài ra, từ dữ liệu trong Bảng V có thể kết luận được rằng thiol, như #3, #4, #5, #8 và disulphua, như #9 là hiệu quả nhất, vì chúng cho phép tiết kiệm đáng kể - ngay cả khi dùng với nồng độ thấp nằm trong khoảng từ 20 đến 50µg/L. Dị vòng chứa lưu huỳnh và thioete không chứa các nhóm thiol hoặc các nhóm disulphan bất kỳ và còn bao gồm một hoặc nhiều nguyên tử nitơ thường cần các nồng độ cao hơn (xem #2, #6, #10, #11 của Bảng V). Nồng độ cao nhất cần để thu được sự tiết kiệm hiệu quả trong trường hợp của thioete không chứa nitơ, tức là 2,2'-thiobis-(etan-1-ol) (#7 trong Bảng V).

Mức độ ảnh hưởng của an bổ sung sulphur chứa nhóm chức như a thiol nhóm có thể thấy được từ các mục nhập #2 và #5 trong Bảng V. Các chất phụ gia giống với cùng

dị vòng chứa lưu huỳnh đã cho thấy sự sai khác đáng kể. Mercaptobenzothial được dùng chỉ ở một nửa nồng độ đã làm giảm chậm độ phân hủy của chất khử là 92% trong khi dẫn xuất hydroxymetyl đạt 49%.

Ví dụ 5: Mô phỏng dung dịch xử lý đã sử dụng

Trong 4 cốc đựng, dung dịch nước (2 L) của chất khử Neoganth™ P-WA chứa dimethylamin boran làm chất khử (5mL/L) được cung cấp. Nền FR-4 (10 x 10 cm²) được xử lý theo quy trình được mô tả trong các mục nhập 1 đến 4 của Bảng Bảng I. Trong lần lượt bốn dung dịch 12,5, 25, 50 và 100, nền FR-4 được nhúng trong mỗi 45 giây ở 35°C.

Tốc độ phân hủy chất khử được đo theo thời gian trong 60 phút trước khi nền được nhúng vào dung dịch và ít nhất thêm trong 60 phút sau khi nhúng nền. Sau đó, 2,2'-thiobis(etan-1-ol) ở nồng độ 10mg/L được bổ sung vào dung dịch mà 25 nền FR-4 được nhúng vào và mức giảm tốc độ phân hủy được kiểm tra như vậy thêm trong 60 phút. Không phát hiện được sự phân hủy chất khử trước khi nhúng nền FR-4. Sau khi nhúng mẫu FR-4 trong 45 giây, quan sát được mức giảm liên tục chất khử trong dung dịch. Sự thay đổi nồng độ chất khử theo thời gian được thể hiện trên Bảng VI.

Bảng VI: Tốc độ phân hủy chất khử trong dung dịch xử lý đã sử dụng.

#	Nền số	Chất khử đã phân hủy sau 60 phút
1	12,5	-0,17mL/L trong mỗi giờ
2	25	-0,38mL/L trong mỗi giờ
3	50	-0,64mL/L trong mỗi giờ
4	100	-1,13mL/L trong mỗi giờ

Dữ liệu trong Bảng VI đã cho thấy i) hiệu suất của mẫu FR-4 đã xử lý theo các mục nhập 1 đến 4 trong Bảng I khơi mào liên tục sự phân hủy chất khử và ii) hiệu suất nền càng cao thì dẫn đến các độ phân hủy càng cao.

Trong phần hai của thử nghiệm, 2,2'-thiobis(etan-1-ol) được bổ sung ở nồng độ 10mg/L vào dung dịch được sử dụng để xử lý mẫu 25 FR-4. Tốc độ phân hủy chất khử được kiểm tra thêm trong 60 phút. Đã thấy rằng việc bổ sung thioete dẫn đến mức giảm tốc độ phân hủy đến giá trị -0,054mL/L trong mỗi giờ, bằng với mức tiết kiệm 86%. Chất phụ gia làm giảm rõ rệt tốc độ phân hủy chất khử. Do đó, chất phụ gia có thể được sử dụng để làm giảm tốc độ phân hủy chất khử trong dung dịch xử lý mới được tạo ra hoặc trong dung dịch xử lý đã sử dụng.

