



(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)



1-0040230

(51)^{2020.01} C22C 19/03; H01L 21/288; H01L 23/00; (13) B
C23C 18/50

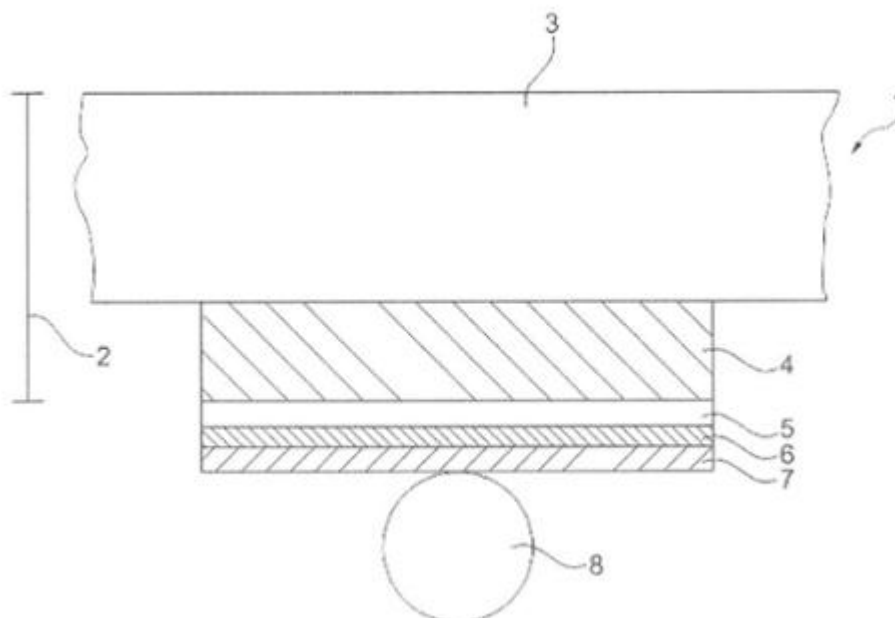
(21) 1-2021-03275 (22) 05/11/2019
(86) PCT/EP2019/080239 05/11/2019 (87) WO2020/094642 14/05/2020
(30) 18204563.3 06/11/2018 EP
(45) 25/06/2024 435 (43) 25/08/2021 401
(73) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)
Erasmusstraße 20, 10553 Berlin, Germany
(72) BERA, Holger (DE); SCHWARZ, Christian (DE); SCHULZE, Andreas (DE).
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) DUNG DỊCH MẠ NIKEN KHÔNG DÙNG ĐIỆN, PHƯƠNG PHÁP MẠ KHÔNG DÙNG ĐIỆN, LỚP HỢP KIM NIKEN VÀ SẢN PHẨM CÓ LỚP HỢP KIM NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến dung dịch mạ niken không dùng điện, bao gồm:

- nguồn ion niken,
- nguồn ion molypden,
- nguồn ion vonfram,
- nguồn ion hypophosphit
- ít nhất một chất tạo phức,
- ít nhất một hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh với nồng độ nằm trong khoảng 0,38 - 38,00 $\mu\text{mol/L}$, và
- ít nhất một axit amin với nồng độ nằm trong khoảng 0,67 - 40,13mmol/L.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp mạ không dùng điện để tạo lớp hợp kim niken trên nền này, lớp hợp kim niken và sản phẩm có lớp hợp kim niken.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến dung dịch mạ niken không dùng điện, phương pháp mạ không dùng điện để tạo lớp hợp kim niken trên nền, lớp hợp kim niken thu được từ dung dịch mạ và sản phẩm có lớp này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các sản phẩm điện tử, như các lát hoặc các chip bán dẫn, thường bao gồm lớp được gọi là lớp phân bố lại đồng (Cu-RDL). Lớp phân bố lại (RDL) là lớp kim loại bổ sung làm cho các miếng đệm đầu vào hoặc đầu ra của mạch tích hợp sẵn có ở các vị trí khác. Điều này cho phép kết nối điện của hệ mạch chip hoặc lát với hệ mạch bên ngoài. Cách bố trí điển hình đối với các kết nối điện là các kết nối có thể liên kết (có thể hàn được), ví dụ được gọi là các mảng lưới bóng và các miếng đệm có dạng hình học khác nhau. Để tạo ra bề mặt có thể liên kết (có thể hàn được) trên Cu-RDL, lớp niken được mạ lên nó. Lớp này được tạo ra để làm vỏ hộp (nhằm tránh quá trình oxy hóa đồng và để gia cường cơ học) và để tạo ra khu vực khuếch tán giữa Cu-RDL và các lớp kim loại có thể liên kết (có thể hàn được) được lắng phủ trên đó. Các lớp kim loại tiếp theo như paladi và tùy ý các lớp vàng được mạ lên lớp niken để có được bề mặt có thể liên kết (có thể hàn được), do đó tạo ra một chồng các lớp, còn được gọi là chồng liên kết. Kết nối hàn được tạo ra thông qua lớp paladi hoặc lớp vàng với các cấu trúc khác. Việc tạo kết nối hàn của của sản phẩm điện tử với nền, như bảng mạch in hoặc vật mang mạch khác, liên quan đến lượng nhiệt cấp cho chồng này khi nó được làm nóng đến nhiệt độ cao hơn.

Việc ủ lớp niken được thực hiện để kiểm tra xem liệu lớp này có thể chịu được ứng suất nhiệt mà được tác động trong quá trình hàn hay không. Sau khi ủ, lớp niken được lắng

phủ trên Cu RDL hoặc chồng liên kết và lớp kim loại nằm nôm dưới thường bị phân lớp và ngoài ra còn có các vết đứt gãy trong các lớp. Điều này làm cho điện trở cao hơn hoặc độ dẫn điện giảm hoặc thậm chí không dẫn điện.

Các lớp niken có các thành phần khác nhau là đã biết qua tình trạng kỹ thuật của sáng chế, cũng trong các ứng dụng khác. Các quy trình mạ niken-palađi-vàng không dùng điện để liên kết dây và hàn lát cực nhỏ là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này và được mô tả, ví dụ, trong đơn yêu cầu cấp patent châu Âu EP 0 701 281 A2. Quy trình tương tự được mô tả trong patent Mỹ số 6,445,069 và đơn yêu cầu cấp patent châu Âu EP 1 126 519 A2.

Trong EP 2 177 646 A1, trước tiên lớp Cu hoặc Al được phủ trên bề mặt của lát, sau đó là mạ Ni-P và Pd (và tùy ý Au). Điều này có thể được thực hiện trên các khu vực riêng lẻ của bề mặt của lát ("các miếng đệm").

WO 2009092706 A2 đề cập đến dung dịch để lắng phủ các lớp chắn trên các bề mặt kim loại, mà bao gồm hợp chất của các nguyên tố niken và molypden, ít nhất một chất khử thứ nhất được chọn trong số aminobor mạch vòng bậc hai và bậc ba và ít nhất một chất tạo phức, trong đó dung dịch này có độ pH nằm trong khoảng từ 8,5 đến 12.

WO 2006102180 A2 bộc lộ lớp hợp kim niken. Ví dụ, hợp kim trên cơ sở niken có thể là hợp kim hai thành phần hoặc hợp kim ba thành phần, như niken borua (NiB), niken phosphit (NiP), niken vonfram phosphit (NiWP), niken vonfram borua (NiWB), niken molypden phosphit (NiMoP), niken molypden borua (NiMoB), niken reni phosphit (NiReP), niken reni borua (NiReB).

Mục đích của sáng chế

Mục đích của sáng chế là tạo ra lớp lắng phủ niken với ứng suất giảm, cụ thể là ứng suất kéo đã được giảm, và độ bền chống gãy tăng sau khi ủ, để ngăn ngừa sự phân lớp khỏi

lớp kim loại nằm nôm dưới, cụ thể đồng hoặc nhôm, và sự hình thành vết nứt của lớp niken.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất dung dịch mạ niken không dùng điện, phương pháp mạ không dùng điện, lớp hợp kim niken, sản phẩm và sử dụng dung dịch mạ như được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ độc lập. Các phương án tiếp theo là như được bộc lộ trong yêu cầu bảo hộ phụ thuộc và trong bản mô tả này.

