



(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)



1-0044915

(51)^{2022.01} C23C 18/18; H05K 3/18

(13) B

-
- (21) 1-2022-08541 (22) 24/12/2020
(86) PCT/JP2020/048425 24/12/2020 (87) WO 2022/004024 06/01/2022
(30) 2020-112687 30/06/2020 JP; 2020-207110 14/12/2020 JP
(45) 25/04/2025 445 (43) 25/05/2023 422A
(71) Panasonic Intellectual Property Management Co., Ltd. (JP)
1-61, Shiromi 2-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 540-6207 Japan
(72) Kazuya SHIMADA (JP); Masahito HAYAMIZU (JP); Toshihiko SAKATA (JP);
Makoto CHAKUNO (JP).
(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)
-

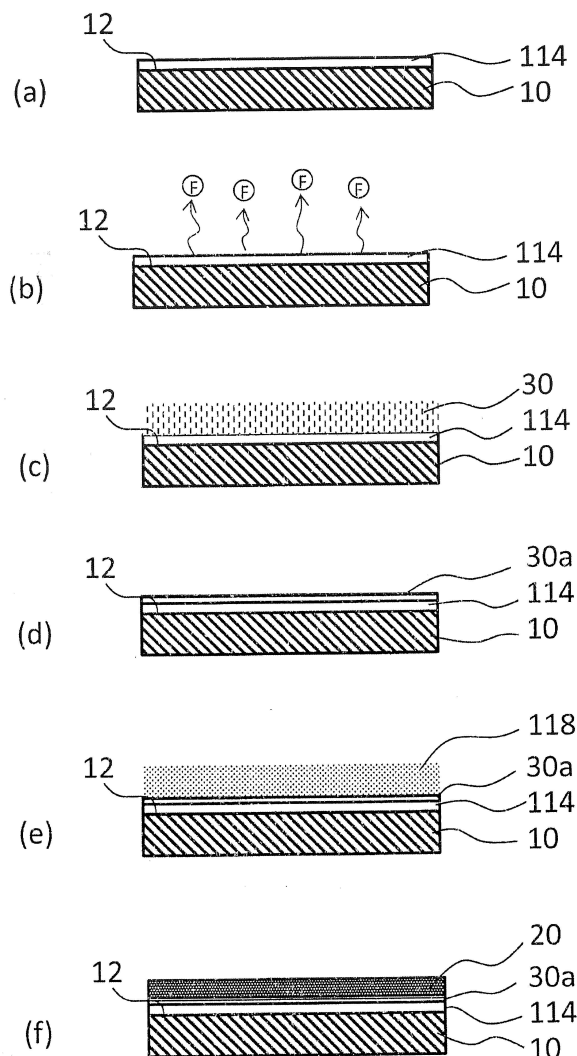
(54) CẤU TRÚC MÀNG PHÂN LỚP VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CẤU TRÚC
MÀNG PHÂN LỚP

(21) 1-2022-08541

(57) Các phương pháp thông thường dùng để tạo màng kim loại bằng cách mạ sau khi tạo ra lớp oxit trên đối tượng cần xử lý thể hiện độ bám dính kém của màng kim loại và cho phép màng kim loại như vậy sẽ được tạo ra trên bề mặt cần xử lý phẳng, nhưng không dễ để tạo ra màng kim loại như vậy trên bề mặt thành bên trong của các lỗ xuyên.

Sáng chế đề cập đến màng kim loại, được sản xuất bằng phương pháp tạo màng kim loại bao gồm bước tạo màng thứ nhất là tạo ra lớp oxit (114) trên bề mặt cần xử lý (12) của đối tượng cần xử lý (10) bằng cách cho bề mặt cần xử lý tiếp xúc với dung dịch phản ứng chứa flo và tiền chất oxit, bước loại bỏ flo là loại bỏ flo trong lớp oxit, bước mang chất xúc tác là mang chất xúc tác (30a) trên lớp oxit bằng cách cho lớp oxit tiếp xúc với dung dịch chất xúc tác, và bước tạo màng thứ hai là làm lắng màng kim loại trên lớp oxit bằng cách cho lớp oxit tiếp xúc với chất lỏng mạ không điện cực (118), cải thiện độ bám dính và có thể còn được tạo ra trên thành bên trong của các lỗ xuyên.