Ví dụ 6: Thử nghiệm sản xuất

Trong nền FR-4 mạ đồng ngang mới được làm sạch (Uniplate™ LB, thiết bị mạ kiểu ngang do Atotech Deutschland GmbH sản xuất và được phân bố, tốc độ dòng 1 m/phút) được xử lý bằng quy trình được mô tả trong Bảng VII. Việc sản xuất được thực hiện trong 2 ngày với hiệu suất trung bình là 60 m² nền FR-4 trong mỗi ngày (5mL/L chất khử Neoganth™ P-WA). Trong tuần tiếp theo, khi kéo dung dịch hoạt hóa vào dung dịch chứa chất khử đã được kết tủa, một phần được tích tụ trong các bộ lọc của hệ lọc mô-đun và hấp phụ lên các bề mặt của mô-đun, một nhóm các thử nghiệm được thực hiện.

Bảng VII: Trình tự quy trình lắng phủ kim loại lên nền FR-4.

#	Sản phẩm ¹	Make-up	Thời gian xử lý [giây]	Nhiệt độ [°C]	Tương ứng với bước
1	Chất làm sạch Securiganth™ 902 ULS	40mL/L	60	45	a.i
2	Chất làm sạch Securiganth™ Etch SPS	150 g/L SPS 35mL/L H ₂ SO ₄ (50% khối lượng)	60	30	a.i
3	Neoganth™ B PreDip	10mL/L	20	30	a.ii
4	Activator Neoganth™ U ²	225mL/L	45	30	b
5	Dung dịch xử lý	Xem dưới đây	45	35	c
6	Printoganth™ P-Plus ³		360	32	d

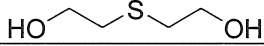
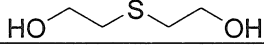
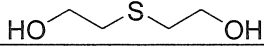
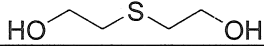
¹Phiên bản sản phẩm cho xử lý kiểu ngang được sử dụng; ² Bể hoạt hóa Neoganth™ U được tạo ra bằng cách bổ sung 225mL/L chất cô đặc vào dung dịch chứa 0,56 g/L natri hydroxit trong nước (775mL), thu được dung dịch với 225mg/L Pd. Độ pH được điều chỉnh đến 10,0; ³ Xem phần mô tả dưới đây.

Trước tiên, độ phân hủy của chất khử trong bể khử (#5 trong Bảng VII) được xác định trong các điều kiện chuẩn (35°C, không có chất phụ gia) bằng một vài chuẩn độ như nêu trên. Dung dịch này là dung dịch nước chứa khoảng 0,35 - 0,8 g/L đimetylamin boran làm chất khử trong nước (pH = 10 - 10,5), tùy thuộc vào mức độ phân hủy của chất khử. Trong quá trình đo tốc độ phân hủy, chất khử không được bổ sung.

Sau đó, 2,2'-thiobis(etan-1-ol) được bổ sung và nồng độ hợp chất được tăng từng bước lên 1, 2,5, 5 và 10mg/L. Đối với tất cả các nồng độ đã đề cập, tốc độ phân hủy của chất khử được xác định. Vào thời điểm giữa các thử nghiệm khác nhau, đimetylamin

boran bổ sung được bổ sung do sự phân hủy cao trong mô-đun. Như đề cập trong Ví dụ 4, tốc độ phân hủy với chất phụ gia được gây ra liên quan đến tốc độ thu được mà không có chất phụ gia và tỷ lệ phần trăm mức giảm tốc độ phân hủy được tính toán. Các kết quả được tóm tắt trong Bảng VIII.

Bảng VIII: Ảnh hưởng của nồng độ chất phụ gia đến tốc độ phân hủy chất khử DMAB trong thử nghiệm sản xuất.

#	Chất phụ gia	Nồng độ [mg/L]	Mức giảm tốc độ phân hủy
1	Không có	-	0%
2		1	8%
3		2,5	10%
4		5	17%
5		10	17%

Các kết quả được nêu trong Bảng VIII cho thấy rằng chất phụ gia, 2,2'-thiobis(etan-1-ol) là thioete, đã làm giảm tốc độ phân hủy chất khử. So với dung dịch xử lý không chứa chất phụ gia bất kỳ được chọn từ nhóm bao gồm thiol, thioete, disulphua và dị vòng chứa lưu huỳnh (mục nhập #1), tất cả các dung dịch xử lý bao gồm chất phụ gia như vậy đã cho thấy mức giảm đáng kể tốc độ phân hủy chất khử. Trong thử nghiệm này, thu được mức tiết kiệm bằng 17% bằng cách sử dụng 5-10mg/L 2,2'-thiobis(etan-1-ol).