Dung dịch mạ niken không dùng điện theo sáng chế bao gồm:

- nguồn ion niken,
- nguồn ion molypden,
- nguồn ion vonfram,
- nguồn ion hypophosphit
- chất tạo phức,
- ít nhất một hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh với nồng độ nằm trong khoảng 0,38 – 38,00 $\mu\text{mol/L}$,
- ít nhất một axit amin, tốt hơn là với nồng độ nằm trong khoảng 0,67 – 40,13mmol/L.

Theo sáng chế, phương pháp mạ không dùng điện lớp hợp kim niken trên nền, cụ thể là lát, bao gồm bước cho nền này tiếp xúc với dung dịch mạ niken không dùng điện theo sáng chế. Cụ thể, nền này là chip bán dẫn hoặc lát bán dẫn.

Lớp hợp kim niken theo sáng chế bao gồm:

- niken với lượng nằm trong khoảng từ 67,5 đến 98,4 % khối lượng (khối lượng phần trăm), tốt hơn là 81,5 đến 98,4 % khối lượng, tốt hơn nữa là 88 đến 92 % khối lượng,

- molypđen với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 10 % khối lượng, tốt hơn là 4 đến 8,5 % khối lượng,
- vonfram với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 4 % khối lượng, tốt hơn là 0,5 đến 2 % khối lượng,
- phospho với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4,5 % khối lượng, tốt hơn là 1,5 – 3 % khối lượng, và tốt hơn là không chứa các thành phần hợp kim khác.

Theo phương án được ưu tiên, lớp hợp kim niken bao gồm:

- niken với lượng nằm trong khoảng từ 81,5 đến 98,4 % khối lượng, tốt hơn là 88 đến 92 % khối lượng,
- molypđen với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 10 % khối lượng, tốt hơn là 4 đến 8,5 % khối lượng,
- vonfram với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 4 % khối lượng, tốt hơn là 0,5 đến 2 % khối lượng,
- phospho với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 4,5 % khối lượng, tốt hơn là 1,5 đến 3 % khối lượng, và
- không chứa các thành phần hợp kim khác.

Trong bản mô tả này, “không chứa” có nghĩa là lượng các thành phần khác, ví dụ lưu huỳnh và chì (Pb) có thể được đồng lắng phủ từ dung dịch mạ niken với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 1 % khối lượng, tốt hơn là 0 đến 0,5 % khối lượng, tốt hơn nữa là 0. Theo sáng chế, các thành phần khác này sẽ không làm thay đổi các đặc tính của lớp theo sáng chế.

Số lượng của tất cả các thành phần trong lớp niken nêu trên bổ sung đến 100 % khối lượng (% wt) hay nói cách khác là tổng của tất cả các thành phần không vượt quá tổng 100 % khối lượng, cả trong trường hợp có thêm các thành phần khác. Nếu có thêm các thành phần khác, ví dụ lượng nhỏ các thành phần hợp kim khác, thì tỷ lệ giữa khoảng %

khối lượng của niken, molypden, vonfram và phospho với nhau sẽ không thay đổi và đã được giảm như nhau.

Lớp hợp kim niken theo sáng chế có thể có được hoặc thu được từ dung dịch mạ niken không dùng điện theo sáng chế, khi dung dịch này được sử dụng để mạ lớp này, hoặc bằng phương pháp theo sáng chế. Tốt hơn là, lớp hợp kim niken theo sáng chế là lớp hợp kim niken tinh thể.

Cụ thể, sản phẩm theo sáng chế là sản phẩm điện tử, cụ thể là chip bán dẫn hoặc lát bán dẫn. Sản phẩm có lớp hợp kim niken theo sáng chế. Sản phẩm này có thể có được hoặc thu được bằng phương pháp theo sáng chế. Sản phẩm này có thể bao gồm một chồng các lớp, có thứ tự: lớp đồng hoặc lớp nhôm, tiếp theo là lớp hợp kim niken và lớp paladi và/hoặc vàng, trong đó tốt hơn là lớp paladi là lớp ngoài cùng.

Chip bán dẫn là một mảnh nhỏ làm bằng chất bán dẫn, thông thường là silic, tinh thể mà có nhiều mạch điện tử. Lát bán dẫn bao gồm nhiều chip bán dẫn. Nó được tạo ra dưới dạng lát cắt từ thỏi tinh thể bán dẫn mà bao gồm các mạch của chip mà nó mang.

Dung dịch mạ niken không dùng điện theo sáng chế cho phép lắng phủ lớp lắng phủ niken bốn thành phần (NiMoWP). Lớp lắng phủ niken bốn thành phần này cho thấy ứng suất giảm, cụ thể là ứng suất kéo giảm, và độ bền chống gãy cải thiện, cụ thể là sau khi ủ, ví dụ ở nhiệt độ nằm trong khoảng 350-400°C.

Cụ thể, sáng chế có thể được sử dụng để sản xuất sản phẩm điện tử có Cu RDL (lớp phân bố lại) trong đó lớp lắng phủ niken được mạ lên Cu-RDL.

Cụ thể hơn, sáng chế có thể được sử dụng để sản xuất sản phẩm điện tử có chồng các lớp phủ kim loại có thể liên kết, trong đó chồng này được phủ trên lớp đồng hoặc nhôm. Thông thường, các chồng này có thể có các lớp kim loại Ni/Pd sau (được tạo ra bởi quy trình ENEP), Ni/Pd/Au (được tạo ra bởi quy trình ENEPIG) hoặc Ni/Au (được tạo ra bởi

quy trình ENIG) trên lớp đồng hoặc nhôm, trong đó Ni được coi là lớp hợp kim Ni theo lớp NiMoWP. Thông thường, chồng này được tạo ra trên Cu-RDL mà là một phần của sản phẩm điện tử như được mô tả trong phần mô tả trên đây.

Cụ thể, dung dịch mạ niken theo sáng chế có thể được sử dụng để tạo ra lớp ngăn giữa hai lớp kim loại, cụ thể là giữa lớp đồng hoặc lớp nhôm và lớp paladi hoặc lớp vàng.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dung dịch mạ niken không dùng điện theo sáng chế còn được gọi là dung dịch mạ niken không dùng điện, hoặc dung dịch niken không điện. Thuật ngữ “dung dịch” không loại trừ một hoặc nhiều thành phần có thể có mặt một phần ở trạng thái không hoà tan.

Lớp hợp kim niken này còn được gọi là lớp niken bốn thành phần hoặc lớp lắng phủ niken bốn thành phần, lớp bốn thành phần này bao gồm niken, molypden, vonfram và phospho.

Trong bản mô tả này, nếu sâu từ lớp là tên kim loại, như “lớp Pd” hoặc “lớp Au”, thuật ngữ này cũng bao gồm các hợp kim có thành phần chính là kim loại tương ứng, nếu không có quy định cụ thể. Thành phần chính có nghĩa là thành phần chiếm ít nhất 50% khối lượng.

Nếu thuật ngữ "bao gồm" được sử dụng trong bản mô tả và yêu cầu bảo hộ, thì không loại trừ các yếu tố khác. Vì mục đích sáng chế, thuật ngữ "bao gồm" được coi là phương án được ưu tiên của thuật ngữ "gồm". Sau đây, nếu một nhóm được xác định là bao gồm ít nhất một số phương án hoặc dấu hiệu nhất định, thì điều này cũng được hiểu là đề cập đến nhóm mà tốt hơn là chỉ bao gồm các phương án hoặc dấu hiệu này.

Trường hợp mạo từ không xác định hoặc xác định được sử dụng khi đề cập đến danh từ số ít, thì nó bao gồm cả danh từ ở dạng số nhiều, trừ khi được quy định cụ thể. Trong bản mô tả này, các thuật ngữ "khoảng" hoặc "khoảng chừng" biểu thị một khoảng độ chính xác mà người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu để vẫn đảm bảo hiệu quả kỹ thuật của dấu hiệu được đề cập. Thuật ngữ này thường chỉ độ lệch so với giá trị số được chỉ ra là $\pm 10\%$ và tốt nhất là $\pm 5\%$.

Thuật ngữ “ít nhất một” bao gồm trường hợp đặc biệt của “chính xác là một” hoặc “một”.

Các khoảng nồng độ được đưa ra trong bản mô tả này được dùng để chỉ tổng lượng của tất cả các hợp chất được đề cập. Nói cách khác nếu ví dụ hai hợp chất chứa lưu huỳnh hữu cơ được sử dụng, thì tổng nồng độ của tất cả các hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh đơn lẻ với nhau sẽ không nằm ngoài khoảng nồng độ đã cho.

