



(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)



1-0037567

(51)^{2020.01} C23C 18/42; C23C 18/54

(13) B

(21) 1-2020-04854

(22) 19/11/2018

(86) PCT/EP2018/081758 19/11/2018

(87) WO2019/145064 01/08/2019

(30) 18153739.0 26/01/2018 EP

(45) 27/11/2023 428

(43) 25/11/2020 392A

(73) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)

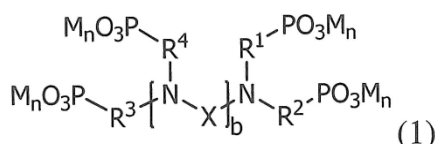
Erasmusstraße 20, 10553 Berlin, Germany

(72) LAUTAN, Donny (DE); NOETHLICH, Christian (DE); SPREEMANN, Robert (DE); JANSSEN, Boris Alexander (DE).

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

(54) DUNG DỊCH MẠ VÀNG KHÔNG ĐIỆN VÀ PHƯƠNG PHÁP LẮNG PHỦ LỚP VÀNG TRÊN BỀ MẶT NỀN

(57)



Sáng chế đề cập đến dung dịch mạ vàng không điện chứa a) ion vàng; b) ion sunfit; c) ion iodua; d) ít nhất một hợp chất phosphonat có công thức (1), trong đó mỗi X độc lập là nhóm alkandyl; R¹, R², R³ và mỗi R⁴ độc lập là nhóm alkandyl; M độc lập là hydro, nguyên tử kim loại hoặc gốc tạo cation; mỗi n là một số hữu tỉ và được chọn tùy theo hóa trị của M tương ứng; và b là một số nguyên bằng 1 tới 10. Sáng chế cũng liên quan đến việc sử dụng dung dịch mạ này và phương pháp lắng phủ lớp vàng trên bề mặt nền. Dung dịch mạ này là đặc biệt thích hợp để sản xuất bảng mạch in, đế IC, dụng cụ bán dẫn, linh kiện đặt xen làm bằng thủy tinh và các loại tương tự.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến dung dịch mạ vàng không điện, việc sử dụng nó và phương pháp lắng phủ lớp vàng trên bề mặt nền. Sáng chế cũng đề cập đến gói sản phẩm tiền chế nhiều thành phần thích hợp để tạo ra dung dịch mạ vàng không điện này. Dung dịch mạ vàng không điện này đặc biệt thích hợp với việc sản xuất bảng mạch in, đế IC, dụng cụ bán dẫn, linh kiện đặt xen làm bằng thủy tinh và các loại tương tự.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các lớp mạ vàng đã và đang được quan tâm hàng đầu trong việc sản xuất các linh kiện điện tử và trong ngành công nghiệp bán dẫn. Chúng thường được sử dụng dưới dạng các bề mặt dễ hàn và/hoặc dễ liên kết cho dây điện để sản xuất bảng mạch in, đế IC, dụng cụ bán dẫn và các loại tương tự. Thông thường, chúng được sử dụng dưới dạng thành phẩm trước khi hàn và/hoặc liên kết dây điện. Để tạo ra các kết nối điện có độ dẫn điện và độ vững đủ giữa các dây đồng và dây điện mà được liên kết với nó trong khi tạo ra độ bền tốt đối với liên kết dây điện, các cụm lớp khác nhau mà thường được sử dụng trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các cụm lớp như vậy thường bao gồm một hoặc nhiều lớp mạ niken, paladi và vàng trên dây đồng.

Nằm trong số đó, có thể kể đến các cụm lớp niken mạ không điện/vàng mạ không điện (ENIG: Electroless Nickel/Electroless Gold), niken mạ không điện/paladi mạ không điện/vàng mạ nhúng (ENEPIG: Electroless Nickel/Electroless Palladium/Immersion Gold), vàng mạ nhúng trực tiếp (DIG: Direct Immersion Gold), paladi mạ không điện/vàng mạ nhúng (EPIG: Electroless Palladium/Immersion Gold) và paladi mạ không điện/vàng mạ tự xúc tác (EPAG: Electroless Palladium/Autocatalytic Gold).

Tất cả các thành phẩm này đều cần đến một số quy trình mạ không điện. Do các linh kiện điện tử hiện nay có kích thước cực nhỏ, nên không thể sử dụng

các quy trình điện phân cần phải có sự nối điện với đế. Do đó, các quy trình mạ không điện (lắng phủ kim loại không điện) được sử dụng. Việc mạ không điện nói chung liên quan tới các phương pháp mà không sử dụng các nguồn điện bên ngoài để khử các ion kim loại. Các quy trình mạ sử dụng các nguồn điện bên ngoài thường được mô tả liên quan tới các phương pháp mạ điện phân hoặc mạ điện. Các bề mặt phi kim loại có thể được xử lý sơ bộ để làm cho chúng tiếp nhận hoặc xúc tác cho sự lắng phủ kim loại. Tất cả hoặc các phần được chọn của bề mặt có thể được xử lý sơ bộ một cách thích hợp. Một kiểu mạ không điện là việc mạ tự xúc tác. Các thành phần chính của dung dịch mạ kim loại tự xúc tác bao gồm muối kim loại, chất khử, và, các thành phần tùy ý như chất tạo phức, chất điều chỉnh độ pH, và các chất phụ gia, ví dụ, chất làm ổn định. Các chất tạo phức (còn được gọi là chất chelat hóa trong lĩnh vực kỹ thuật này) được sử dụng để chelat hóa kim loại đã được lắng phủ và ngăn không cho kim loại kết tủa ra khỏi dung dịch (tức là, dưới dạng hydroxit và các chất tương tự). Việc chelat hóa kim loại khiến cho kim loại có cho chất khử để chuyển hóa các ion kim loại thành dạng kim loại của nó.

Một dạng lắng phủ kim loại khác là việc mạ nhúng. Việc mạ nhúng là một phương pháp lắng phủ kim loại khác mà không sử dụng các nguồn điện bên ngoài hay chất khử hóa học. Cơ chế của việc mạ này là dựa trên cơ sở sự thay thế các kim loại có ở đế dưới bằng các ion kim loại có trong dung dịch mạ nhúng. Một nhược điểm của phương pháp mạ nhúng là việc lắng phủ các lớp dày thường bị hạn chế bởi độ xốp của lớp mạ đã được tạo ra. Do đó, khi một lớp lắng phủ kim loại dày đặc đã được tạo ra, quá trình mạ ngừng lại.

Trong phần lớn các trường hợp, bề mạ vàng sử dụng một hoặc cả hai kiểu mạ không điện. Ngay cả khi chất khử đã được bổ sung vào dung dịch mạ, việc mạ kiểu nhúng vẫn có thể xảy ra cho dù theo tỷ lệ giảm. Trong phạm vi của sáng chế, việc mạ không điện được hiểu là việc lắng phủ kết hợp của việc mạ tự xúc tác nhờ sự trợ giúp của chất khử hóa học (trong bản mô tả này được gọi là “chất khử”) và việc mạ nhúng.

Mặc dù các phương pháp này đã được thiết lập từ lâu, song vẫn còn nhiều vấn đề chưa được giải quyết. Các vấn đề như vậy bao gồm, ví dụ, sự ăn mòn lớp

mạ niken nằm giữa các dây đồng và vàng (còn được gọi chung là sự ăn mòn niken trong lĩnh vực kỹ thuật này) và độ ổn định không đủ của các dung dịch mạ vàng trước đây liên quan đến vấn đề về giá thành. Một số dung dịch mạ trước đây cho dù mang lại các kết quả khả quan khi được làm mới nhưng các tính chất của chúng nhanh chóng mất đi khi sử dụng. Điều đó cũng đòi hỏi việc phải thay thế thường xuyên các dung dịch mạ này.

Một khía cạnh quan trọng khác trong ngành công nghiệp mạ này đó là tốc độ mạ. Rất được mong muốn nếu lắng phủ lớp mạ vàng với tốc độ mạ đủ để vận hành các quy trình sản xuất một cách khả thi về mặt kinh tế. Thông thường, dung dịch mạ vàng cần phải có tốc độ mạ là 100nm/giờ hoặc cao hơn, tốt hơn là 150nm/giờ hoặc cao hơn, đặc biệt tốt là 200nm/giờ hoặc cao hơn để đáp ứng các yêu cầu công nghiệp hiện nay.