Vào thời điểm giữa việc xác định tốc độ phân hủy, các mẫu thử nghiệm ngược sáng của vật liệu khác nhau (ITEQ 158TC, NanYa NP140, Matsushita R-1755C) được xử lý (Bảng IX, áp suất tràn 60 mba) với các nồng độ là 0mg/L, 1mg/L, 5mg/L và 10mg/L của 2,2'-thiobis(etan-1-ol). Các mẫu thử nghiệm thu được được đánh giá liên quan đến lỗ xuyên mức che phủ trong thử nghiệm ngược sáng (tức là sự lắng phủ đồng). Các kết quả được tóm tắt trong Bảng IX. Dữ liệu đã cho thấy trong khoảng nồng độ đã chọn của thioete không thu được kết quả ngược sáng kém so với quy trình không được bổ sung chất phụ gia bất kỳ.

Cùng với các mẫu thử nghiệm ngược sáng, các mẫu thử nghiệm (S1000 từ Shengy) của thử nghiệm chu trình nhiệt (thử nghiệm chu trình nhiệt - TCT) được sử dụng dùng 2,2'-thiobis(etan-1-ol) ở các nồng độ là 0mg/L và 10mg/L. Nồng độ dimetylamin boran trong dung dịch của mục nhập #5 của Bảng VII là xấp xỉ 0,5 g/L. Sau khi lắng phủ

đồng như được mô tả trong Bảng VII, một lớp đồng khác được lắng phủ điện phân (tương ứng với bước (e) tùy ý của quy trình theo sáng chế, 40 μ m đồng). Nền được đưa vào tạo cấu trúc và sau đó được nghiên cứu về độ tin cậy bằng thử nghiệm chu trình nhiệt theo IPC 2.6.26 và IEC-60068-2-4, là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Việc tạo chu trình được thực hiện 1000 lần (-40°C/125°C, 15 phút/15 phút) với 6 mẫu thử nghiệm của quy trình không sử dụng chất phụ gia và với 6 mẫu thử nghiệm được xử lý bằng dung dịch xử lý chứa 10mg/L thioete. Thử nghiệm được đánh giá về sự bám dính của lớp lắng phủ đồng khác nhau trong bảng mạch in theo với nhau trong các điều kiện ứng suất nhiệt. Sự tạo ra các khiếm khuyết được phát hiện bằng cách làm tăng điện trở suất. Tất cả các mẫu thử nghiệm đã cho thấy điện trở làm tăng nhỏ hơn 3% trong mạch công suất và vì vậy đáp ứng thử nghiệm. Điều này chứng minh được rằng sự có mặt của thioete trong dung dịch xử lý của quy trình PTH (tức là quy trình hướng đến sự lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại trên cấu trúc chìm, cụ thể là sự lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại trên các bề mặt của mạ lỗ xuyên) không gây ảnh hưởng tiêu cực đến độ tin cậy của bảng mạch in.

Bảng IX: Kết quả thu được từ thử nghiệm sản xuất.

#	Nền	Chất phụ gia	c [mg/L]	Áp suất tràn [mba]	Thử nghiệm ngược sáng [Giá trị D]
1	ITEQ 158 TC	Không	0	60	7,9
2	ITEQ 158 TC	<chem>HOCH2CH2SCH2CH2OH</chem>	1	60	7,5
3	ITEQ 158 TC	<chem>HOCH2CH2SCH2CH2OH</chem>	5	60	8,0
4	ITEQ 158 TC	<chem>HOCH2CH2SCH2CH2OH</chem>	10	60	7,8
5	Matshushita1755 C	Không	0	60	7,6
6	Matshushita1755 C	<chem>HOCH2CH2SCH2CH2OH</chem>	1	60	7,7
7	Matshushita1755 C	<chem>HOCH2CH2SCH2CH2OH</chem>	5	60	8,2
8	Matshushita1755 C	<chem>HOCH2CH2SCH2CH2OH</chem>	10	60	7,9
9	Nanya NP 140	Không	0	60	7,5
10	Nanya NP 140	<chem>HOCH2CH2SCH2CH2OH</chem>	1	60	7,9
11	Nanya NP 140	<chem>HOCH2CH2SCH2CH2OH</chem>	5	60	7,5