Trong bản mô tả cho tiết sau, các khía cạnh và các phương án cụ thể của sáng chế được thể hiện.

Dung dịch mạ

Dung dịch mạ theo sáng chế có thể được sử dụng để lắng phủ lớp hợp kim niken theo sáng chế lên nền, cụ thể là lên lát bán dẫn hoặc chip bán dẫn. Sản phẩm cụ thể theo sáng chế được mô tả dưới đây. Dung dịch mạ theo sáng chế có thể được sử dụng để tạo ra sản phẩm bất kỳ trong số các sản phẩm này. Cụ thể, dung dịch theo sáng chế có thể được sử dụng để tạo ra lớp ngăn (khu vực khuếch tán) giữa hai lớp kim loại, ví dụ giữa lớp đồng hoặc lớp nhôm và lớp kim loại khác, để ngăn ngừa sự di chuyển của đồng vào kim loại khác. Ví dụ, kim loại khác là paladi hoặc vàng.

Nguồn ion niken

Theo một phương án, nồng độ của ion niken nằm trong khoảng 0,067 – 0,133 mol/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 0,084 – 0,116 mol/L.

Theo phương án tiếp theo, nồng độ của ion niken nằm trong khoảng 4,0 – 8,0 g/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 5,0 – 7,0 g/L.

Nguồn ion niken có thể là một hoặc nhiều hợp chất hoá học mà bao gồm niken và which phân phối ion niken, sao cho niken có thể được kết hợp vào lớp NiMoWP cần được tạo ra. Theo phương án cụ thể, nguồn ion niken là $\text{NiSO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$.

Khi nguồn ion niken là $\text{NiSO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, thì nồng độ của $\text{NiSO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ có thể nằm trong khoảng 17,53 – 35,05 g/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 21,91 – 30,69 g/L.

Nguồn ion molypđen

Theo một phương án, nồng độ của ion molypđen nằm trong khoảng 1,05 – 4,18mmol/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 1,58 – 3,66mmol/L.

Theo phương án tiếp theo, nồng độ của ion molypđen nằm trong khoảng từ 0,1 – 0,4 g/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 0,15 – 0,35 g/L.

Nguồn ion molypđen có thể là một hoặc nhiều hợp chất hoá học mà bao gồm molypđen và phân phối molypđen chứa các ion sao cho molypđen có thể được kết hợp vào lớp NiMoWP cần được tạo ra. Tốt hơn là, nguồn ion molypđen là natrimolybđat dihydrat.

Khi nguồn ion molypđen là natrimolybđat dihydrat, nồng độ của natrimolybđat dihydrat có thể nằm trong khoảng 0,25 – 1,00 g/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 0,38 – 0,88 g/L.

Nguồn ion vonfram

Theo một phương án, nồng độ của ion vonfram nằm trong khoảng 12,1 – 109,2mmol/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 24,2 – 97,1mmol/L

Theo phương án tiếp theo, nồng độ của ion vonfram nằm trong khoảng 2,23 – 20,07 g/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 4,46 – 17,84 g/L.

Nguồn ion vonfram có thể là một hoặc nhiều hợp chất hoá học mà bao gồm vonfram và phân phối vonfram chứa các ion sao cho vonfram có thể được kết hợp vào lớp NiMoWP cần được tạo ra. Ví dụ, nguồn ion vonfram là natri vonframat đihydrat.

Khi nguồn ion vonfram là natri vonframat đihydrat nồng độ của natri vonframat đihydrat có thể nằm trong khoảng 4,0 – 36,0 g/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 8,0 – 32,0 g/L.

Nguồn ion hypophosphit

Hypophosphit được sử dụng làm chất khử, để khử niken, molybden và vonfram.

Tốt hơn là, dung dịch theo sáng chế không bao gồm hoặc chứa chất khử bất kỳ nào khác ngoài hypophosphit. Tốt hơn là, dung dịch theo sáng chế không chứa chất khử bất kỳ chứa bo, cụ thể là không chứa đimetylamin boran (DMAB).

Theo một phương án, nồng độ của ion hypophosphit nằm trong khoảng 0,09 – 0,27 mol/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 0,11 – 0,23 mol/L.

Theo phương án tiếp theo, nồng độ của ion hypophosphit nằm trong khoảng 5,85 – 17,55 g/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 7,15 – 14,95 g/L.

Nguồn ion hypophosphit có thể là một hoặc nhiều hợp chất hoá học mà chứa hypo-phosphit và phân phối phospho để được kết hợp vào lớp NiMoWP cần được tạo ra.

Nguồn ion hypophosphit có thể là axit hypophosphorơ hoặc dung dịch muối hòa tan của chúng như natri hypophosphit, kali hypophosphit và amoni hypophosphit. Ví dụ, nguồn ion hypophosphit là natri hypophosphit.

Khi nguồn ion hypophosphit igiây natri hypophosphit, nồng độ của natri hypophosphit có thể nằm trong khoảng 10,0 – 30,0 g/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 12,7 – 26,3 g/L.

Chất tạo phức

Các nồng độ sau liên quan đến tổng lượng của tất cả các chất tạo phức, nếu nhiều hơn một chất tạo phức được sử dụng.

Theo một phương án, chất tạo phức có nồng độ của nằm trong khoảng 0,095 – 0,178 mol/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 0,109 - 0,164 mol/L.

Chất tạo phức có thể là axit carboxylic. Axit carboxylic hữu ích bao gồm axit mono-, di-, tri- và tetra-carboxylic. Axit carboxylic có thể được thể bằng các gốc thế khác nhau như hydroxy hoặc các nhóm amin và các axit có thể được đưa vào dung dịch mạ dưới dạng các muối natri, kali hoặc amoni của chúng.

Ví dụ về axit carboxylic mà hữu ích làm chất tạo phức trong dung dịch theo sáng chế bao gồm: axit monocarboxylic như axetic axit, axit hydroxyaxetic (axit glycolic), axit aminoaxetic (glyxin), axit 2-amino propanoic, (alanin); axit 2-hydroxy propanoic (axit lactic); điaxit carboxylic như axit succinic, axit amin succinic (axit aspartic), axit hydroxy succinic (axit malic), axit propandioic (axit malonic), axit tartaric; axit tricarboxylic như axit 2-hydroxy-1,2,3 propan tricarboxylic (axit xitric); và axit tetracarboxylic như axit

etylen điamin tetra axetic (EDTA). Theo một phương án, hỗn hợp của 2 hoặc nhiều chất tạo phức/chelat hoá nêu trên được sử dụng trong dung dịch theo sáng chế.

Vụ thể, chất tạo phức có thể được chọn từ nhóm bao gồm axit xitric, axit isoxitric, EDTA, EDTMP, HDEP và Pyrophosphat.

Chất tạo phức có thể là chất tạo phức thích hợp đối với độ pH kiềm.

Theo phương án cụ thể, chất tạo phức là axit xitric.

Khi chất tạo phức là axit xitric, nồng độ của axit xitric có thể nằm trong khoảng 18,4 – 34,4 g/L (hoặc 20,1 – 37,6 g/L trong trường hợp axit xitric monohydrat), tốt hơn là nằm trong khoảng 21,1 – 31,5 g/L (hoặc 23,1 – 34,6 g/L trong trường hợp axit xitric monohydrat).

Hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh

Hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh, tốt hơn là hợp chất chứa lưu huỳnh có hoá trị hai, được sử dụng làm chất làm ổn định đối với dung dịch mạ. Chất làm ổn định làm ảnh hưởng đến việc không mạ hoặc ít mạ xảy ra ở các vùng của nền nơi không muốn mạ, ví dụ đến sự thụ động của nền bán dẫn nơi không có một vùng hở nào được tạo ra. Ngoài ra, có thể làm tăng độ ổn định của dung dịch mạ để khu vực không cho dung dịch này không bị tự tổ hợp.

Các nồng độ sau liên quan đến tổng lượng của tất cả hợp chất chứa lưu huỳnh, nếu nhiều hơn một hợp chất chứa lưu huỳnh được sử dụng.