[Fig. 1]



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến cấu trúc màng phân lớp có màng kim loại được tạo ra trên nền cách điện chẳng hạn như nền nhựa, nền gốm, nền thủy tinh, nền thạch anh, hoặc nền silic, hoặc trên kim loại chẳng hạn như đồng, nhôm, hoặc bạc; phương pháp sản xuất cấu trúc màng phân lớp; thiết bị tạo cấu trúc màng phân lớp; và các sản phẩm điện tử sử dụng cấu trúc màng phân lớp này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Phương pháp mạ thông thường được sử dụng để tạo màng kim loại trên đối tượng cần xử lý. Trong phương pháp này, màng kim loại đầu tiên được tạo ra trên bề mặt của đối tượng cần xử lý bằng cách mạ không điện cực. Sau đó độ dày của màng kim loại được gia tăng bằng cách mạ điện.

Trong trường hợp thực hiện mạ không điện cực, để đảm bảo độ bám dính của màng kim loại, cần phải thực hiện xử lý làm nhám trước để tạo độ nhám mịn cho bề mặt của đối tượng cần xử lý bằng cách chẳng hạn như khắc ăn mòn ướt, và sau đó mang kim loại xúc tác chẳng hạn như paladi trên bề mặt của đối tượng cần xử lý. Sau đó, kim loại xúc tác được mang trên bề mặt của đối tượng cần xử lý đóng vai trò là lõi, trên đó màng kim loại được tạo ra bằng cách mạ không điện cực.

Trong khi đó, phương pháp đã được biết đến là kỹ thuật tạo màng kim loại mà không cần ứng dụng xử lý làm nhám cho đối tượng cần xử lý. Trong phương pháp này, lớp oxit được tạo ra trên bề mặt của đối tượng cần xử lý, và màng kim loại được tạo ra trên lớp oxit bằng cách mạ hoặc tương tự.

Đối với các phương pháp tạo lớp oxit, phương pháp trong đó bề mặt của đối tượng cần xử lý được cải biến bằng chất kết hợp silan, và sau đó, dung dịch keo oxit được phủ lên bề mặt của đối tượng cần xử lý, hoặc bề mặt của đối tượng cần xử lý được ngâm trong dung dịch keo oxit (Tài liệu sáng chế 1); phương pháp sử dụng phương pháp phun xạ (Tài liệu phi sáng chế 1); và phương pháp trong đó bề mặt của đối tượng cần xử lý được cho tiếp xúc với dung dịch nước chứa các

ion kim loại để làm lắng lớp oxit trên bề mặt cần xử lý (Tài liệu sáng chế 2) đã được biết đến.

Phương pháp làm lắng oxit trên bề mặt cần xử lý đang được chú ý đến là phương pháp tạo màng kim loại trên bề mặt thủy tinh, nhựa, gốm, thạch anh, silic hoặc tương tự. Phương pháp này cũng có ưu điểm ở chỗ không cần làm nhám để đảm bảo độ bám dính của màng kim loại lên bề mặt cần xử lý.

Như trong Tài liệu sáng chế 1 và Tài liệu phi sáng chế 1, sự hình thành của lớp oxit trên bề mặt cần xử lý bằng các phương pháp liên quan đến dung dịch keo hoặc phun xạ là khả thi ở trường hợp trong đó bề mặt cần xử lý là phẳng. Tuy nhiên, không dễ để tạo ra lớp oxit trên các bề mặt thành bên trong của các lỗ xuyên. Điều này gây ra vấn đề là màng kim loại được hình thành không đều. Ngoài ra, như trong Tài liệu sáng chế 2, trong phương pháp liên quan đến việc cho bề mặt cần xử lý tiếp xúc với dung dịch nước chứa các ion kim loại để làm lắng lớp oxit trên bề mặt cần xử lý, dung dịch nước này chứa dung môi hữu cơ, điều này gây ra các vấn đề trong đó công đoạn làm lắng phức tạp và khó làm lắng đồng nhất.