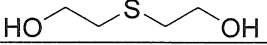
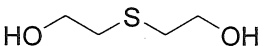
12	Nanya NP 140	<chem>OCCSCCO</chem>	10	60	7,5

Ví dụ 7: Quy trình mạ dòng được sử dụng

Các bước thực hiện được mô tả trên đây trong Ví dụ 6 được thực hiện lặp lại trong quy trình mạ dòng kiểu ngang của cùng loại nhưng chứa mô-đun khử bị nhiễm tạp nhân tạo. Mô-đun khử được sử dụng để xử lý nền bằng dung dịch xử lý. Mô-đun đã nhiễm tạp được tạo ra từ mô-đun sạch bằng cách cài xen 14 bộ lọc từ mô-đun hoạt hóa (5µm x Norminal x 250 mm từ TCK Micro Filter Co. Ltd., polypropylen, cặp tấm lót mớ) đã được sử dụng trước đó để lọc bể hoạt hóa Neoganth™ U trong thời gian khoảng 25 giờ. Mô-đun được nạp đầy nước và hệ lọc được bật để phân phối dung dịch xử lý trong toàn bộ mô-đun. Dimetylamin boran (0,5 g/L) được bổ sung để đạt được sự khử phần còn lại của dung dịch hoạt hóa đã được kéo vào. Paladi kết tủa lên đáy của mô-đun, hấp phụ lên mô-đun các bề mặt và tích tụ trong các bộ lọc. Sau 1 giờ, dung dịch được bỏ đi, mô-đun được rửa bằng nước và việc tạo ra bể khử mới Neoganth™ Reducer P-WA được cung cấp. Tốc độ phân hủy chất khử (áp suất tràn 60 mba) trong dung dịch trong mô-đun này được nghiên cứu bằng một loạt bước chuẩn độ theo thời gian. Sau đó, 2,2'-thiobis(etan-1-ol) được bổ sung và nồng độ từng bước được tăng lên trong khoảng từ 10 đến 50 đến 100mg/L. Tương tự, tốc độ phân hủy được xác định đối với tất cả các nồng độ chất phụ gia. Do sự phân hủy cao, dimetylamin boran được bổ sung trong-giữa các thử nghiệm. The áp suất tràn là 60 mba đối với hàm lượng chất phụ gia là 10mg/L và 100mg/L, 60 mba và 15 mba đối với hàm lượng chất phụ gia là 50mg/L. Tốc độ phân hủy dimetylamin boran thu được như được mô tả trên đây và ít nhất 5 giá trị được đo qua 60 phút cho mỗi nồng độ chất phụ gia. Các giá trị thu được đã được sử dụng để tính toán tốc độ phân hủy và mức giảm của nó đối với mỗi nồng độ chất phụ gia. Các kết quả được tóm tắt trong Bảng X.

Bảng X: Ảnh hưởng của nồng độ chất phụ gia đến tốc độ phân hủy của DMAB.

#	Chất phụ gia	Nồng độ [mg/L]	K	Mức giảm tốc độ phân hủy
1	Không	0	-0,1361	0%
2	<chem>OCCSCCO</chem>	10	-0,1006	26%
3	<chem>OCCSCCO</chem>	50	-0,0751	45%

4		50*	-0,0772	43%
5		100	-0,0586	57%

* áp suất tràn giảm đến 15 mba (nếu không thì là 60 mba)

Hiện nhiên rằng dung dịch xử lý chứa thioete làm chất phụ gia (các mục nhập #2 đến #5, Bảng X) đã cho thấy sự giảm đáng kể tốc độ phân hủy của chất khử, cụ thể là đimetylaminoboran, so với dung dịch xử lý không chứa chất phụ gia (mục nhập #1, Bảng X). Nồng độ 50mg/L cho phép giảm tốc độ phân hủy chất khử bằng 45% so với dung dịch hoàn toàn không chứa chất phụ gia.