Theo một phương án, hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh được chọn từ nhóm bao gồm axit N,N-đimetyl-đithiocarbamyl propyl sulfonic, axit 3-mercaptopropan sulfonic, axit 3,3-

dithiobis-1-propan sulfonic, axit 3-(2-Benzthiazolylmercapto)propan sulfonic, axit 3-[(Etoxy-thioxometyl)thio]-1-propan sulfonic, 3-S-isothiuronipropan sulfonat, natri diethylthiocarbamat, axit thiodiaxetic, axit dithiodiaxetic, thiodiaxit glycolic, dithiodiaxit glycolic, thiosulfat, thioure, thioxyanat, xystein (nếu axit amin này trong dung dịch mà không phải là xystein) hoặc xystin.

Nồng độ của hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh nằm trong khoảng 0,38 – 38,00 $\mu\text{mol/L}$, tốt hơn là nằm trong khoảng 1,9 – 19,0 $\mu\text{mol/L}$. Các thử nghiệm đã cho thấy rằng các khoảng đã cho nằm trong phạm vi của sáng chế là làm việc tốt nhất. Hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh có nồng độ cao hơn và cao hơn nhiều thì hoạt động không tốt và dẫn đến các kết quả không mong muốn.

Theo phương án tiếp theo, hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh bao gồm ít nhất một lưu huỳnh nguyên tử có một hoặc nhiều đôi điện tử tự do, như trong nhóm sulfua. Theo phương án cụ thể hơn, nồng độ của các nguyên tử lưu huỳnh có một hoặc nhiều đôi điện tử tự do nằm trong khoảng 0,38 – 38,00 $\mu\text{mol/L}$, tốt hơn là nằm trong khoảng 1,9 – 19,0 $\mu\text{mol/L}$.

Theo phương án cụ thể hơn nữa, hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh là axit N,N-đimetyl-dithiocarbamyl propyl sulfonic và nồng độ nằm trong khoảng 0,1 – 10,0 mg/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 0,5 – 5,0 mg/L.

Axit amin

Các nồng độ sau liên quan đến tổng lượng của tất cả các axit amin, nếu nhiều hơn một axit amin được sử dụng.

Axit amin được sử dụng làm chất phụ gia làm giảm ứng suất. Điều này có nghĩa là ứng suất kéo trong lớp mạ được giảm.

Theo một phương án, axit amin là axit amin không chứa lưu huỳnh. Tốt hơn là axit amin được chọn từ nhóm bao gồm glyxin và axit amin có mạch bên là hydrat cacbon không được thế.

Theo một phương án cụ thể, axit amin được chọn từ nhóm bao gồm glyxin, alanin, valin, loxin hoặc isoloxin.

Theo một phương án, nồng độ của axit amin nằm trong khoảng 0,67 – 40,13mmol/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 5,36 – 26,75mmol/L.

Theo phương án cụ thể hơn, axit amin là glyxin và có nồng độ nằm trong khoảng 0,05 – 3,00 g/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 0,4 – 2,0 g/L.

Tỷ lệ giữa axit amin và hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh

Các tỷ lệ sau liên quan đến tổng của tất cả hợp chất chứa lưu huỳnh và tổng tất cả các axit amin, nếu nhiều hơn một trong số chúng được sử dụng.

Theo một phương án, tỷ lệ mol giữa axit amin và hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh, tốt hơn là tỷ lệ giữa axit amin và các nguyên tử lưu huỳnh có một hoặc nhiều đôi điện tử tự do, nằm trong khoảng 282 : 1 – 14,079 : 1, tốt hơn nữa là trong tỷ lệ được ưu tiên này, nồng độ của ít nhất một hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh nằm trong khoảng 1,9 – 19,00 μ mol/L và nồng độ của ít nhất một axit amin nằm trong khoảng từ 5,36 – 26,75mmol/L.

Theo phương án cụ thể, axit amin là glyxin và hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh là axit N,N-đimetyl-đithiocarbamyl propyl sulfonic và tỷ lệ mol giữa glyxin và N,N-đimetyl-đithiocarbamyl propyl sulfonic axit nằm trong khoảng 2.000 : 1 – 5.000 : 1.

Thành phần tùy ý của dung dịch

Để làm thành phần tiếp theo, dung dịch này có thể chứa axit, như axit sulphuric.

Để làm thành phần tiếp theo, dung dịch này có thể chứa bazơ, như natri hydroxit.

Dung dịch này có thể chứa một hoặc nhiều chất làm ổn định, ví dụ nguồn ion Pb, ion Sn, ion Sb, ion Zn, ion Cd và/hoặc các ion Bi. Các chất làm ổn định này ngăn ngừa quá trình tự phân hủy tự phát của dung dịch mạ niken không dùng điện tự xúc tác.

Nguồn ion Pb, ion Sn, ion Sb, ion Zn, ion Cd và/hoặc ion Bi có thể là một hoặc nhiều hợp chất hoá học mà bao gồm một hoặc nhiều trong số các ion này, và phân phối ion Pb, ion Sn, ion Sb, ion Zn, ion Cd và/hoặc ion Bi. Các ion này có thể được đưa vào một cách thuận lợi ở dạng các muối tan và tương thích như axetat, v.v...

Theo một phương án, nồng độ của Ion Pb, ion Sn, ion Sb và/hoặc ion Bi nằm trong khoảng 0,49 – 49,0 $\mu\text{mol/L}$, tốt hơn là nằm trong khoảng 2,45 – 24,50 $\mu\text{mol/L}$. Nồng độ này liên quan đến tổng của tất cả các ion Pb, ion Sn, ion Sb và/hoặc ion Bi.

Theo phương án tiếp theo, nồng độ của Ion Pb ion Sn, ion Sb và/hoặc ion Bi nằm trong khoảng 0,1 – 10,0 mg/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 0,5 – 5,0 mg/L. Nồng độ này liên quan đến tổng của tất cả các ion Pb, ion Sn, ion Sb và/hoặc ion Bi.

Theo phương án cụ thể, nguồn của các ion chì là chì nitrat và nồng độ của chì nitrat nằm trong khoảng 0,16 – 16,00 mg/L, tốt hơn là nằm trong khoảng 0,8 – 8,00 mg/L.

Các chất khác có thể được bao gồm trong dung dịch mạ niken như các chất đệm, chất thấm ướt, chất xúc tiến, chất ức chế, chất làm sáng, v.v.. Các chất này là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Các tính chất khác của dung dịch

Độ pH của dung dịch có thể nằm trong khoảng 7 – 11, tốt hơn là nằm trong khoảng 8 – 10.

Phương pháp theo sáng chế

Trong phương pháp theo sáng chế, dung dịch bất kỳ theo sáng chế được mô tả trong bản mô tả này đều có thể được sử dụng.

Cụ thể là, nền là chip bán dẫn hoặc lát bán dẫn. Nền này được chuyển thành sản phẩm theo sáng chế bằng cách mạ lớp hợp kim niken trên nền này. Do đó, nền và sản phẩm theo sáng chế được phân biệt bởi lớp hợp kim niken theo sáng chế. Lát hoặc chip có thể là nền trong phương pháp này và cũng là sản phẩm theo sáng chế, trong đó cả hai loại này đều được phân biệt bởi lớp hợp kim niken. Nói cách khác, lát hoặc chip vẫn được gọi là lát hoặc chip, ngay cả khi lớp hợp kim niken theo sáng chế hoặc lớp kim loại tiếp theo bất kỳ được bổ sung.

Phương pháp theo sáng chế có thể được sử dụng để lắng phủ lớp niken trên kim loại khác, tốt hơn là trên đồng hoặc nhôm. Theo phương án cụ thể, nền bao gồm lớp đồng hoặc lớp nhôm, trong đó lớp hợp kim niken được mạ lên lớp đồng hoặc trên lớp nhôm. Lớp đồng hoặc lớp nhôm có thể kéo dài trên toàn bộ bề mặt hoặc một phần bề mặt của nền.

Theo phương án cụ thể, nền này là lát bán dẫn hoặc chip, lát hoặc chip bao gồm lớp đồng hoặc lớp nhôm.

Theo một phương án, phương pháp này còn bao gồm: bước mạ lớp paladi trên lớp hợp kim niken. Lớp paladi có thể được mạ để thu được bề mặt có thể liên kết (có thể hàn được).

Theo phương án tiếp theo, phương pháp này còn bao gồm: bước mạ lớp vàng trên lớp paladi hoặc niken.