Phương pháp làm lắng pha lỏng (sau đây được gọi là "phương pháp LPD - liquid phase deposition") liên quan đến flo để tạo ra lớp oxit ổn định đã được biết đến. Bằng cách khiến lớp oxit được tạo ra bằng phương pháp LPD để mang chất xúc tác và sau đó tạo màng kim loại bằng phương pháp mạ không điện cực, có thể giải quyết các vấn đề có trong các phương pháp trong các Tài liệu sáng chế 1 và 2, và Tài liệu phi sáng chế 1 được mô tả ở trên.

Danh mục các tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Bằng sáng chế Nhật Bản số 4508680

Tài liệu sáng chế 2: Bản dịch tiếng Nhật công bố đơn sáng chế quốc tế số 2016-533429

Tài liệu phi sáng chế

Tài liệu phi sáng chế 1: Báo cáo của Trung tâm Công nghệ Công nghiệp Toyama, số 25 (2011)

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật cần giải quyết

Tuy nhiên, người ta đã thấy rằng khi lớp oxit được tạo ra trên bề mặt cần xử lý bằng phương pháp LPD và màng kim loại sau đó được tạo ra bằng cách mạ, tình trạng không phẳng hoặc các phần phồng lên rất nhỏ được tạo ra trên màng kim loại cuối trong các điều kiện nhất định.

Cách thức giải quyết vấn đề

Kết quả của các nghiên cứu kỹ lưỡng là, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra khi lớp oxit được tạo ra bằng phương pháp LPD; chất xúc tác được mang trên lớp oxit; và màng kim loại sau đó được tạo ra bằng phương pháp mạ không điện cực, tình trạng không phẳng, các chỗ phồng lên rất nhỏ, các vết nứt, hoặc sự phân tách xuất hiện do flo vẫn còn trên bề mặt cần xử lý. Dựa trên phát hiện này, các tác giả sáng chế hoàn thành sáng chế. Cụ thể là, sáng chế đề xuất cấu trúc màng phân lớp và phương pháp sản xuất cấu trúc màng phân lớp là giải pháp cho các vấn đề nêu trên.

Cụ thể là, cấu trúc màng phân lớp theo sáng chế bao gồm:

đối tượng cần xử lý, đối tượng cần xử lý này được làm từ chất cách điện hoặc chất cách điện có lớp dẫn điện được tạo ra trước trên bề mặt của nó,

lớp oxit được tạo ra trên bề mặt của đối tượng cần xử lý,

lớp chất xúc tác được bố trí trên lớp oxit, và

lớp kim loại được bố trí trên lớp chất xúc tác, trong đó

hàm lượng flo của lớp oxit lớn hơn hoặc bằng 0,01% theo khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 0,1% theo khối lượng.

Phương pháp sản xuất cấu trúc màng phân lớp theo sáng chế bao gồm các bước:

bước tạo màng thứ nhất là tạo ra lớp oxit trên bề mặt cần xử lý của đối tượng cần xử lý bằng cách cho bề mặt cần xử lý tiếp xúc với dung dịch phản ứng

chứa flo và tiền chất oxit, đối tượng cần xử lý được làm từ chất cách điện hoặc chất cách điện có lớp dẫn điện được tạo ra trước trên bề mặt của nó;

bước loại bỏ flo là loại bỏ flo trong lớp oxit;

bước mang chất xúc tác là tạo ra lớp chất xúc tác bằng cách cho lớp oxit tiếp xúc với chất lỏng xúc tác; và

bước tạo màng thứ hai là tạo ra lớp kim loại trên lớp chất xúc tác bằng phương pháp mạ không điện cực.

Cần lưu ý rằng, đối với cấu trúc màng phân lớp theo sáng chế, cũng có lớp oxit thu được bằng cách loại bỏ flo trước khi tạo màng kim loại. Cụ thể là, cấu trúc màng phân lớp theo sáng chế bao gồm:

Đối tượng cần xử lý, đối tượng cần xử lý này được làm từ chất cách điện hoặc chất cách điện có lớp dẫn điện được tạo ra trước trên bề mặt của nó; và

lớp oxit được tạo ra trên bề mặt của chất cách điện, trong đó

hàm lượng flo của lớp oxit lớn hơn hoặc bằng 0,01% theo khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 0,1% theo khối lượng.