Nếu không bị giới hạn bởi lý thuyết, có vẻ như (ít nhất một số) sự phân hủy chất khử được thúc đẩy hoặc được xúc tác, có lẽ do sự có mặt của các dạng kim loại, bị cản trở hoặc ít nhất bị làm chậm bởi chất phụ gia trong dung dịch xử lý. Tác dụng này trở nên rõ hơn khi có lượng kim loại này lớn hơn trong dung dịch xử lý.

Ngoài việc nghiên cứu tốc độ phân hủy, các mẫu thử nghiệm của thử nghiệm sốc hàn (IS410 tạo ra thiết kế Isola, HR7, đường kính lỗ 1mm) được xử lý bằng cách sử dụng 2,2'-thiobis(etan-1-ol) ở lần lượt các nồng độ là 0mg/L, 10mg/L và 50mg/L (áp suất tràn 60 mba). Trong quá trình xử lý này, nồng độ đimetylamin boran trong dung dịch của mục nhập #5, Bảng VII, là nằm trong vùng 0,5 g/L. Sau khi lắng phủ điện di đồng lên nền được xử lý bằng quy trình được nêu trong Bảng VII (thu được độ dày của đồng là 40μm, thời gian 100 phút của bước (e) tùy ý, 2 A/dm²), các mẫu thử nghiệm được thử nghiệm theo độ tin cậy bằng thử nghiệm sốc hàn theo IPC TM-650 2.6.8, là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Việc gây sốc được thực hiện sáu lần ở nhiệt độ là 288°C. Các thử nghiệm đánh giá sự bám dính của các lớp bên trong đồng của các mẫu thử nghiệm giữa đồng thu được ở bước (d) và đồng được lắng phủ điện phân ở bước (e) tùy ý trong cấu trúc chìm trong các điều kiện ứng suất nhiệt. 320 liên kết được đánh giá cho mỗi nồng độ chất phụ gia và không phát hiện được các khiếm khuyết liên kết (interconnect defects - ICD). Điều này đã chứng minh được rằng sự bám dính của các kim loại lắng phủ riêng rẽ thu được ở bước (d) và bước (e) không bị ảnh hưởng tiêu cực bởi sự có mặt của thioete đã nêu ở khoảng nồng độ đã cho.

Ví dụ đã cho thấy i) thioete có thể được sử dụng thành công để làm giảm tốc độ phân hủy của đimetylamin boran trong quy trình mạ đồng kiểu ngang và ii) sự có mặt của

thioete không gây ảnh hưởng tiêu cực đến sự bám dính của các kim loại lắng phủ riêng rẽ thu được ở bước (d) và bước (e) (sự bám dính của đồng với đồng).

Các phương án khác theo sáng chế sẽ là hiển nhiên đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này khi xem xét bản mô tả hoặc ứng dụng thực tế sáng chế được đề cập ở đây. Dự định rằng phần mô tả và ví dụ chỉ nhằm lấy làm ví dụ, với phạm vi thực của sáng chế chỉ được xác định bởi bộ yêu cầu bảo hộ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại lên ít nhất một bề mặt của nền bao gồm các bước:

(a) chế tạo nền;

(b) xử lý bề mặt của nền này bằng dung dịch hoạt hóa bao gồm ít nhất một nguồn ion kim loại được chọn từ nhóm bao gồm các nguồn ion paladi, các nguồn ion osmi, các nguồn ion iriđi, các nguồn ion platin, các nguồn ion đồng, các nguồn ion vàng và hỗn hợp của chúng sao cho ít nhất một phần của các ion kim loại này được hấp phụ lên bề mặt của nền này, trong đó nhiệt độ của dung dịch hoạt hóa trong bước xử lý (b) nằm trong khoảng từ 20 đến 60°C;

(c) xử lý bề mặt của nền thu được ở bước (b) bằng dung dịch xử lý chứa:

i) ít nhất một chất phụ gia độc lập được chọn từ nhóm bao gồm các thiol, các thioete, các disulphua và các dị vòng chứa lưu huỳnh, và

ii) ít nhất một chất khử thích hợp để khử các ion kim loại hấp phụ lên bề mặt của nền này được chọn từ nhóm bao gồm các chất khử trên cơ sở bo, các nguồn ion hypophosphit, hydrazin và các dẫn xuất hydrazin, axit ascorbic, axit iso-ascorbic, các nguồn formaldehyt, axit glyoxylic, các nguồn axit glyoxylic, axit glycolic, axit formic, đường, và muối của các axit nêu trên; và trong đó nồng độ của ít nhất một chất khử nằm trong khoảng từ 0,1 đến 500mmol/L;