Phương pháp có thể liên quan đến cái gọi là "mạ phun kim loại dưới va chạm" (UBM). UBM được phát triển theo nhu cầu gần đây về việc thu nhỏ lát, tính toàn vẹn của tín hiệu điện và độ tin cậy của chồng kim loại.

Nói chung, quy trình UBM có thể được chia thành bốn phần khác nhau:

Phần thứ nhất bao gồm bao gồm việc xử lý sơ bộ và bao gồm việc chuẩn bị bề mặt của lớp đồng hoặc nhôm nêu trên, ví dụ bề mặt của các miếng đệm Al/hợp kim Al và Cu. Để xử lý sơ bộ các ion Al kềm khác nhau có sẵn, ví dụ Xenolyte™ cleaner ACA™, Xenolyte Etch MA™, Xenolyte CFA™ hoặc Xenolyte CF™ (tất cả sẵn có từ Atotech Deutschland GmbH) mà đáp ứng tiêu chuẩn công nghiệp về các hóa chất không chứa xyanua.

Phần thứ hai trong quy trình UBM liên quan đến việc mạ niken không dùng điện.

Tốt hơn là, việc mạ không dùng điện đối với lớp hợp kim niken có thể được thực hiện ở nhiệt độ $T = 40-90^{\circ}\text{C}$, tốt hơn nữa là ở nhiệt độ $75-87^{\circ}\text{C}$. Nhiệt độ này là nhiệt độ của dung dịch theo sáng chế.

Thời gian tiếp xúc của dung dịch theo sáng chế với nền đang được mạ phụ thuộc vào độ dày mong muốn của hợp kim niken. Thông thường, thời gian tiếp xúc có thể nằm trong khoảng từ 1 đến 30 phút.

Trong phương pháp theo sáng chế, để mạ lớp hợp kim niken trên nền, tốt hơn là nền này được ngâm trong dung dịch theo sáng chế.

Trong quá trình lắng phủ hợp kim niken, việc khuấy nhẹ có thể được sử dụng, và việc khuấy này có thể là khuấy nhẹ bằng không khí, khuấy cơ học, tuần hoàn trong bể bằng cách bơm, quay vòng mạ thùng, v.v... Dung dịch theo sáng chế cũng có thể được xử lý định kỳ hoặc liên tục lọc để giảm mức độ nhiễm tạp ở đó. Theo một số phương án, việc bổ sung các thành phần của dung dịch cũng có thể được thực hiện, trên cơ sở định kỳ hoặc liên tục để duy trì nồng độ của các thành phần, và cụ thể, nồng độ của ion niken và ion hypophosphit, cũng như độ pH trong giới hạn mong muốn.

Bước thứ ba của quy trình UBM bao gồm việc mạ từ dung dịch mạ paladi không dùng điện.

Dung dịch mạ paladi không dùng điện được mô tả ví dụ trong US5882736A. Để mạ Pd ở nhiệt độ thấp hơn, bước hoạt hóa lớp hợp kim niken có thể tùy ý được tiến hành trước bước mạ Pd không dùng điện.

Các thông số về dung dịch mạ Pd không dùng điện mạ hữu ích là như sau:

Độ pH: được ưu tiên nằm trong khoảng từ 5 đến 6,5, được ưu tiên hơn nằm trong khoảng từ 5,6 đến 6,0

nhiệt độ dung dịch: được ưu tiên nằm trong khoảng từ 70 đến 90 °C, được ưu tiên hơn nằm trong khoảng từ 82 đến 87 °C

Thời gian ngâm: được ưu tiên nằm trong khoảng từ 3 đến 20 phút, được ưu tiên hơn nằm trong khoảng từ 5 đến 10 phút

Chất làm ổn định bổ sung: được ưu tiên nằm trong khoảng từ 10 đến 500 mg/L, được ưu tiên hơn nằm trong khoảng từ 100 đến 300 mg/L.

Nếu bước hoạt hóa được tiến hành trước bước mạ Pd không dùng điện, thì nhiệt độ dung dịch mạ Pd có thể thấp khoảng 40 °C (và tối đa khoảng 95 °C). Việc hoạt hóa như vậy có thể đạt được, ví dụ bằng chất hoạt hóa Pd sinh ion mà thường là có tính axit, chứa nguồn Pd²⁺ như PdCl₂ hoặc PdSO₄ và lắng phủ lớp hạt Pd nguyên tố trên lớp hợp kim Ni. Các chất hoạt hóa như vậy là đã biết rõ đối với người có hiểu biết trung bình và có bán trên thị trường dưới dạng dung dịch dưới nhãn hiệu Xenolyte Activator ACU1TM (sản phẩm của Atotech Deutschland GmbH). Chất được gọi là chất hoạt hóa axit dạng keo, trong đó các cụm Pd được bao quanh bởi Sn, cũng được biết khá rõ và cũng có thể được sử dụng.

Chất làm ổn định bổ sung trong dung dịch mạ paladi không dùng điện đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này như được mô tả trong EP 0 698 130 có thể được sử dụng để lắng phủ paladi mà không cần quá trình hoạt hóa bổ sung bất kỳ trên lớp hợp kim niken theo sáng chế. Hơn nữa, các chất làm ổn định như vậy cho phép quá trình lắng phủ không dùng điện paladi ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70°C đến 90°C điều này dẫn đến việc ứng suất bên trong của lớp paladi đã được lắng phủ bị giảm. Các dung dịch mạ paladi không dùng điện đã biết cho thấy tuổi thọ ngắn nếu dung dịch mạ có nhiệt độ cao đến mức không thể chấp nhận được trong các ứng dụng công nghiệp. Các chất làm ổn định bổ sung được chọn từ nhóm bao gồm sulfimit, polyphenylsulfua, pyrimidin, rượu đa chức và các chất tạo phức vô cơ như rhodanide. Sulfimit được ưu tiên là saccarin, pyrimidin được ưu tiên là nicotin amit, axit pyrimidin-3-suphonic, axit nicotinic, 2-hydroxy pyridin và nicotin. Các loại rượu đa chức được ưu tiên là các copolyme polyetylen glycol, polypropylen glycol, polyetylen glycol-polypropylen glycol và các dẫn xuất của chúng.

Cuối cùng, lớp vàng tùy ý có thể được mạ trên chồng hợp kim Ni/Pd. Nhằm mục đích này, các chất điện phân mạ vàng không dùng điện đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể được sử dụng. Độ dày của lớp vàng tùy ý nằm trên lớp paladi bằng 0,01 đến 0,5 µm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,3 µm. Tốt nhất, lớp vàng tùy ý được lắng phủ bằng quy trình nhúng. Dung dịch mạ thích hợp để mạ vàng không dùng điện là có bán

trên thị trường dưới nhãn hiệu Aurotech SFplus™ ($T = 80 - 90\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 4,5 - 6,0$; Thời gian ngâm = 7 - 15 phút; 0,5 - 2 g/I Au (dưới dạng $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$)

Nếu lát được phủ Al được sử dụng trong sáng chế làm nền ban đầu, tốt hơn là quy trình này bao gồm bước làm sạch, khắc ăn mòn, mạ kẽm (như bước xử lý sơ bộ), tiếp theo là mạ hợp kim niken, tùy ý hoạt hóa lớp hợp kim niken, mạ paladi và, tùy ý, mạ vàng.

Nếu các lát được phủ Cu được sử dụng làm nền ban đầu, tốt hơn là bước xử lý sơ bộ tùy ý bao gồm bước làm sạch, tùy ý khắc ăn mòn, và hoạt hóa Pd, tùy ý sau đó lại là các bước mạ niken, tùy ý hoạt hóa lớp hợp kim niken, mạ paladi và, tùy ý, mạ vàng.

Lớp hợp kim niken và các sản phẩm khác theo sáng chế

Lớp hợp kim niken theo sáng chế có thể có được hoặc thu được từ dung dịch mạ niken không dùng điện như nêu trên, khi dung dịch này được sử dụng để mạ lớp như vậy, hoặc bằng phương pháp như nêu trên.

Lớp hợp kim niken có thể được sử dụng làm lớp ngăn giữa hai lớp kim loại, ví dụ giữa lớp đồng và lớp kim loại khác, để ngăn ngừa sự di chuyển của đồng vào kim loại khác. Ví dụ, kim loại khác là paladi hoặc vàng.