Ngoài ra, cũng có lớp oxit mà từ đó flo được loại bỏ trong phương pháp sản xuất. Cụ thể là, phương pháp sản xuất cấu trúc màng phân lớp theo sáng chế bao gồm các bước:

bước tạo màng thứ nhất là tạo ra lớp oxit trên bề mặt cần xử lý của đối tượng cần xử lý bằng cách cho bề mặt cần xử lý tiếp xúc với dung dịch phản ứng chứa flo và tiền chất oxit, đối tượng cần xử lý được làm từ chất cách điện hoặc chất cách điện có lớp dẫn điện được tạo ra trước trên bề mặt của nó; và

bước loại bỏ flo là loại bỏ flo trong lớp oxit.

Hiệu quả của sáng chế

Theo sáng chế, do dung dịch phản ứng chứa flo và tiền chất oxit được cho tiếp xúc với đối tượng cần xử lý để tạo ra lớp oxit trên bề mặt cần xử lý, nên lớp oxit thu được được tạo ra trên bề mặt cần xử lý của đối tượng cần xử lý bằng liên

kết hóa học, sao cho lớp oxit này hầu như không bị phân tách ngay cả không có bước thiêu kết.

Theo sáng chế, bổ sung bước loại bỏ flo vẫn còn trong lớp oxit sau khi lớp oxit được tạo ra. Điều này có thể giúp tránh các tác dụng bất lợi, sự phát xạ của flo vẫn còn trong lớp oxit gây ra, trên màng kim loại hoặc tương tự được làm lắng trong bước sau đó. Do đó, đạt được sự hình thành ổn định của màng kim loại.

Lớp oxit tự có đặc tính mang chất xúc tác cao hơn bề mặt cần xử lý. Kết quả là, màng kim loại thu được bằng cách mạ không điện cực cũng hầu như không bị phân tách khỏi bề mặt cần xử lý.

Do dung dịch phản ứng chứa flo, nên tiền chất oxit trong trạng thái ion hóa hoàn toàn được cho tiếp xúc với bề mặt cần xử lý. Do đó, các ion có thể được phân bố đều đến các phần hẹp chẳng hạn như các lỗ xuyên. Kết quả là, lớp oxit có thể được tạo ra một cách đồng nhất trên bề mặt cần xử lý của đối tượng cần xử lý có các lỗ xuyên, điều này có thể giúp sản xuất một cách đồng nhất màng kim loại bằng cách mạ không điện cực.

Lớp oxit được tạo ra theo sáng chế tự có các đặc tính khuếch tán và hấp phụ chất xúc tác cao hơn bề mặt cần xử lý. Do đó, lớp oxit này có thể mang chất xúc tác ở mật độ cao hơn, điều này dẫn đến độ bám dính cao giữa màng kim loại và lớp oxit.

Ngoài ra, lớp oxit được tạo ra theo sáng chế trực tiếp được tạo ra trên bề mặt cần xử lý của đối tượng cần xử lý mà không có sự can thiệp của bất kỳ chất kết hợp nào. Do đó, bước ủ để loại bỏ ứng suất và cải thiện độ bám dính của màng kim loại có thể được tiến hành mà không cần xem xét đến sự phân hủy của chất kết hợp.

Ngoài ra, màng kim loại được tạo ra theo sáng chế được tạo ra để bám dính vào đối tượng cần xử lý thông qua lớp oxit, và sẽ không bị phân tách mà không cần làm nhám bề mặt cần xử lý của đối tượng cần xử lý. Do đó, sáng chế có thể đề xuất màng kim loại nhẵn, và màng kim loại như vậy có hao tổn nhỏ do hiệu ứng lớp phủ. Ngay cả khi màng kim loại được sử dụng trong các dải tần số cao, mà được sử dụng trong hệ thống truyền thông di động thế hệ thứ 5 (5G - 5th Generation), các anten radar sóng milimet, và các giao diện chung chẳng hạn như

MHL3.0 và cổng Thunderbolt được sử dụng khi truyền tốc độ cao, màng kim loại này không gây ra hao tổn truyền.