Một tính chất được mong muốn khác đối với lớp vàng này là về bên ngoài quang học cần phải có màu vàng chanh nhằm tránh sự biến màu của lớp mạ vàng dẫn đến việc tạo ra phế phẩm.

Mặc dù đã biết nhiều dung dịch mạ vàng không điện trong lĩnh vực kỹ thuật này, song phần lớn trong số chúng đều không có tính năng lâu dài đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật nêu trên. Điều đó đòi hỏi việc phải thay thế thường xuyên các dung dịch mạ vàng mà không có lợi về mặt kinh tế và môi trường.

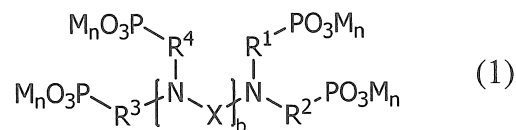
Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là nhằm khắc phục các nhược điểm của các giải pháp kỹ thuật đã biết. Do đó, theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất dung dịch mạ vàng không điện có hiệu suất và tốc độ mạ không đổi trong ít nhất 5 lần quay vòng kim loại (MTO: Metal Turnover), tốt hơn là trong ít nhất 10 lần quay vòng kim loại.

Các mục đích của sáng chế đã được giải quyết bởi dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế chứa:

- a) ion vàng;
- b) ion sunfit;
- c) ion iốtua; và

d) ít nhất một hợp chất phosphonat có công thức (1):



trong đó:

mỗi X là nhóm alkandiyl;

R^1 , R^2 , R^3 và mỗi R^4 độc lập là nhóm alkandiyl;

M độc lập là hydro, nguyên tử kim loại hoặc gốc tạo cation;

mỗi n là một số hữu tỉ và được chọn tùy theo hóa trị của M tương ứng; và

b là một số nguyên bằng 1 tới 10.

Trong trường hợp b lớn hơn 1, X có thể là nhóm alkandiyl được chọn một cách độc lập, ví dụ, như nhóm 1,2-etandiyl và nhóm 1,3-propandiyl. Khả năng xuất hiện và mức độ có mặt tùy thuộc vào các thành phần được sử dụng để tạo ra hợp chất có công thức (1).

Các mục đích của sáng chế cũng được giải quyết bởi việc sử dụng dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế để lắng phủ lớp vàng trên bề mặt nền.

Các mục đích của sáng chế cũng được giải quyết bởi phương pháp theo sáng chế để lắng phủ lớp vàng trên bề mặt nền, bao gồm lần lượt các bước:

(i) chuẩn bị nền cùng với bề mặt;

(ii) cho ít nhất một phần bề mặt của nền tiếp xúc với dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế; và

nhờ đó làm lắng phủ lớp vàng lên trên ít nhất một phần bề mặt của nền, tốt hơn là ít nhất một phần của nền cấu thành từ niken hoặc phospho niken.

Có lợi là, tốc độ mạ của dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế là 240nm/giờ hoặc lớn hơn.

Có lợi là, dung dịch mạ vàng không điện tạo ra các bề mặt vàng dễ hàn. Các bề mặt vàng được tạo ra từ dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế cũng thích hợp cho các ứng dụng liên kết dây điện như gắn các dây điện bằng đồng, dây điện bằng vàng hoặc dây điện bằng bạc lên các lớp mạ vàng đã được tạo ra.

Một khía cạnh có lợi khác của sáng chế đó là các lớp mạ vàng được tạo ra từ dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế bám dính chặt vào bề mặt nền mà chúng đã được lắng phủ trên đó.

Dung dịch mạ vàng không điện này đặc biệt thích hợp để lắng phủ vàng trên các lớp niken có hàm lượng phospho cao, ví dụ như các lớp có trên bề mặt đồng như đệm đồng. Thuật ngữ “lớp niken có hàm lượng phospho cao” (HiP-Ni) được sử dụng trong bản mô tả được dùng để chỉ các bề mặt chứa niken và phospho trong đó hàm lượng phospho nằm trong khoảng từ 10,0 đến 15,0% khối lượng với lượng còn lại là (hầu như) niken. Thuật ngữ “lớp niken có hàm lượng phospho trung bình” (midP-Ni) được sử dụng trong bản mô tả được dùng để chỉ các bề mặt chứa niken và phospho trong đó hàm lượng phospho nằm trong khoảng từ 6,0 đến 9,9 % khối lượng với lượng còn lại là (hầu như) niken. Sự ăn mòn niken là ở mức chấp nhận được hoặc thậm chí là thấp so với nhiều dung dịch mạ đã biết khi sử dụng dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế để lắng phủ vàng trên các bề mặt chứa niken như vậy.

Một ưu điểm khác là, dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế mang lại hiệu suất vượt trội mà không cần việc phải sử dụng các hóa chất độc hại như xyanua và thioure và do vậy khi sử dụng sẽ an toàn và thân thiện với môi trường hơn so với nhiều dung dịch mạ vàng không điện theo các giải pháp kỹ thuật đã biết.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các hàm lượng phần trăm trong bản mô tả này được đưa ra theo hàm lượng phần trăm khối lượng (% khối lượng) trừ khi có quy định khác. Các nồng độ đưa ra trong bản mô tả này được tính theo thể tích hoặc khối lượng của toàn bộ dung dịch/hỗn hợp trừ khi có quy định khác. Các thuật ngữ “lắng phủ” và “mạ” được dùng hoán đổi cho nhau trong bản mô tả. Ngoài ra, các thuật ngữ “lớp” và “lớp lắng phủ” cũng được sử dụng đồng nghĩa trong bản mô tả. Các thuật ngữ “hỗn hợp lắng phủ” và “dung dịch mạ” là đồng nghĩa trong bản mô tả. Các thuật ngữ “phần tử thể” và “phần tử mang chức” được dùng hoán đổi cho nhau trong bản mô tả. Thuật ngữ “hỗn hợp lắng phủ kim loại hoặc hợp kim điện phân” được sử

dụng trong bản mô tả để chỉ hỗn hợp thích hợp để sử dụng cho việc lắng phủ điện phân kim loại hoặc hợp kim.

Thuật ngữ “nhóm alkyl” theo sáng chế này bao gồm các nhóm alkyl mạch nhánh hoặc mạch thẳng chứa các nguyên tố cấu trúc trên vòng và/hoặc không trên vòng, trong đó các nguyên tố cấu trúc trên vòng của nhóm alkyl dĩ nhiên ít nhất phải gồm ba nguyên tử cacbon. Thuật ngữ “nhóm C1-CX-alkyl” trong phần mô tả và trong các điểm yêu cầu bảo hộ được dùng để chỉ nhóm alkyl có 1 tới X nguyên tử cacbon (X là một số nguyên). Thuật ngữ “nhóm C1-C8-alkyl” được dùng để chỉ, ví dụ, bao gồm, không kể những nhóm 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. Các nhóm alkyl đã được thể theo lý thuyết có thể thu được bằng cách thay thế ít nhất một hydro bằng một nhóm chức. Trừ khi có quy định khác, các nhóm alkyl ưu tiên được chọn từ các nhóm C1-C8-alkyl đã được thể hoặc không được thể, tốt hơn nữa là từ các nhóm C1-C4-alkyl đã được thể hoặc không được thể nhờ tính hòa tan trong nước được cải thiện của chúng.

Thuật ngữ “nhóm alkandiyl” được dùng để chỉ dẫn xuất của nhóm alkyl có hai vị trí liên kết. Đôi khi, thuật ngữ “nhóm alkandiyl” được dùng để chỉ nhóm alkylen trong lĩnh vực kỹ thuật này. Thuật ngữ “nhóm C1-CX-alkandiyl” (X là một số nguyên) trong phần mô tả và các điểm yêu cầu bảo hộ được dùng để chỉ nhóm alkandiyl có 1 tới X nguyên tử cacbon, ví dụ, 1 tới 12 hoặc 2 tới 4. Các định nghĩa và các phương án ưu tiên đã nêu đối với các nhóm alkyl cũng được áp dụng cho các nhóm alkandiyl.