Theo một phương án, lớp hợp kim niken có ứng suất chuẩn nằm trong khoảng từ -40 đến +120 N/mm^2 , tốt hơn là nằm trong khoảng từ -20 đến +40 N/mm^2 . Ứng suất chuẩn với các trị số dương còn được gọi là ứng suất kéo. Ứng suất chuẩn với trị số âm còn được gọi là ứng suất nén. Ứng suất chuẩn được đo bằng phương pháp dải uốn cong: Lắng phủ trên các dải Cu chịu ứng suất (Hợp kim Đồng-Sắt PN: 1194) với việc xác định ứng suất sau đó bằng cách sử dụng thiết bị phân tích ứng suất lắng phủ (A STM Standard B975).

Theo một phương án, lớp hợp kim niken theo sáng chế có độ dày nằm trong khoảng 0,1 – 5 μm , tốt hơn là nằm trong khoảng 0,5 – 3 μm .

Sản phẩm theo sáng chế có thể có được hoặc thu được bằng phương pháp theo sáng chế.

Theo một phương án, sản phẩm theo sáng chế bao gồm lớp đồng hoặc lớp nhôm, và Lớp hợp kim niken được lắng phủ trên lớp đồng hoặc trên lớp nhôm.

Sản phẩm theo sáng chế có thể bao gồm sau các lớp:

lớp đồng hoặc lớp nhôm / lớp hợp kim niken (theo sáng chế)

trong đó tốt hơn là lớp hợp kim niken theo sáng chế là lớp ngoài cùng, tức là bao gồm bề mặt tự do có thể tiếp cận được.

Dấu “/” có nghĩa là các lớp liền kề với dấu này tiếp xúc với với nhau, tức là các lớp lân cận.

Sản phẩm theo sáng chế có thể còn bao gồm lớp paladi, trong đó lớp paladi được lắng phủ trên lớp hợp kim niken. Do đó, sản phẩm có thể bao gồm chồng các lớp sau, theo thứ tự sau:

lớp đồng hoặc lớp nhôm / lớp hợp kim niken (theo sáng chế)/ lớp paladi

trong đó tốt hơn lớp paladi là lớp ngoài cùng, tức là bao gồm bề mặt tự do, có thể tiếp cận được. Kết nối hàn có thể được tạo ra thông qua lớp paladi với các cơ cấu khác, như với vật mang mạch hoặc bảng mạch in.

Lớp hợp kim niken có thể được sử dụng làm lớp ngăn giữa lớp đồng và lớp paladi, để ngăn ngừa sự di chuyển của đồng vào paladi.

Sản phẩm theo sáng chế có thể còn bao gồm lớp vàng, trong đó lớp vàng được lắng phủ trực tiếp trên lớp niken hoặc trên lớp paladi. Do đó, sản phẩm theo sáng chế có thể bao gồm chồng các lớp sau:

lớp đồng hoặc lớp nhôm / lớp hợp kim niken (theo sáng chế)/ lớp vàng

hoặc lớp đồng hoặc lớp nhôm / lớp hợp kim niken (theo sáng chế)/ lớp paladi/ lớp vàng trong đó tốt hơn là lớp vàng là lớp ngoài cùng, tức là bao gồm bề mặt tự do, có thể tiếp cận được. Kết nối hàn có thể được tạo ra thông qua lớp vàng với các cơ cấu khác, như với vật mang mạch hoặc bảng mạch in.

Các lớp nêu trên có thể kéo dài trên toàn bộ bề mặt hoặc một phần của bề mặt. Ví dụ, lớp đồng có thể kéo dài trên một phần của bề mặt hoặc toàn bộ bề mặt của nền hoặc sản phẩm. Lớp hợp kim niken có thể kéo dài trên một phần của bề mặt hoặc toàn bộ bề mặt của đồng lớp. Lớp paladi có thể kéo dài trên một phần của bề mặt hoặc toàn bộ bề mặt của lớp hợp kim niken. Lớp vàng có thể kéo dài trên một phần của bề mặt hoặc toàn bộ bề mặt của lớp paladi.

Sản phẩm theo sáng chế có thể còn bao gồm mảng lưới của bóng hàn, còn được gọi là mảng lưới bóng. Tốt hơn là, bóng hàn nằm trên bề mặt của lớp paladi nêu trên hoặc trên bề mặt của lớp vàng nêu trên.

Mô tả văn tắt hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ thể hiện sản phẩm theo sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các phương pháp đo

Đo ứng suất:

Ứng suất chuẩn được đo bằng phương pháp dải uốn cong: Lắng phủ trên các dải Cu chịu ứng suất (Hợp kim Đồng-Sắt PN: 1194) với việc xác định ứng suất sau đó bằng cách sử dụng thiết bị phân tích ứng suất lắng phủ (A STM Standard B975).

Độ bền chống gãy

Thử nghiệm độ lõm được thực hiện bằng hệ thống đo Fischerscope H100C sử dụng thiết bị kiểm tra độ cứng Vickers. Lớp niken cần được thử nghiệm được ủ đến nhiệt độ 400°C trong thời gian 10 phút (không bao gồm quá trình làm nóng và làm nguội). Sau đó, đầu kim cương Vickers (mẫu vật được sử dụng để xác định độ cứng Vickers) được ép vào lớp với tải trọng tối đa 1N, thời gian giữ là 4 giây và tốc độ nạp tải/dỡ tải là $dF/dt = \pm 0,5$ N/s. Các vết lõm sau đó được kiểm tra bằng kính hiển vi quang học.

Ví dụ 1: Thành phần của dung dịch mạ theo sáng chế

Các thành phần sau được trộn trong nước

Hợp chất	Chức năng kỹ thuật	Nồng độ (g/L)	Nồng độ (mol/L)
NiSO ₄ x 6 H ₂ O Tương ứng với Ni	Nguồn Ni	28,00 6,4	0,11
(Natri) hypophosphit x H ₂ O	Chất khử	18,2	0,16
Axit xitric x H ₂ O (C ₆ H ₈ O ₇ x H ₂ O)	Chất tạo phức	28,8	0,14
Natri molybđat x 2 H ₂ O Tương ứng với Mo	Nguồn Mo	0,4 0,16	1,66mmol/L
Natri vonframmat x 2 H ₂ O Tương ứng với W	Nguồn W	20,00 11,15	60,5mmol/L
Axit sulphuric hoặc natri hydroxit	Chất điều chỉnh độ pH	Với lượng để thu được độ pH = 9,0	
Chì nitrat Tương ứng với Pb	Chất làm ổn định	1,6 mg/L 1,00 mg/L	4,9 µmol/L
Hợp chất chứa lưu huỳnh - Cystine	Chất làm ổn định hữu cơ	1,0 mg/L	3,8 µmol/L
Axit amin (Glyxin/Alanin)	Chất phụ gia làm giảm ứng suất	1,0 g/L	13,3mmol/L

Ví dụ 2: Thành phần của lớp

Ví dụ 2 cho thấy các thành phần của các lớp từ sáu lớp lắng phủ khác nhau bằng cách sử dụng dung dịch trong Ví dụ 1. Thời gian mạ là 10 phút đối với mỗi lớp lắng phủ.

	Ni [% khối lượng]	Mo [% khối lượng]	W [% khối lượng]	P [% khối lượng]
1	89,71	4,94	1,79	2,60
2	89,96	5,12	1,86	2,37
3	90,67	5,59	1,08	1,82
4	89,38	6,98	1,19	2,18
5	91,36	5,29	0,56	1,65
6	89,13	6,33	1,34	2,43
% khối lượng trung bình	90,04	5,71	1,30	2,18
% khối lượng tối thiểu	89,13	4,94	0,56	1,65
% khối lượng tối đa	91,36	6,98	1,86	2,43
% at (phần trăm nguyên tử) trung bình	92,7	3,6	0,4	4,2
% at tối thiểu	91,7	3,1	0,2	3,2
% at tối đa	94,0	4,5	0,6	4,7

Ví dụ 3: Bổ sung chất khử trên cơ sở bo

Ví dụ 3 đề cập đến các ví dụ so sánh bằng cách sử dụng tất cả hợp chất của dung dịch theo sáng chế nhưng trong đó chất khử hypophosphit được trộn với nhau với lượng DMAB (đimetylamin bo) tăng.