Ngoài ra, quy trình cải biến bề mặt cần xử lý của đối tượng cần xử lý trước bằng chất kết hợp silan là không cần thiết, và do đó lớp oxit có thể được tạo ra dễ dàng hơn.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 bao gồm các sơ đồ dùng để minh họa nguyên lý của phương pháp tạo màng kim loại theo sáng chế.

Fig. 2 bao gồm các sơ đồ dùng để minh họa bước tạo màng kim loại theo sáng chế ở trường hợp trong đó đối tượng cần xử lý chỉ là nền cách điện.

Fig. 3 bao gồm các sơ đồ dùng để minh họa bước tạo màng kim loại theo sáng chế ở trường hợp trong đó đối tượng cần xử lý là nền cách điện có lớp kim loại được tạo ra trước trên đó.

Fig. 4 là sơ đồ dùng để minh họa thiết bị tạo màng kim loại theo sáng chế.

Fig. 5 là ảnh thể hiện các điểm dùng để đo hàm lượng flo trong lớp oxit.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, phương pháp tạo cấu trúc màng phân lớp theo sáng chế sẽ được mô tả bằng cách thể hiện các phương án. Phần mô tả sau đây là ví dụ minh họa phương án của sáng chế và không nhằm mục đích giới hạn phạm vi của sáng chế. Phần mô tả sau đây có thể được cải biến mà không nằm ngoài bản chất của sáng chế. Trong phần mô tả sau đây, “phía trên” đề cập đến chiều cách xa khỏi bề mặt cần xử lý đóng vai trò tham chiếu, và “phía dưới” đề cập đến chiều gần hơn với bề mặt cần xử lý. Ngoài ra, trong phần mô tả sau đây, “trực tiếp trên” và “trực tiếp phía dưới” đề cập đến cấu tạo trong đó không có lớp nào khác được đặt giữa hai đối tượng. Cấu trúc màng phân lớp theo sáng chế bao gồm các cấu trúc chỉ có một lớp oxit được tạo ra trên đối tượng cần xử lý có bề mặt cần xử lý. Nói cách khác, chỉ một lớp có thể được phân lớp trên bề mặt cần xử lý

Phương pháp tạo cấu trúc màng phân lớp theo sáng chế bao gồm các bước:

bước tạo màng thứ nhất là tạo ra lớp oxit trên bề mặt cần xử lý của đối tượng cần xử lý bằng cách cho bề mặt cần xử lý tiếp xúc với dung dịch phản ứng chứa flo và tiền chất oxit;

bước loại bỏ flo là loại bỏ flo trong lớp oxit;

bước mang chất xúc tác là mang chất xúc tác trên lớp oxit bằng cách cho lớp oxit tiếp xúc với dung dịch chất xúc tác; và

bước tạo màng thứ hai là làm lắng màng kim loại trên lớp oxit bằng cách cho lớp oxit tiếp xúc với chất lỏng mạ không điện cực. Sau đây, nguyên lý của phương pháp tạo màng kim loại theo sáng chế sẽ được mô tả.

Fig. 1 thể hiện phương pháp tạo cấu trúc màng phân lớp theo sáng chế. Dựa vào Fig. 1(a), trong bước tạo màng thứ nhất, bề mặt cần xử lý 12 của đối tượng cần xử lý 10 tiếp xúc với dung dịch phản ứng chứa flo và các ion tiền chất oxit. Cần lưu ý rằng bề mặt cần xử lý 12 được làm sạch bằng phương pháp chẳng hạn như rửa hóa học, chiếu xạ UV (tia cực tím – ultraviolet), và chiếu xạ plasma trước khi xử lý.

Kết quả là, do các phản ứng được mô tả sau, nên các oxit của các ion tiền chất oxit được làm lắng, sao cho lớp oxit 114 được tạo ra trên bề mặt cần xử lý 12 (Fig. 1(a)). Sau đó, sự tiếp xúc giữa bề mặt cần xử lý 12 và dung dịch phản ứng được dừng lại, và bề mặt cần xử lý 12 được rửa bằng nước để loại bỏ dung dịch phản ứng. Việc rửa bằng nước không gây hư hại cho lớp oxit 114.