Trừ khi có quy định khác, các nhóm nêu trên là các nhóm đã được thể hoặc không được thể. Các nhóm chức dưới dạng các nhóm thể ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm oxo ($=O$), hydroxyl ($-OH$), amino ($-NH_2$), carbonyl ($-CHO$) và carboxyl ($-CO_2H$) nhằm cải thiện độ hòa tan của các hợp chất liên quan trong các dung môi phân cực như nước, tốt hơn nữa là hydroxyl. Theo một phương án của sáng chế, tốt hơn nếu các nhóm này là các nhóm không được thể trừ khi có quy định khác được chỉ ra cụ thể. Thuật ngữ “oxo” là khác hẳn với thuật ngữ “oxy” ($-$

O-) mà thường là nguyên tử oxy của nhóm ete (và do vậy nằm giữa hai nguyên tử cacbon).

Nếu có nhiều nhóm thế được chọn từ một nhóm nhất định, thì mỗi nhóm thế được chọn một cách độc lập với nhau trừ khi có quy định khác được chỉ ra cụ thể. Các phương án theo sáng chế có thể được kết hợp mà không bị giới hạn miễn là khả thi về mặt kỹ thuật hoặc không bị loại trừ một cách đặc biệt. Các phương án được ưu tiên được mô tả cho cho một khía cạnh của sáng chế có thể được sửa đổi thích hợp để thích ứng với tất cả các khía cạnh còn lại của sáng chế trừ khi có quy định khác được chỉ ra cụ thể.

Thuật ngữ “lần quay vòng kim loại” của dung dịch mạ vàng không điện được hiểu theo cách thông thường là sự cạn kiệt hoàn toàn của ion vàng trong dung dịch mạ do sự lắng phủ và sự bổ sung sau đó của nó. Do đó, dung dịch mạ vàng không điện mà có khả năng mạ trong năm lần quay vòng kim loại có thể lắng phủ lượng vàng gấp năm lần nồng độ ion vàng có mặt ban đầu trong đó.

Các phương án được ưu tiên của sáng chế mà đã được chỉ ra là đặc biệt hữu ích để đáp ứng các mục đích nêu trên của sáng chế được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ và trong phần mô tả.

Dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế chứa:

- a) ion vàng;
- b) ion sunfit;
- c) ion iốtua; và
- d) ít nhất một hợp chất phosphonat có công thức (1).

Cần hiểu rằng các ion đã nêu trên (của dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế) liên quan tới các nguồn mà được thể hiện bằng các thành phần có các nguồn ion nêu trên.

Dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế chứa ion vàng. Ion vàng thường có trạng thái oxy hóa được chọn từ nhóm bao gồm +5, +3, +2, +1, 0, -1, -2 và -3. Trong phạm vi của sáng chế này, các trạng thái oxy hóa được ưu tiên là +1 và +3, được ưu tiên hơn là +1. Phổ biến là, ion vàng trong dung dịch mạ được chọn từ nhóm bao gồm các ion Au^+ , ion Au^{3+} và các hỗn hợp của các ion này. Tốt

hơn là, các ion Au^+ được chọn do chúng dễ dàng bị khử trong các điều kiện có được tốc độ mạ thích hợp.

Các nguồn ion vàng thích hợp có thể là muối vàng hòa tan trong nước hoặc phức chất phối trí thích hợp để giải phóng một hoặc nhiều ion vàng nêu trên vào trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế. Tốt hơn là, nguồn ion vàng này không chứa xyanua. Tốt hơn nữa là, nguồn ion vàng này được chọn từ nhóm bao gồm muối ba lần kiềm vàng đisulfit như trikali vàng đisulfit và trinatri vàng đisulfit; triamoni vàng đisulfit; vàng thiosulfat; vàng sulfat; vàng clorua và vàng bromua. Còn tốt hơn nữa là, nguồn ion vàng này được chọn từ nhóm bao gồm muối ba lần kiềm vàng đisulfit; triamoni vàng đisulfit; vàng sulfat; vàng clorua và vàng bromua.

Tốt hơn, nếu nồng độ của ion vàng trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50mmol/L, tốt hơn nữa là bằng 1 tới 30mmol/L, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,5 đến 10mmol/L, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3,5 đến 6mmol/L.

Dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế chứa ion sulfit (SO_3^{2-}). Các nguồn ion sulfit thích hợp có thể là muối sulfit dễ tan trong nước nước bất kỳ hoặc phức chất phối trí thích hợp để giải phóng ion sulfit vào trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế. Tốt hơn là, nguồn ion sulfit này được chọn từ nhóm bao gồm kiềm sulfit như lithi sulfit, natri sulfit, kali sulfit; amoni sulfit; và axit sunfuro. Trong trường hợp, một trong số các nguồn ion vàng nêu trên được sử dụng là có chứa sulfit (ví dụ, trikali vàng đisulfit), nguồn này cũng có thể được sử dụng (ngoài một trong số các nguồn nêu trên hoặc một mình) để tạo ra ion sulfit cho dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế. Tốt hơn là, nồng độ ion sulfit nằm trong khoảng từ 10 đến 150 mmol/L, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15 đến 100 mmol/L và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 20 đến 80 mmol/L.

Theo một phương án của sáng chế, hàm lượng của chất chứa ion sulfit ít nhất là cao như hàm lượng của chất chứa ion vàng trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế. Tốt hơn là, tỷ lệ mol giữa ion vàng và ion sulfit trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế nằm trong khoảng từ 1/2 đến 1/30, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1/3 đến 1/20 và tốt nhất là nằm trong khoảng

từ 1/4 đến 1/16. Việc nồng độ ion sulfite quá thấp có thể khiến cho dung dịch mạ vàng không điện không bền và đạt được ít số lần quay vòng kim loại. Đã nhận thấy rằng trong một số trường hợp việc nồng độ ion sulfite quá cao trong dung dịch mạ vàng không điện dẫn đến có tốc độ mạ thấp.

Dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế chứa ion iốtua. Các nguồn ion iốtua thích hợp có thể là muối iốtua dễ tan trong nước hoặc phức chất phối trí thích hợp để giải phóng ion iốtua trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế. Tốt hơn là, nguồn ion sulfite này được chọn từ nhóm bao gồm kiềm iốtua như lithi iốtua, natri iốtua, kali iốtua; amoni iốtua; và hydro iốtua. Ngoài ra hoặc theo cách khác, các hợp chất vàng iot như vàng triiốtua có thể được sử dụng làm nguồn cho cả ion vàng lẫn ion iốtua.

Tốt hơn là, nồng độ của ion iốtua nằm trong khoảng từ 4 đến 100 mmol/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 6 đến 50 mmol/L, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 7 đến 25mmol/L. Theo một phương án của sáng chế và cụ thể trong các trường hợp dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế không chứa polyalkylen glycol (như dưới đây), tốt hơn nếu nồng độ ion iốtua nằm trong khoảng từ 4 đến 12,5mmol/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 6 đến 10 mmol/L, và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 7 to 9 mmol/L.

Dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế chứa ít nhất một hợp chất phosphonat có công thức (1).

Mỗi M là một nhóm thích hợp để gắn kết nhóm phosphonat trong công thức (1). Mỗi M độc lập là hydro, nguyên tử kim loại hoặc gốc tạo cation. M không bị giới hạn một cách cụ thể và người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể lựa chọn M bằng các thực nghiệm thông thường. Mỗi M có một hóa trị. Các hóa trị như vậy phổ biến là 1, 2, 3 hoặc 4. Ví dụ, hydro có hóa trị 1. Các nguyên tử kim loại được ưu tiên theo sáng chế là các kim loại kiềm mà còn có hóa trị bằng 1. Các gốc tạo cation có thể có nguồn gốc từ nhiều amin hữu cơ như trietylamin. Một gốc tạo cation được ưu tiên là amoni và còn có hóa trị bằng 1.