Dung dịch mạ sau được sử dụng trong Ví dụ 3: 2L dung dịch từ Ví dụ 1, khuấy ở tốc độ 250 vòng/phút 88°C. Thời gian mạ được giảm dần để thu được độ dày Ni tương đương.

Ví dụ 2a là ví dụ theo sáng chế. Lượng DMAB ngày càng tăng được bổ sung vào dung dịch mạ nêu trên, làm chất khử tiếp theo (2c-e).

Mẫu	DMAB	Thời gian mạ	Độ dày lớp Ni	Sai số	Hằng số của vật liệu		Ứng suất
	[g/L]	[phút]	[μm]	U [-/+ -]	K Tens.[-]	K Comp.[-]	[N/mm ²]
2a	0,0	10,00	1,385	4,0	0,2757	0,2416	46,5
2c	1,0	3,50	1,282	20,0	0,2757	0,2416	251,0
2d	2,0	2,50	1,113	21,0	0,2757	0,2416	303,5
2e	3,0	2,50	1,055	21,0	0,2757	0,2416	320,3

Thử nghiệm đã cho thấy rằng ngay cả khi kết hợp, và nồng độ của axit N,N-đimetyl-đithiocarbamyl propyl sulfonic và glyxin trong dung dịch theo sáng chế được sử dụng kết hợp với DMAB, điều này sẽ không dẫn đến việc làm giảm ứng suất, trái với sáng chế.

Việc bổ sung chất khử trên cơ sở bo làm giảm mạnh các đặc tính ứng suất của lớp này.

Ví dụ 4: Thay đổi lượng axit amin được sử dụng

Ví dụ 4 liên quan đến các ví dụ sử dụng dung dịch theo sáng chế với các lượng axit amin alanin khác nhau.

Dung dịch mạ sau được sử dụng: dung dịch từ Ví dụ 1, khuấy ở tốc độ 250 vòng/phút 88°C nhưng với hỗn hợp chất phụ gia sau:

Mẫu	Alanin [g/L]	Natri Dietylđithiocarbamat [mg/L]	Độ dày lớp	Sai số	Hằng số của vật liệu		ứng suất
			Ni [μm]	U [-/+ -]	K Tens.[-]	K Comp.[-]	[N/mm ²]
3a	0,0	0,0	1,804	13,5	0,2757	0,2416	120,4
3b	0,0	2,0	1,758	14,5	0,2757	0,2416	132,7

3c	0,5	2,0	1,834	6,0	0,2757	0,2416	52,6
3d	1,0	2,0	1,620	0,7	0,2757	0,2416	7,0
3e	1,5	2,0	1,576	-0,3	0,2757	0,2416	-2,7
3f	2,5	2,0	1,456	-1,5	0,2757	0,2416	-14,5
3g	2,5	4,0	1,487	-1,7	0,2757	0,2416	-16,1

Thời gian mạ là 8 phút trong tất cả các thử nghiệm. Các thử nghiệm này cho thấy rằng việc tăng lượng alanin làm cải thiện (làm giảm) ứng suất, và cho phép có thể đạt được vùng ứng suất nén (trị số âm) mà có thể có lợi vì khi lớp này được làm nóng, ứng suất tăng lên và có thể dẫn đến giá trị bằng 0 hoặc gần bằng 0.

Ví dụ 5: Thay đổi lượng hợp chất chứa lưu huỳnh và lượng axit amin glyxin

Dung dịch từ Ví dụ 1, khuấy ở tốc độ 250 vòng/phút 88°C, độ pH = 9,5, thời gian mạ 10 phút nhưng với hỗn hợp chất phụ gia sau:

5.1 Kết hợp N,N-đimetyl-đithiocarbamyl propyl sulfonic axit và glyxin

Axit N,N-đimetyl-đithiocarbamyl propyl sulfonic (mg/L)	Glyxin (g/L)	Độ dày Ni (μm)	Ứng suất $U \pm$ (+ kéo; - nén)	Ứng suất (N/mm^2)
0	0,5	3,9	10	49,2
2,5	0	3,5	20	109,4
2,5	0,5	3,3	-1,5	-7,4

Hai thử nghiệm đầu tiên là các ví dụ so sánh, dung dịch mạ ở đây chỉ bao gồm một trong số axit N,N-đimetyl-đithiocarbamyl propyl sulfonic hoặc glyxin.

Đã thấy rằng việc kết hợp hai chất này làm cải thiện các đặc tính ứng suất của lớp theo cách hiệp đồng.

5.2 Hỗn hợp chứa xystin và glyxin

Xystin (mg/L)	Glyxin (g/L)	Độ dày Ni (μm)	Ứng suất $U \pm$ (+ kéo; - nén)	Ứng suất (N/mm^2)
3	0	3,3	20	116
3	0,1	3,5	16,5	90
3	0,2	3,5	11,5	63
3	0,3	3,5	7,5	41
3	0,4	3,5	4,5	24
3	0,5	3,5	2,0	11
3	0,6	3,1	-0,5	-3
3	0,7	3,1	-1	-5
3	0,8	3,1	-0,5	-3
3	0,9	3,0	-0,5	-3
3	1,0	3,0	-1,5	-8
4	0,5	3,4	-0,5	-2
5	0,5	0,9	0	0
6	0,0	3,0	21	133
6	0,1	3,6	17,5	94
6	0,2	3,5	12	66
6	0,3	3,5	5,5	30
6	0,4	2,7	0	0
6	0,5	0,7	-0,5	-12

Hai thử nghiệm không có glyxin là các ví dụ so sánh.

Đã thấy rằng khi tăng lượng glyxin với các lượng xystin khác nhau, làm cải thiện các đặc tính ứng suất của lớp này theo cách hiệp đồng.

Ví dụ 6: Độ bền chống gãy

Tất cả các mẫu được ủ ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 10 phút.

	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6	Ví dụ 7	Ví dụ 8	Ví dụ 9
Độ dày [μm]	1,59	2,34	1,82	1,90	1,80	1,50	1,83	1,86	1,76
Hàm lượng P [% khối lượng]	8,20	2,26	4,85	2,60	3,66	1,65	2,85	1,43	1,18
Hàm lượng Ni [% khối lượng]	91,90	97,13	88,53	89,71	88,70	91,36	91,75	88,82	91,31
Hàm lượng W [% khối lượng]	-	-	1,15	1,79	1,15	0,56	0,85	0,68	0,18
Hàm lượng Mo [% khối lượng]	-	-	4,27	4,94	5,66	5,29	3,89	8,17	6,33
Thông số dung dịch mạ	84°C, pH 4,6	84°C, pH 7,3	88°C, độ pH 8,5	88°C, pH 8,5	88°C, pH 8,5	88°C, pH 8,5	88°C, pH 8,2	88°C, pH 8,8	88°C, pH 8,2
Các vết	Có	Có	Có	Không	Không	Không	Không	Không	Không

nứt			nhưng						
trong			nhỏ						
thử			hơn						
thử nghiệm			trong						
độ bền			Ví dụ						
chống			so						
gãy			sánh 1						
			và 2						

Thử nghiệm độ bền chống gãy được thực hiện như được mô tả trong các phương pháp nêu trên. Các lớp theo sáng chế cho thấy là cứng hơn đáng kể và không bị nứt sau khi tạo lõm.

Trong các ví dụ so sánh 1 và 2, Mo và W không có mặt, trong đó mẫu thử nghiệm trong Ví dụ 1 là lớp NiP hai thành phần theo tiêu chuẩn chung với hàm lượng P trung bình khoảng 8,2 % khối lượng. Lớp này bị nứt sau khi bị lõm. Ví dụ 2 cũng là lớp NiP hai thành phần và thậm chí cho thấy cùng một hàm lượng P như lớp theo sáng chế nhưng ngược lại nó lại có các vết nứt sau khi bị lõm.

Ví dụ so sánh 3 là ví dụ so sánh vì hàm lượng P cao hơn so với theo sáng chế.

Ví dụ 5 là ví dụ với lượng phospho tương đối cao, nhưng nằm trong khoảng theo sáng chế.

Ví dụ 6 là ví dụ với phospho nhỏ hơn so với theo sáng chế với sự có mặt của vonfram với lượng tương đối thấp.

Ví dụ 7 là ví dụ với hàm lượng P ở mức trung bình so với theo sáng chế mà cũng có mặt cả vonfram và molybden với các hàm lượng thấp.