(d) xử lý bề mặt của nền thu được ở bước (c) bằng dung dịch mạ kim loại chứa dung môi và ít nhất một nguồn ion kim loại được lắng phủ sao cho kim loại hoặc hợp kim kim loại được lắng phủ trên đó, trong đó:

khi ít nhất một chất phụ gia độc lập được chọn từ nhóm bao gồm các thiol, các thioete, các disulphua và các dị vòng chứa lưu huỳnh chứa thiol, nồng độ của thiol nằm trong khoảng từ 1µg/L đến 300µg/L;

khi ít nhất một chất phụ gia độc lập được chọn từ nhóm bao gồm các thiol, các thioete, các disulphua và các dị vòng chứa lưu huỳnh chứa thioete, nồng độ của thioete nằm trong khoảng từ 0,05mg/L đến 20mg/L;

khi ít nhất một chất phụ gia độc lập được chọn từ nhóm bao gồm các thiol, các thioete, các disulphua và các dị vòng chứa lưu huỳnh chứa disulphua, nồng độ của disulphua nằm trong khoảng từ 0,1µg/L đến 100µg/L;

khi ít nhất một chất phụ gia độc lập được chọn từ nhóm bao gồm các thiol, các thioete, các disulphua và các dị vòng chứa lưu huỳnh chứa dị vòng chứa lưu huỳnh, nồng độ của dị vòng chứa lưu huỳnh nằm trong khoảng từ 0,1µg/L đến 20mg/L;

khi ít nhất một chất phụ gia độc lập được chọn từ nhóm bao gồm các thiol, các thioete, các disulphua và các dị vòng chứa lưu huỳnh chứa dị vòng chứa lưu huỳnh có ít nhất một nhóm thiol, nồng độ của dị vòng chứa lưu huỳnh có ít nhất một nhóm thiol nằm trong khoảng từ 0,1µg/L đến 100µg/L.

2. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, ít nhất một chất khử là chất khử trên cơ sở bo được chọn từ nhóm bao gồm các amino boran, amoniac boran, các bohydrua, boran và các chất tương tự với chúng.

3. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, dung dịch mạ kim loại là dung dịch mạ kim loại không dùng điện bao gồm ít nhất một nguồn ion kim loại, ít nhất một chất tạo phức và ít nhất một chất khử.

4. Quy trình theo điểm 3, khác biệt ở chỗ, ít nhất một nguồn ion kim loại trong dung dịch mạ kim loại được chọn từ nhóm bao gồm các nguồn ion đồng, các nguồn ion ni-ken, các nguồn ion cô-ban và các hỗn hợp của chúng.

5. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, ít nhất một bề mặt của nền được chọn từ nhóm bao gồm các bề mặt kim loại, các bề mặt phi kim và các dạng kết hợp của chúng.

6. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, nền được chọn từ nhóm bao gồm các bảng mạch in, các phôi mạch in, các lớp trung gian, các vật mang chip, các nền tích hợp (IC-integrated circuit), các miếng bán dẫn, các vật mang mạch, các linh kiện liên kết và các tiền chất dùng cho nền bất kỳ trong số các nền nêu trên.

7. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, các thiol có công thức (I) sau:



trong đó R^1 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm béo được thế và không được thế, các nhóm aryl được thế và không được thế và các nhóm heteroaryl được thế và không được thế.

8. Quy trình theo điểm 7, khác biệt ở chỗ, các thiol được chọn từ nhóm bao gồm ethylthiol, 1-propylthiol, 2-propylthiol, 1-butylthiol, 2-butylthiol, 2-metylpropan-1-thiol, etan-1,2-đithiol, propan-1,2-đithiol, propan-1,3-đithiol, butan-1,2-đithiol, butan-1,3-đithiol, butan-1,4-đithiol, butan-2,3-đithiol, 2-metylpropan-1,2-đithiol, 1H-benzo[d]imidazol-2-thiol, 1-

metyl-1H-benzimidazol-2-thiol, 2-mercaptophenol, 4-mercaptophenol, axit thiosalixylic và axit 6-mercaptopyridin-3-carboxylic và các dẫn xuất hydroxy và/hoặc amino và/hoặc carboxyl tương ứng của các hợp chất nêu trên.

9. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, các thioete có công thức (II) sau:



trong đó R^2 và R^3 độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm béo được thế và không được thế, các nhóm aryl được thế và không được thế, và các nhóm heteroaryl được thế và không được thế.

10. Quy trình theo điểm 9, khác biệt ở chỗ, các thioete được chọn từ nhóm bao gồm diethylsulphan, dipropylsulphan, dibutylsulphan, ethylpropylsulphan, ethylbutylsulphan, propylbutylsulphan, axit 2-(methylthio)benzoic, 4,4'-thiodiphenol, và các dẫn xuất hydroxy và/hoặc amino và/hoặc carboxyl tương ứng của các hợp chất nêu trên.

11. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, các disulphua có công thức (III) sau:



trong đó R^4 và R^5 độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm béo được thế và không được thế, các nhóm aryl được thế và không được thế, và các nhóm heteroaryl được thế và không được thế.

12. Quy trình theo điểm 11, khác biệt ở chỗ, các disulphua được chọn từ nhóm bao gồm xystamin, 2-hydroxyetyl disulphua, 3-hydroxypropyldisulphua, 4-hydroxybutyldisulphua, axit dithiodiglycolic, axit 3,3'-dithiodipropionic, axit 4,4'-dithiodibutyric, bis(2-aminophenyl) disulphua, bis(4-aminophenyl) disulphua, axit 2,2'-dithiodibenzoic, difurfuryl disulphua, D-penixilamin disulphua, 3,3'-đihydroxydiphenyl disulphua, metyl furfuryl disulphua, 1,2-bis(2,2-diethoxyetyl)disulphua, 2,2'-dithiodipyridin và axit 6,6'-dithiodinicotinic.

13. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, các dị vòng chứa lưu huỳnh bao gồm:

ít nhất một hệ vòng bao gồm các nguyên tử cacbon, ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh và tùy ý ít nhất một nguyên tử nitơ,

trong đó tổng lượng nguyên tử cacbon, lưu huỳnh và nitơ trong ít nhất một hệ vòng nằm trong khoảng từ 3 đến 13 nguyên tử, tốt hơn nếu từ 4 đến 12, tốt hơn nữa nếu từ 5 đến 9; và trong đó:

các dị vòng chứa lưu huỳnh được thể hoặc không được thể; và

các dị vòng chứa lưu huỳnh là bão hoà hoặc chưa bão hoà, tốt hơn nếu thơm.

14. Quy trình theo điểm 13, khác biệt ở chỗ, các dị vòng chứa lưu huỳnh được chọn từ nhóm bao gồm thiophen được thể và không được thể, thiazol được thể và không được thể, thiopyran được thể và không được thể, benzothiazol được thể và không được thể, thiabendazol được thể và không được thể, tetrahydrothiophen được thể và không được thể, thiazolidin được thể và không được thể, 1,3-dithiolan được thể và không được thể, 1,4-dithian được thể và không được thể, 1,3-dithian được thể và không được thể, thiomorpholin được thể và không được thể, tetrahydrothiopyran được thể và không được thể.

15. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, dung dịch xử lý không chứa các ion kim loại khử được bổ sung có chủ ý.

16. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, ít nhất một chất phụ gia là thioete.

17. Quy trình theo điểm 1, trong đó dung dịch hoạt hóa chứa ít nhất một nguồn kim loại được chọn từ nhóm bao gồm các nguồn ion paladi, các nguồn ion platin, và các nguồn ion đồng.

18. Quy trình theo điểm 1, trong đó tổng nồng độ của ion kim loại trong dung dịch hoạt hóa nằm trong khoảng từ 1 đến 500mg/kg.

19. Quy trình theo điểm 1, trong đó dung dịch hoạt hóa có độ pH từ trung tính đến kiềm.

20. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, nồng độ của ít nhất một chất khử nằm trong khoảng từ 0,1 đến 100mmol/L.