Mỗi n là một số hữu tỉ và được chọn tùy theo hóa trị của M tương ứng. Phổ biến là, n bằng 2 chia cho hóa trị M. M nêu trên được sử dụng với lượng đủ để cân

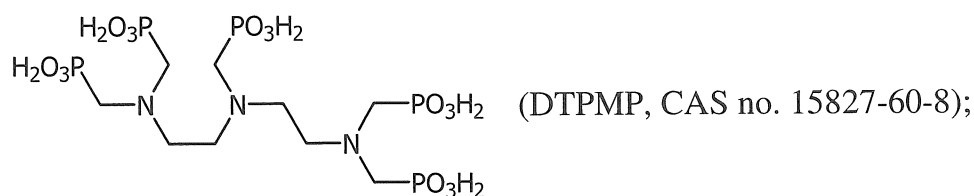
bằng với hóa trị của các nhóm phosphonat trong hợp chất phosphonat có công thức (1). Do mỗi nhóm phosphonat trong công thức (1) có hóa trị bằng 2, nên nếu M là natri hoặc hydro, n sẽ bằng 2. Nếu M là nguyên tử ziricon (hóa trị bằng 4), thì n sẽ bằng 1/2. Liên kết giữa M và nhóm phosphonat tương ứng có thể là liên kết ion, phân cực hoặc đồng hóa trị tùy thuộc vào M được chọn.

Tốt hơn, nếu R^1 , R^2 , R^3 và mỗi R^4 độc lập là nhóm C1-C6-alkandyl; tốt hơn nữa, nếu R^1 , R^2 , R^3 và mỗi R^4 là nhóm C1-C3-alkandyl; còn tốt hơn nữa, nếu R^1 , R^2 , R^3 và mỗi R^4 là nhóm 1,1-metandyl hoặc nhóm 1,2-etandyl; tốt nhất là R^1 , R^2 , R^3 và mỗi R^4 là nhóm 1,1-metandyl. Để dễ dàng tổng hợp, tốt hơn, nếu tất cả các nhóm R^1 , R^2 , R^3 và mỗi R^4 là như nhau.

Tốt hơn, nếu số nguyên b bằng 1 tới 6, tốt hơn nữa là bằng 1 tới 3 và còn tốt hơn nữa là bằng 1 tới 2; tốt nhất là, b bằng 1.

Tốt hơn là, mỗi X độc lập là nhóm C1-C12-alkandyl, tốt hơn, nếu mỗi X là nhóm C1-C6-alkandyl; tốt hơn, nếu mỗi X là nhóm C2-C4-alkandyl; tốt nhất là, X là nhóm 1,2-etandyl. Tốt hơn là, mọi X (nếu có nhiều hơn một) là như nhau.

Theo một phương án của sáng chế, hợp chất phosphonat có công thức (1) được chọn từ nhóm bao gồm:



các muối và các hỗn hợp của các hợp chất này.

Các muối tiêu biểu theo phương án này là các muối kiềm và muối amoni.

Tốt hơn là, nồng độ của hợp chất phosphonat có công thức (1) nằm trong khoảng từ 20 đến 120 mmol/L, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 25 đến 90 mmol/L và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30 đến 60 mmol/L.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế chứa ít nhất một axit hydroxycarboxylic. Điều đã được phát

hiện ra bởi các tác giả sáng chế đó là axit hydroxycarboxylic thậm chí còn cải thiện độ ổn bền của dung dịch mạ vàng không điện và cho phép đạt được nhiều lần quay vòng kim loại so với dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế mà không có axit hydroxycarboxylic. Tốt hơn là, ít nhất một axit hydroxycarboxylic là axit béo. Các axit hydroxycarboxylic thích hợp gồm, không kể những axit khác, axit α -hydroxycarboxylic béo và axit β -hydroxycarboxylic như axit xitric, axit isoxitric, axit gluconic, axit glyxeric, axit glycolic, axit pantoic, axit lactic, axit tartaric, axit tartronic, axit threonic, axit α -hydroxyglutaric, axit β -hydroxyglutaric, axit β -hydroxybutyric, và axit malic.

Tốt hơn là, ít nhất một axit hydroxycarboxylic là axit C1-C12-hydroxycarboxylic; tốt hơn nữa là axit C1-C6-hydroxycarboxylic; còn tốt hơn nữa là axit C2-C4-hydroxycarboxylic. Tốt hơn là, ít nhất một axit hydroxycarboxylic chứa 1 tới 6 nhóm hydroxyl; tốt hơn nữa là, ít nhất một axit hydroxycarboxylic chứa 1 tới 4 nhóm hydroxyl; còn tốt hơn nữa là, ít nhất một axit hydroxycarboxylic chứa 1 tới 2 nhóm hydroxyl. Tốt hơn là, axit hydroxycarboxylic chứa ít nhất là hai nhóm axit carboxylic. Theo một phương án của sáng chế, axit hydroxycarboxylic này không chứa nitơ. Theo phương án này, axit hydroxycarboxylic không chứa nhóm amino bất kỳ và nhóm imino.

Tốt hơn là, nồng độ của ít nhất một axit hydroxycarboxylic nằm trong khoảng từ 100 đến 300 mmol/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 130 đến 270 mmol/L và còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 160 đến 240 mmol/L.

Trị số độ pH of dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế không bị giới hạn một cách cụ thể. Đã phát hiện ra là có thể được ưu tiên nếu khoảng trị số độ pH của dung dịch mạ là từ 5,5 đến 8,5. Tốt hơn nữa là, trị số độ pH nằm trong khoảng từ 6,0 đến 8,0 và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 6,5 đến 7,5. Việc trị số độ pH quá thấp có thể dẫn đến độ bền kém của dung dịch mạ vàng không điện, có thể là do độ bền thấp của ion sulfit ở các trị số độ pH thấp. Đáng chú ý là, các trị số độ pH cao cũng sẽ cần phải tránh nếu các nền nhạy cảm được sử dụng trong quy trình mạ như các mặt nạ hàn mà thường được sử dụng trong ngành công nghiệp điện tử.

Dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế tùy ý chứa một hoặc nhiều axit, tốt hơn là axit vô cơ như axit phosphoric hoặc axit sulfuric; bazơ như natri hydroxit hoặc kali hydroxit; và/hoặc chất đệm, ví dụ, hydro phosphat/dihydro phosphat. Các hợp chất này có thể được sử dụng để điều chỉnh trị số độ pH của dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế. Có lợi và do đó được ưu tiên nếu liên tục kiểm soát và điều chỉnh trị số độ pH trong quá trình sử dụng dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế do điều đó cải thiện tuổi thọ của dung dịch mạ.

Điều đã được phát hiện ra bởi các tác giả sáng chế là dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế chứa ion sulfite, ion iotua, và ít nhất một hợp chất phosphonat có công thức (1) là đặc biệt thích hợp để hoàn thành các mục đích của sáng chế và cho phép có được dung dịch mạ vàng không điện rất bền mà có thể sử dụng được trong lần quay vòng kim loại trở lên đồng thời vẫn đảm bảo các kết quả mạ có lợi của dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế. Tác dụng hiệp đồng của các thành nêu trên trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế có thể được tăng thêm bởi việc thêm vào ít nhất một axit hydroxycarboxylic.

Tùy ý, dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế chứa polyalkylen glycol như PEG 400 hoặc PEG 1500. Các polyalkylen glycol được ưu tiên có trọng lượng phân tử trung bình nằm trong khoảng từ 100 đến 3000g/mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 300 đến 1500g/mol. Tốt hơn, nếu các polyalkylen glycol này được sử dụng với nồng độ nằm trong khoảng từ 0,05 đến 2,5g/L.

Dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế tùy ý chứa một hoặc nhiều thành phần thường được sử dụng trong các dung dịch mạ vàng không điện theo các giải pháp kỹ thuật đã biết như chất làm ổn định và chất làm mịn hạt. Các thành phần này và nồng độ chính xác của chúng là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Tốt hơn là, dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế chủ yếu là một dung dịch mạ vàng bằng cách nhúng. Do đó, khi sử dụng, cơ chế lắng phủ vàng chủ yếu dựa vào các quy trình thể chữ không dựa vào các quy trình khử. Tốt hơn là, tỷ lệ vàng được lắng phủ bởi quy trình nhúng so với toàn bộ lượng vàng lắng phủ chiếm ít nhất 50%; tốt hơn nữa là ít nhất 60% và tốt nhất là ít nhất 70%. Nếu dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế có tỷ lệ vàng lắng phủ nhờ nhúng

cao như vậy, thì sự dính bám ít xảy ra và nó có thể được sử dụng với số lần quay vòng kim loại lớn. Theo một phương án của sáng chế, tỷ lệ vàng được lắng phủ bởi quy trình tự xúc tác so với toàn bộ lượng vàng lắng phủ chiếm ít nhất 10%; tốt hơn là ít nhất 20%. Quy trình lắng phủ kết hợp này đã được phát hiện ra là cơ hội cho việc đạt được các mục đích của sáng chế như độ bền dung dịch mạ cao chống sự dính bám và số lần quay vòng kim loại lớn trong khi vẫn đảm bảo tốc độ mạ đủ và các tính chất được mong muốn của các lớp vàng đã được tạo ra. Tỷ lệ vàng được lắng phủ bởi quy trình nhúng so với toàn bộ lượng vàng lắng phủ có thể được tính theo lượng vàng đã được lắng phủ hoặc lượng tiêu thụ ion vàng trong dung dịch mạ và lượng các ion kim loại đã được hòa tan trong dung dịch mạ từ nền cần được mạ. Ví dụ, nếu bề mặt niken được sử dụng để mạ, thì lượng ion niken trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế sau khi mạ có thể được sử dụng cho mục đích này.

Theo một phương án của sáng chế, nồng độ của chất khử trên cơ sở aldehyt trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế bằng 5mmol/L hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là bằng 1mmol/L hoặc nhỏ hơn. Tốt nhất là, dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế (hầu như) không chứa chất khử trên cơ sở aldehyt. Không kể những nhóm khác, các chất khử trên cơ sở aldehyt này gồm các aldehyt thơm và béo như formaldehyt; các đường có nhóm aldehyt như glucoza và mannoza; benzaldehyt và các tiền chất của các chất nêu trên như urotropin và paraformaldehyt. Các nhóm này được kể đến là do chúng thường xuyên được dùng để mạ và đôi khi làm giảm số lần quay vòng kim loại có thể đạt được.

Theo một phương án của sáng chế, tốt hơn nếu nồng độ của axit ascorbic và các muối của nó trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế bằng 5mmol/L hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là bằng 1mmol/L hoặc nhỏ hơn vì các lý do giống như ở chất khử trên cơ sở aldehyt. Tốt nhất là, dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế (hầu như) không chứa axit ascorbic và các muối của nó.

Theo một phương án của sáng chế, tốt hơn nếu nồng độ của axit hypophospho (H_3PO_2) và các muối của nó trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế bằng 5mmol/L hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là bằng 1mmol/L hoặc nhỏ hơn vì các lý do giống như ở chất khử trên cơ sở aldehyt. Tốt nhất là, dung

dịch mạ vàng không điện theo sáng chế (hầu như) không chứa axit hypophospho và các muối của nó.

Theo một phương án của sáng chế, tốt hơn nếu nồng độ của hydroxylamin và các muối của nó trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế bằng 5mmol/L hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là bằng 1mmol/L hoặc nhỏ hơn vì các lý do giống như ở chất khử trên cơ sở aldehyt và do độc tính mạnh của các hợp chất này. Các muối của hydroxylamin gồm, ví dụ, hydroxylamin hydroclorua và hydroxylamin sulfat. Tốt nhất là, dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế (hầu như) không chứa hydroxylamin và các muối của nó.

Theo một phương án của sáng chế, tốt hơn nếu nồng độ của hydrazin và các muối của nó (như hydrazin sulfat, hydrazin hydrat, hydrazin carboxylat như hydrazin axetat, hydrazin hydrohalogenua như hydrazin hydroclorua) trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế bằng 5mmol/L hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là bằng 1mmol/L hoặc nhỏ hơn vì các lý do giống như ở chất khử trên cơ sở aldehyt. Hơn nữa, các hợp chất này rất độc. Tốt nhất là, dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế (hầu như) không chứa hydrazin và các muối của nó.

Theo một phương án của sáng chế, tốt hơn nếu nồng độ của chất khử trên cơ sở bo trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế bằng 5mmol/L hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là bằng 1mmol/L hoặc nhỏ hơn vì các lý do giống như ở chất khử trên cơ sở aldehyt. Tốt nhất là, dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế (hầu như) không chứa chất khử trên cơ sở bo. Chất khử trên cơ sở bo này là hợp chất chứa bo mà có khả năng khử ion vàng thành vàng kim loại và bao gồm, không kể những chất khác, boran (như DMAB và mocpholin boran), bohydrua (như NaBH_4).

Theo một phương án của sáng chế, nồng độ của các ion thiosulfat trong dung dịch mạ vàng không điện bằng 10mmol/L hoặc nhỏ hơn. Tốt hơn nữa là, nồng độ của các ion thiosulfat bằng 1mmol/L hoặc nhỏ hơn. Đặc biệt tốt là, dung dịch mạ vàng không điện này (hầu như) không chứa các ion thiosulfat. Các ion thiosulfat này trong một số trường hợp có ảnh hưởng xấu đến chất lượng mạ của dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế và, ví dụ, có thể làm giảm tốc độ mạ (xem, ví dụ X trong bảng 2). Ngoài ra, thiosulfat trong dung dịch mạ vàng không

điện có thể dẫn đến việc ăn mòn niken và/hoặc khả năng bám dính kém của lớp mạ vàng trên nền nằm dưới.

Theo một phương án của sáng chế, nồng độ của ion xyanua trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế bằng 1mmol/L hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là bằng 0,1mmol/L hoặc nhỏ hơn. Tốt nhất là, dung dịch mạ vàng không điện này không chứa (hầu như) ion xyanua do ion xyanua có độc tính cao và có hại cho môi trường.

Theo một phương án của sáng chế, nồng độ của thioure, *N*-alkylthioure và *N,N'*-đialkylthioure trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế bằng 10mmol/L hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là bằng 1mmol/L hoặc nhỏ hơn. Tốt nhất là, dung dịch mạ vàng không điện này không chứa thioure, *N*-alkylthioure và *N,N'*-đialkylthioure do chúng có hại cho người và môi trường.

Theo một phương án của sáng chế, nồng độ của axit aminopolycarboxylic bằng 10 mmol/L hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là bằng 1mmol/L hoặc nhỏ hơn. Các axit aminopolycarboxylic này chứa ít nhất một nhóm amino và ít nhất hai nhóm axit carboxylic. Các ví dụ về axit aminopolycarboxylic gồm etylendiãmintetraaxetat (EDTA), axit nitrilotriaxetic (NTA), axit iminodiãxetic (IDA) và axit pentetic. Tốt nhất là, dung dịch mạ vàng không điện này không chứa axit aminopolycarboxylic. Các axit aminopolycarboxylic này trong một số trường hợp có thể mang lại các kết quả mạ tồi. Ngoài ra, các axit aminopolycarboxylic như NTA và EDTA đòi hỏi việc xử lý nước thải và có hại cho môi trường.

Đáng ngạc nhiên là, điều đã được phát hiện ra bởi các tác giả sáng chế đó là các chất tăng cường tốc độ mạ thường được sử dụng như các axit amin (như alanin, glyxin, glutamin, lysin, valin) sẽ không làm tăng tốc độ mạ của dung dịch mạ vàng không điện (xem, ví dụ V trong bảng 2 và US 5,318,621). Do đó, có thể được ưu tiên nếu nồng độ của các axit amin trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế bằng 2 g/L hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là bằng 0,5 g/L hoặc thấp hơn. Tốt nhất là, dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế (hầu như) không chứa các axit amin.

Tốt hơn, nếu dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế là dung dịch nước. Thuật ngữ “dung dịch nước” dùng để chỉ môi trường lỏng dễ lưu, mà có

dung môi trong dung dịch này là nước. Các chất lỏng khác, mà có thể trộn lẫn được với nước, ví dụ, các rượu và các chất lỏng hữu cơ phân cực khác, mà có thể trộn lẫn được với nước, có thể được bổ sung vào. Nói chung, dung dịch nước chứa trên 50 phần trăm khối lượng nước. Được ưu tiên là 99% khối lượng dung môi được sử dụng trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế là nước do nước có đặc tính sinh thái ban đầu tốt.