Fig.1 cho thấy (không đúng với tỷ lệ) sản phẩm điện tử 1 theo sáng chế, bao gồm lớp hợp kim niken 5. Lớp hợp kim niken 5 được tạo ra bằng cách tiếp xúc nền 2, bao gồm lát 3 và lớp đồng 4, với dung dịch mạ theo sáng chế.

Khi cho lớp đồng 4 của nền 2 tiếp xúc với dung dịch mạ theo sáng chế, lớp hợp kim niken 5 được mạ lên lớp đồng 4. Ở bước tiếp theo, lớp paladi 6 tùy ý được mạ lên lớp hợp kim niken 5.

Trong chồng các lớp được thể hiện, lớp hợp kim niken 5 dùng làm lớp ngăn giữa lớp đồng 4 và lớp paladi 6.

Lớp vàng 7 tùy ý được mạ trên lớp paladi 6 và bi hàn 8 được đặt trên lớp vàng 7 là một phần của mảng lưới bóng. Chỉ một phần của lát 3 được thể hiện ở đây. Lát 3 bao gồm một số chồng các lớp 4,5,6,7 ở các vị trí khác nhau, mỗi chồng các lớp này bao gồm bi hàn 8). Lát có thể bao gồm các khu vực riêng lẻ của bề mặt của lát ("các miếng đệm") và mỗi khu vực này có thể bao gồm chồng các lớp 4,5,6,7 như được thể hiện ở đây trong một ví dụ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Dung dịch mạ niken không dùng điện, bao gồm:
 - nguồn ion niken,
 - nguồn ion molybden,
 - nguồn ion vonfram,
 - nguồn ion hypophosphit
 - ít nhất một chất tạo phức,
 trong đó dung dịch này không bao gồm bất kỳ chất khử chứa bo nào, *khác biệt ở chỗ*, dung dịch này còn bao gồm
 - ít nhất một hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh với nồng độ nằm trong khoảng 0,38 – 38,00 $\mu\text{mol/L}$, và
 - ít nhất một axit amin với nồng độ nằm trong khoảng 0,67 – 40,13mmol/L.
2. Dung dịch mạ theo điểm 1, trong đó tỷ lệ mol giữa axit amin và hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh nằm trong khoảng từ 282 : 1 đến 14,079 : 1.
3. Dung dịch mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nồng độ của ion hypophosphit nằm trong khoảng 0,09 – 0,27 mol/L.
4. Dung dịch mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nồng độ của ion niken nằm trong khoảng 0,067 – 0,133 mol/L.
5. Dung dịch mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nồng độ của ion molybden nằm trong khoảng 1,05 – 4,18mmol/L.
6. Dung dịch mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nồng độ của ion vonfram nằm trong khoảng 12,1 – 109,2mmol/L.

7. Dung dịch mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó axit amin là axit amin không chứa lưu huỳnh, tốt hơn là axit amin được chọn từ nhóm bao gồm glyxin, alanin, valin, loxin và isoloxin.
8. Dung dịch mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh được chọn từ nhóm bao gồm:
axit N,N-dimetyl-dithiocarbamyl propyl sulfonic, axit 3-mercaptopropan sulfonic, axit 3,3-dithiobis-1-propan sulfonic, axit 3-(2-Benzthiazolylmercapto)propan sulfonic, axit 3-[(Etoxy-thioxometyl)thio]-1-propan sulfonic, 3-S-isothiuronipropan sulfonat, natri dietylđithiocarbamat, axit thiodiaxetic, axit dithiodiaxetic, axit thi-odiglycolic, axit dithiodiglycolic, thiosulfat, thioure, thioxyanat, xystein và xystin.
9. Dung dịch mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất tạo phức được chọn từ nhóm bao gồm axit xitric, axit isoxitric, EDTA, EDTMP, HDEP và Pyrophosphat.
10. Phương pháp mạ không dùng điện để tạo lớp hợp kim niken (5) trên nền (2), cụ thể là lát (3), phương pháp này bao gồm cho nền nêu trên tiếp xúc với dung dịch mạ niken không dùng điện theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9.
11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó nền này bao gồm lớp đồng (4) hoặc lớp nhôm, trong đó lớp hợp kim niken (5) được mạ lên lớp đồng (4) hoặc lớp nhôm.
12. Lớp hợp kim niken bậc bốn thu được từ dung dịch mạ niken không dùng điện theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, bao gồm
 - 81,5 đến 98,4 % khối lượng niken
 - 1 đến 10 % khối lượng molybden

- 0,1 đến 4 % khối lượng vonfram
- 0,5 đến 4,5 % khối lượng phospho,

trong đó lớp hợp kim niken có ứng suất chuẩn nằm trong khoảng từ -40 đến +120 N/mm², được đo bằng Phương pháp dải uốn cong theo tiêu chuẩn ASTM Standard B975 sau: lắng phủ trên các dải Hợp kim Đồng-Sắt PN: 1194 chịu ứng suất và sau đó xác định ứng suất bằng cách sử dụng thiết bị phân tích ứng suất lắng phủ.

13. Sản phẩm (1), cụ thể là chip hoặc lát bán dẫn, bao gồm lớp hợp kim niken (5), trong đó lớp hợp kim niken là lớp hợp kim niken theo điểm 12 hoặc lớp hợp kim niken thu được theo phương pháp theo điểm 10 hoặc 11.
14. Sản phẩm theo điểm 13, trong đó sản phẩm này bao gồm một chồng các lớp, theo thứ tự sau:
lớp đồng hoặc lớp nhôm, tiếp theo là lớp hợp kim niken và lớp paladi và/hoặc vàng, trong đó tốt hơn là lớp paladi là lớp ngoài cùng.

1/1

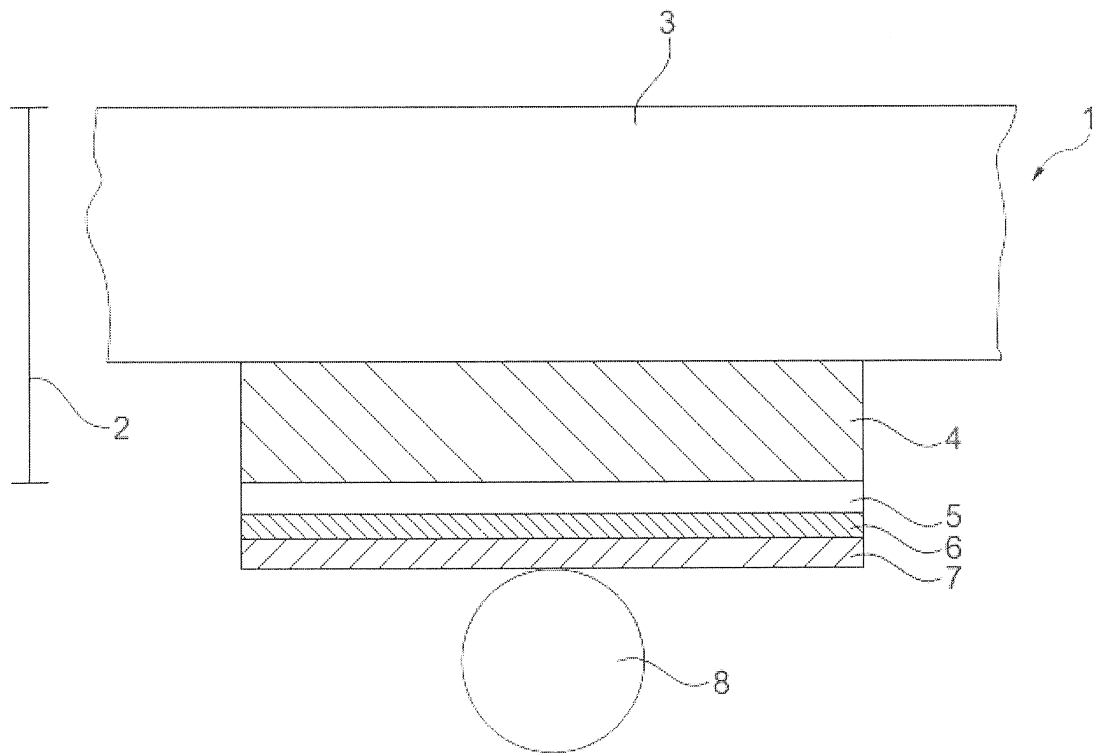


Fig. 1