Theo một phương án của sáng chế, dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế là dung dịch nước chứa:

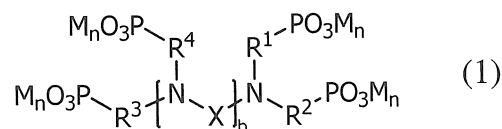
- a) ion vàng;
- b) ion sunfit;
- c) ion iốtua;
- d) ít nhất một hợp chất phosphonat có công thức (1);
- e) tùy ý, ít nhất một axit hydroxycarboxylic;
- f) tùy ý, polyalkylen glycol; và
- g) tùy ý, một hoặc nhiều axit, tốt hơn là axit vô cơ như axit phosphoric hoặc axit sulfuric; bazơ như natri hydroxit hoặc kali hydroxit; và/hoặc chất đệm, ví dụ, hydro phosphat/dihydro phosphat, để điều chỉnh trị số độ pH của dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế ở các trị số nêu trên.

Tốt hơn, nếu các thành phần này được sử dụng với các nồng độ nêu trên.

Sáng chế này còn đề cập đến gói sản phẩm tiền chế nhiều thành phần thích hợp để tạo ra dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế, bao gồm:

I) dung dịch nước chứa:

- ion sunfit;
- ion iốtua;
- ít nhất một hợp chất phosphonat có công thức (1):



trong đó:

mỗi X độc lập là nhóm alkandiyl;

R^1 , R^2 , R^3 và mỗi R^4 độc lập là nhóm alkandiyl;

M độc lập là hydro, nguyên tử kim loại hoặc gốc tạo cation;

mỗi n là một số hữu tỉ và được chọn tùy theo hóa trị của M tương ứng; và

b là một số nguyên bằng 1 tới 10;

- tùy ý, ít nhất một axit hydroxycarboxylic;

- tùy ý, polyalkylen glycol; và

II) dung dịch nước chứa ion vàng.

Các thành phần của gói sản phẩm tiền chế nhiều thành phần này có thể dễ dàng được kết hợp để tạo ra dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế. Do đó, bằng cách kết hợp các thành phần I) và II) của gói sản phẩm tiền chế nhiều thành phần này, và tùy ý, pha loãng tiếp bằng dung môi như nước, dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế có thể được tạo ra. Gói sản phẩm tiền chế nhiều thành phần này cho phép cải thiện khả năng lưu giữ và vận chuyển dễ dàng do các nồng độ thành phần của nó cao hơn nhiều so với dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế. Nhờ đó, khối lượng nhỏ hơn có thể được xử lý mà sau đó, có thể được pha loãng bằng dung môi thích hợp như nước trước quy trình mạ bất kỳ.

Trong bước (i) của phương pháp theo sáng chế, bề mặt nền được chuẩn bị. Tốt hơn, nếu bề mặt nền được áp dụng theo sáng chế là bề mặt kim loại hoặc hợp kim. Sau đó, vàng được lắng phủ lên trên bề mặt kim loại hoặc hợp kim này trong bước (ii). Các kim loại hoặc hợp kim được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm niken, hợp kim niken như niken hợp kim phospho, hợp kim niken bo, coban, hợp kim coban như hợp kim coban phospho, hợp kim coban molybden phospho, hợp kim coban molybden bo, hợp kim coban molybden bo phospho, hợp kim coban vonfam phospho, hợp kim coban vonfam bo, hợp kim coban vonfam bo phospho, paladi, hợp kim paladi như paladi phospho, hợp kim paladi bo, đồng và hợp kim đồng và vàng hoặc hợp kim vàng. Các kim loại hoặc hợp kim được ưu tiên hơn được chọn từ nhóm bao gồm hợp kim niken phospho, paladi và hợp kim paladi phospho. Điều đã được phát hiện ra bởi các tác giả sáng chế đó là các bề mặt chứa hợp kim niken phospho trong đó hàm lượng phospho nằm trong khoảng từ 10 đến 15% khối lượng với lượng còn lại là (hầu như) niken (bề mặt HiP-Ni) đặc biệt thích hợp với dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế và các ưu điểm của sáng chế này sẽ đặc biệt rõ rệt khi một bề mặt như vậy được áp dụng theo phương

pháp của sáng chế. Dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế đặc biệt thích hợp đối với các thiết bị điện tử do có khả năng chống ăn mòn cực kỳ tốt nhờ có khả năng chống ăn mòn cực kỳ tốt thu được từ dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế, đặc biệt là trên các bề mặt HiP-Ni.

Theo một phương án của sáng chế, nền này được chọn từ nhóm bao gồm bảng mạch in, đế IC, tấm mang mạch điện, các thiết bị kết nối, phiên bản dẫn và các nền thủy tinh. Tốt hơn, nếu nền mà sẽ là bề mặt thích hợp để mạ được chọn từ các nhóm nêu trên.

Tùy ý, bề mặt nền được xử lý sơ bộ trước bước (ii). Việc xử lý sơ bộ như vậy là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các quá trình xử lý sơ bộ thông thường bao gồm một hoặc nhiều bước làm sạch (nhờ sử dụng dung môi và/hoặc chất hoạt động bề mặt để loại bỏ hầu hết các tạp chất hữu cơ), các bước khắc mòn (bằng cách sử dụng axit và tùy ý, chất oxy hóa hoặc chất khử để loại bỏ các oxit) và các bước hoạt hóa. Các bước hoạt hóa để lắng phủ chất xúc tác kim loại quý trên bề mặt hoặc một phần của nó khiến cho dễ mạ hơn. Một chất xúc tác kim loại quý như vậy là, ví dụ, paladi mà hoặc là được lắng phủ dưới dạng muối trước khi nó bị khử thành paladi nguyên tố trên bề mặt nền hoặc được lắng phủ ở dạng keo và khi thích hợp, được xúc tiến bằng axit như axit clohydric để loại bỏ các chất keo bảo vệ bất kỳ như keo thiếc. Việc xử lý như vậy thường là không phải áp dụng cho các lớp riêng rẽ mà cho tập hợp các cấu trúc dạng đảo của paladi. Tuy nhiên, các lớp hoạt hóa được xem là các nền kim loại trong phạm vi của sáng chế này.

Trong bước (ii) của phương pháp theo sáng chế, ít nhất một phần của bề mặt nền được cho tiếp xúc với dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế. Nhờ đó, lớp vàng được lắng phủ lên trên ít nhất một phần của bề mặt nền. Tốt hơn, nếu việc tiếp xúc này được thực hiện bằng cách nhúng hoặc ngâm nền (hoàn toàn hoặc một phần) vào trong dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế hoặc bằng cách phun dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế lên trên bề mặt nền.

Tốt hơn, nếu nhiệt độ của dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế nằm trong khoảng từ 40 đến 85°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50 đến 75°C, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 60 đến 70°C trong bước (ii). Tốt hơn, nếu thời gian thực hiện bước (ii) là 3 tới 40 phút, tốt hơn nữa là 5 tới 30 phút

và tốt nhất là 10 tới 20 phút. Tuy nhiên, nếu độ dày lớp lắng phủ dày hơn hoặc mỏng hơn được mong muốn, thì thời gian thực hiện bước (ii) có thể nằm ngoài khoảng nêu trên và được điều chỉnh một cách tương ứng.

Có thể được ưu tiên nếu bổ sung thêm các thành phần của dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế mà đã bị tiêu thụ trong khi mạ. Việc bổ sung thêm này có thể được thực hiện liên tục, trong khoảng thời gian nhất định hoặc bất cứ khi nào cần thiết. Các thành phần như vậy gồm, không kể những thành phần phân khác, ion vàng và ion sunfit.

Theo một phương án của sáng chế, dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế được sử dụng trong thiết bị mạ đứng, nằm ngang hoặc quay.

Một ưu điểm của sáng chế là độ bền của dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế là cao so với các dung dịch mạ thông thường. Độ bền được nhắc đến trong bản mô tả này được hiểu là tuổi thọ của dung dịch mạ trước khi việc kết tủa các hợp chất ra khỏi dung dịch mạ (“dính bám”) khiến cho nó trở nên vô dụng cho mục đích mạ. Một ưu điểm khác là, dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế bị ảnh hưởng rất ít bởi sự có mặt của các tạp chất như các ion đồng và/hoặc các ion niken (xem ví dụ 2). Dung dịch mạ vàng theo sáng chế tạo ra lớp lắng phủ vàng đồng nhất với độ sai lệch nhỏ về độ dày. Hệ số sai lệch (độ lệch chuẩn) độ dày của lớp mạ vàng thấp hơn 10% hoặc thậm chí thấp hơn 7%. Độ lệch nhỏ này vẫn có lợi ngay cả khi đồng thời tạo ra các lớp lắng phủ vàng trên các bề mặt khác nhau có kích thước nhau.

Dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế hữu ích để lắng phủ vàng trên bề mặt nền.

Do đó, theo một phương án của sáng chế, dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế được sử dụng để lắng phủ lớp vàng trên bề mặt nền. Các bề mặt mà vàng được ưu tiên lắng phủ trên nó là các bề mặt nêu trên.

Sáng chế này cũng liên quan tới lớp vàng được lắng phủ bởi phương pháp theo sáng chế. Ngoài ra, sáng chế này đề cập đến nền có lớp vàng đã được lắng phủ bởi phương pháp theo sáng chế. Độ dày được ưu tiên của lớp vàng để áp dụng trong công nghiệp nằm trong khoảng từ 20 đến 80 nm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30 đến 70 nm, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40 đến 60 nm.

Sáng chế này đặc biệt hữu ích trong ngành công nghiệp điện tử. Các ứng dụng của dung dịch mạ vàng không điện theo sáng chế bao gồm việc sản xuất bảng mạch in và đế IC. Đặc biệt được quan tâm là các lớp mạ vàng đã được tạo ra dưới dạng các bề mặt dễ liên kết dây điện và dễ hàn để tạo ra các kết nối trong các thiết bị điện tử.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế tiếp theo được minh họa bằng cách viện dẫn tới các ví dụ không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Các sản phẩm thương mại được sử dụng có các thông số kỹ thuật như đã được công bố vào thời điểm nộp đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế này trừ khi có quy định khác được chỉ ra cụ thể. Cleaner Pro Select SF, chất tẩy ăn mòn MicroEtch C (Vertical), Aurotech Pre Dip, Aurotech Activator 1000 và Aurotech HP là các sản phẩm của hãng Atotech Deutschland GmbH. Các tấm thử nghiệm là các bảng mạch in hai mặt phủ đồng được dùng trong tất cả các thử nghiệm mạ được mô tả.

Độ dày lớp lắng phủ được đo với 10 đệm đồng trên từng mặt của các tấm thử nghiệm. Các đệm đồng được chọn có kích thước khác nhau và được sử dụng để xác định độ dày lớp bởi phép đo quang phổ XRF nhờ sử dụng máy đo quang phổ XRF Fischerscope X-RAY XDV-μ (Helmut Fischer GmbH, Germany). Bằng cách giả định cấu trúc dạng lớp của lớp lắng phủ, độ dày lớp có thể được tính từ dữ liệu XRF như vậy. Tốc độ mạ được tính được tính bằng cách chia độ dày lớp thu được cho thời gian cần thiết để thu được độ dày lớp này.

Ví dụ 1 (theo sáng chế)

Dung dịch mạ vàng không điện chứa các thành phần sau đây được chuẩn bị bằng cách hòa tan các thành phần ở dưới trong nước. Trước tiên, bình thích hợp được nạp nước đã khử ion (nước DI). Sau đó, các thành phần dưới đây lần lượt được bổ sung vào:

- | | |
|---|------------|
| 1. EDTMP (được cung cấp dưới dạng axit tự do) | 40 mmol/L |
| 2. axit tartaric | 200 mmol/L |

- | | |
|---|-----------|
| 3. ion sulfit (được cung cấp dưới dạng natri sulfit) | 50 mmol/L |
| 4. ion iodua (được cung cấp dưới dạng kali iodua) | 7,5mmol/L |
| 5. ion vàng (được cung cấp dưới dạng natri vàng sulfit) | 5mmol/l |

Trước khi bổ sung ion vàng vào, trị số độ pH được điều chỉnh tới khoảng 5. Là một bước cuối cùng trước quy trình mạ bất kỳ, trị số độ pH của dung dịch mạ vàng không điện được điều chỉnh bằng axit sulfuric và natri hydroxit tới 7,0.

Các tấm thử nghiệm nêu trên được xử lý trong các bước dưới đây (Bảng 1) bằng cách nhúng các nền vào vào trong các dung dịch tương ứng với các thông số đã định:

Bảng 1: Trình tự xử lý mạ vàng

#	Bước xử lý	Sản phẩm	T [°C]	t [phút]
1	Làm sạch	Pro Select SF	40	5
2	Rửa	Nước DI	20	1
3	Chất tẩy ăn mòn	MicroEtch C (Vertical)	35	2
4	Rửa	Nước DI	20	1
5	Nhúng sơ bộ	Aurotech Pre Dip	20	3
6	Hoạt hóa	Aurotech Activator 1000	20	1
7	Rửa	Nước DI	20	1
8	Mạ Ni không điện	Aurotech HP	83	40
9	Rửa	Nước DI	20	2
10	Mạ vàng không điện	Dung dịch mạ vàng không điện như đã nêu trên	68	10
11	Rửa	Nước DI	20	2
12	Rửa nóng	Nước DI (< 2 μ S/cm)	50	2
13	Làm khô	-	60	15

Sau quy trình này, độ dày của của từng lớp kim loại được đo. Độ dày lớp mạ vàng lớn hơn 40nm đã đạt được tương ứng với hệ số biến động (COV) tới 7%. Do vậy, tốc độ mạ là khoảng 240nm/giờ và, do đó, vượt quá yêu cầu công nghiệp

hiện nay. Các lớp mạ vàng đã được tạo ra trên nền có màu vàng chanh và bám dính tốt vào nền nằm dưới.

Tiếp theo, các nền đã được tạo ra như vậy được thực hiện các thử nghiệm tính dễ hàn theo tiêu chuẩn IPC J-STD-003C WAM1 (được công bố năm 2014):

Thử nghiệm nhúng mép: Tất cả các bảng thử nghiệm như ở điều kiện tiếp nhận, 2 lần quay vòng ở điều kiện IPC (theo tiêu chuẩn nêu trên), và sau 8 giờ làm việc ở 72°C và độ ẩm tương đối 85% đều đã vượt qua thử nghiệm này.

Thử nghiệm cân bằng thấm ướt: Tất cả các bảng thử nghiệm đã đáp ứng bộ tiêu chuẩn A. Tất cả các bảng thử nghiệm với 2 lần quay vòng ở điều kiện IPC, và sau 8 giờ làm việc ở 72°C và độ ẩm tương đối 85% đã đáp ứng bộ tiêu chuẩn B.

Các thử nghiệm liên kết dây điện theo tiêu chuẩn DVS 2811 (đã được công bố năm 2017) đã vượt qua ở điều kiện tiếp nhận ban đầu và sau 3 giờ làm việc ở 120°C. Hiện tượng ăn mòn không xảy ra trong các nghiên cứu mặt cắt vi mô nhờ kính hiển vi điện tử thứ cấp phát xạ trường FESEM (field emission secondary electron microscope).

Các thử nghiệm mạ trong bể mạ vàng (làm bằng vật liệu PVDF) cho các kết quả tốt ngay cả với 10 MTO, nhờ đó tạo ra sự lão hóa bằng cách mạ liên tục các đệm đồng trên các vật liệu FR4.

Ví dụ 2: các thử nghiệm tuổi thọ giả định của dung dịch mạ vàng không điện

Các dung dịch mạ vàng không điện chứa các thành phần như được đưa ra trong bảng ở dưới được chuẩn bị bằng cách hòa tan các thành phần trong nước (theo trình tự của ví dụ trên khi có thể). Độ pH của các dung dịch mạ được thiết lập ở mức 7,0 bằng axit sulfuric và natri hydroxit. Trong lần chạy thử nhất, các dung dịch mạ vàng không điện được sử dụng để mạ vàng trên các tấm thử nghiệm. Các kết quả được tóm tắt trong bảng dưới đây.

Trong lần chạy thử hai, các dung dịch mạ vàng không điện được thêm vào các tạp chất gồm 5mg/L Cu (được cung cấp dưới dạng đồng(II) sulfat pentahydrat) và 1,5g/L Ni (được cung cấp dưới dạng niken(II) sulfat hexahydrat). Các nồng độ tạp chất này là thường xuyên thấy có trong các dung dịch mạ vàng không điện sau 10 MTO khi mạ trên các tấm thử nghiệm như các tấm đã được mô

tả trong Ví dụ 1 (có bề mặt NiP trên các dây đồng). Các dung dịch mạ vàng không điện được sử dụng lại để mạ trên các tấm thử nghiệm.

Các thử nghiệm mạ được thực hiện như được mô tả trong ví dụ 1.

Bảng 2: Tập hợp các kết quả mạ

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
	sáng chế	sáng chế	so sánh	so sánh	so sánh	sáng chế	so sánh	so sánh	so sánh	sáng chế
Thành phần	[mmol/L]									
ion vàng	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ion sulfit	50	20	50	50	50	50	50	50	50	50
ion iodua	7,5	7,5	-	-	-	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
ion clorua	-	-	-	7,5	-	-	-	-	-	-
glyxin	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-
axit tartaric	200	200	200	200	200	-	200	200	200	200
EDTMP	40	40	40	40	40	40	-	-	-	40
HEDP ¹⁾	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-
ATMP	-	-	-	-	-	-	-	-	40	-
thiosulfat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
	lần chạy thử nhất: các kết quả thử nghiệm mạ không có Cu/Ni									
Au [nm]	48	53	16	16	16	50	46	47	48	22
COV [%]	3	7	7	6	4	4	3	3	3	14
	lần chạy thử hai: các kết quả thử nghiệm mạ có tạp chất Cu/Ni ²⁾									
Au [nm]	43	46	15	16	14	44	0 ³⁾	0	3	18
COV [%]	3	5	5	7	7	3	-	-	-	14

¹⁾ axit 1-hydroxyetan 1,1-diphosphonic (axit etidronic), ²⁾ tương ứng với dung dịch mạ 10 MTO, ³⁾ hoàn toàn ra khỏi bề mạ

Các ví dụ so sánh III tới V thể hiện các tốc độ mạ không thể chấp nhận được trong ngành công nghiệp điện tử. Các ví dụ so sánh VII và VIII có được các

tốc độ mạ siêu nhanh ban đầu, nhưng sau khi có mặt các tạp chất như như các ion Cu và ion Ni, tốc độ mạ của chúng sụt giảm hoàn toàn.

Các ví dụ theo sáng chế I, II và VI cho phép có được các tốc độ mạ đủ cao trước khi và sau khi có mặt các tạp chất. Các lớp mạ vàng này có màu vàng chanh và bám dính tốt vào nền. Ví dụ theo sáng chế X có chứa thêm thiosulfat có tốc độ mạ thấp đáng kể cả trước khi lẫn sau khi có mặt các tạp chất.

Các phương án khác của sáng chế sẽ dễ dàng biết được đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này từ phần mô tả của sáng chế hoặc từ việc thực hiện sáng chế này. Điều được dự liệu là phần mô tả và các ví dụ được đưa ra chỉ nhằm mục đích ví dụ, với phạm vi thực sự của sáng chế chỉ được xác định bởi yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Yêu cầu bảo hộ

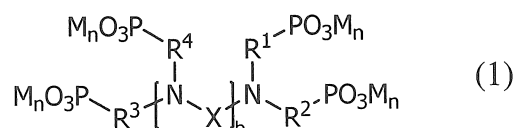
1. Dung dịch mạ vàng không điện chứa:

a) ion vàng;

b) ion sulfit;

c) ion iốtua; và

d) ít nhất một hợp chất phosphonat có công thức (1):



trong đó:

mỗi X là nhóm alkandiyl;

R^1 , R^2 , R^3 và mỗi R^4 độc lập là nhóm alkandiyl;

M độc lập là hydro, nguyên tử kim loại hoặc gốc tạo cation;

mỗi n là một số hữu tỉ và được chọn tùy theo hóa trị của M tương ứng; và

b là một số nguyên bằng 1 tới 10.

2. Dung dịch mạ vàng không điện theo điểm 1, trong đó trị số độ pH của dung dịch mạ vàng không điện này nằm trong khoảng từ 5,5 đến 8,5, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 6,0 đến 8,0 và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 6,5 đến 7,5.

3. Dung dịch mạ vàng không điện theo điểm 1 hoặc 2, trong đó nồng độ ion sulfit nằm trong khoảng từ 10 đến 150 mmol/L, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15 đến 100 mmol/L và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 20 đến 80 mmol/L.

4. Dung dịch mạ vàng không điện theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hàm lượng của chất chứa ion sulfit ít nhất là cao như hàm lượng của chất chứa ion vàng, tốt hơn là tỷ lệ mol giữa ion vàng và ion sulfit nằm trong khoảng từ 1/2 đến 1/30, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1/3 đến 1/20 và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 1/4 đến 1/16.

5. Dung dịch mạ vàng không điện theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nồng độ ion iodua nằm trong khoảng từ 4 đến 100 mmol/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 6 đến 50 mmol/L, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 7 đến 25mmol/L.

6. Dung dịch mạ vàng không điện theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tốt hơn nếu R^1 , R^2 , R^3 và mỗi R^4 độc lập là các nhóm C1-C6-alkandyl; tốt hơn nữa nếu R^1 , R^2 , R^3 và mỗi R^4 là nhóm C1-C3-alkandyl; còn tốt hơn nữa nếu R^1 , R^2 , R^3 và mỗi R^4 là nhóm 1,1-metandyl hoặc nhóm 1,2-etandyl; tốt nhất nếu R^1 , R^2 , R^3 và mỗi R^4 là nhóm 1,1-metandyl.

7. Dung dịch mạ vàng không điện theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tốt hơn là b bằng 1 tới 6; tốt hơn nữa là bằng 1 tới 3; và còn tốt hơn nữa là bằng 1 tới 2; tốt nhất nếu b bằng 1.

8. Dung dịch mạ vàng không điện theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dung dịch mạ vàng không điện này chứa ít nhất một axit hydroxycarboxylic.

9. Dung dịch mạ vàng không điện theo điểm 8, trong đó ít nhất một axit hydroxycarboxylic là axit béo.

10. Dung dịch mạ vàng không điện theo điểm 8 hoặc 9, trong đó ít nhất một axit hydroxycarboxylic là axit C1-C12-hydroxycarboxylic; tốt hơn nữa là axit C1-C6-hydroxycarboxylic; còn tốt hơn nữa là axit C2-C4-hydroxycarboxylic.

11. Dung dịch mạ vàng không điện theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dung dịch mạ vàng không điện này không chứa ion thiosulfat.

12. Dung dịch mạ vàng không điện theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dung dịch mạ vàng không điện này không chứa ion xyanua.

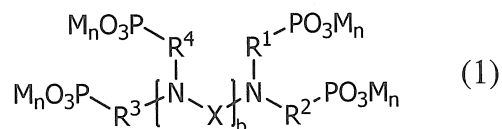
13. Phương pháp lắng phủ lớp vàng trên bề mặt nền bao gồm lần lượt các bước:

- (i) chuẩn bị nền cùng với bề mặt;
 - (ii) cho ít nhất một phần bề mặt của nền tiếp xúc với dung dịch mạ vàng không điện theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 12;
- và nhờ đó làm lắng phủ lớp vàng lên trên ít nhất một phần bề mặt của nền này.

14. Gói sản phẩm tiền chế nhiều thành phần thích hợp để tạo ra dung dịch mạ vàng không điện theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 12 bao gồm:

I) dung dịch nước chứa:

- ion sulfit;
- ion iotua;
- ít nhất một hợp chất phosphonat có công thức (1)



trong đó:

mỗi X độc lập là nhóm alkandiyl;

R^1 , R^2 , R^3 và mỗi R^4 độc lập là nhóm alkandiyl;

M độc lập là hydro, nguyên tử kim loại hoặc gốc tạo cation;

mỗi n là một số hữu tỉ và được chọn tùy theo hóa trị của M tương ứng; và

b là một số nguyên bằng 1 tới 10;

- tùy ý, ít nhất một axit hydroxycarboxylic;
- tùy ý, polyalkylen glycol; và

II) dung dịch nước chứa ion vàng.