Tiếp theo, bước loại bỏ flo được thực hiện để loại bỏ flo dư trong lớp oxit 114 (Fig. 1(b)). Như được mô tả ở trên, theo sáng chế, lớp oxit 114 được tạo ra bằng cách sử dụng dung dịch phản ứng chứa flo trong pha lỏng. Do đó, lớp oxit 114 được tạo ra chứa flo. Việc loại bỏ flo có thể tránh gây hư hại cho màng kim loại 20 mà được phân lớp sau. Đối với phương pháp loại bỏ flo, công đoạn xử lý ủ và xử lý hóa học bằng dung dịch kiềm có thể được sử dụng. Các phương pháp này được sử dụng một cách phù hợp tùy thuộc vào loại màng và độ dày màng của lớp oxit 114.

Ngay bây giờ phần mô tả về bước mang chất xúc tác sẽ được trình bày. Đối tượng cần xử lý 10 có lớp oxit 114, sau khi xử lý loại bỏ flo, được tạo ra trên

bề mặt cần xử lý 12 được cho tiếp xúc với dung dịch chất xúc tác 30 (Fig. 1(c)). Chất xúc tác 30a trong dung dịch chất xúc tác 30 được mang trên bề mặt của lớp oxit 114, hoặc được mang trên lớp oxit 114 bằng cách được khuếch tán vào bên trong lớp oxit 114. Sau đó, sự tiếp xúc giữa bề mặt cần xử lý 12 và dung dịch chất xúc tác 30 được dừng lại, và bề mặt cần xử lý 12 được rửa bằng nước để loại bỏ dung dịch chất xúc tác 30. Việc rửa bằng nước không gây hư hại cho chất xúc tác 30a trên lớp oxit 114 (Fig. 1(d)).

Ngay bây giờ phần mô tả về bước tạo màng thứ hai sẽ được trình bày. Khi lớp oxit 114 mang chất xúc tác 30a được cho tiếp xúc với chất lỏng mạ không điện cực 118 (Fig. 1(e)), màng kim loại 20 được tạo ra trên lớp oxit 114 (Fig. 1(f)).

Do đó, bằng cách sử dụng dung dịch phản ứng chứa flo và các ion tiền chất oxit để tạo ra lớp oxit 114, lớp oxit 114 trên bề mặt cần xử lý 12 của đối tượng cần xử lý 10 được liên kết ở trạng thái có liên kết hóa học. Do đó, ngay cả khi không có sự thiêu kết, lớp kết hợp rất chắc chắn có thể được tạo ra, và màng kim loại 20 được tạo ra trên mặt trên của lớp này cũng có độ bám dính rất cao vào đối tượng cần xử lý 10.

Sau khi màng kim loại 20 được tạo ra, độ dày của màng kim loại 20 có thể còn được gia tăng bằng cách mạ điện. Trong trường hợp như vậy, do màng kim loại 20 đã được tạo ra, nên bề mặt của đối tượng cần xử lý 10 dẫn điện, điều này có thể giúp việc mạ điện thuận lợi.

Ở đây, xử lý gia nhiệt thích hợp có thể được bổ sung vào trước hoặc sau bước tạo màng thứ nhất, bước loại bỏ flo, bước mang chất xúc tác, bước tạo màng thứ hai, hoặc mạ điện. Điều này là do theo sáng chế, hàm lượng flo dư trong lớp oxit 114 được giảm xuống nhỏ hơn hoặc bằng lượng cố định. Khi xử lý gia nhiệt được thực hiện, flo dư không đẩy màng kim loại 20 lên hoặc tương tự, mà nằm bề mặt trên cùng. Điều này ngăn gây ra hư hại chẳng hạn như tình trạng không phẳng, các chỗ phồng lên rất nhỏ, hoặc sự phân tách, và các vết nứt trên màng kim loại 20.

Cần lưu ý rằng các sản phẩm được sản xuất bằng cách sử dụng phương pháp tạo cấu trúc màng phân lớp theo sáng chế được gọi là các sản phẩm điện tử 1. Các sản phẩm điện tử 1 không những bao gồm các sản phẩm liên quan đến điện

tử chẳng hạn như các bảng mạch, các mạch bán dẫn, và các thành phần điện tử, mà còn bao gồm các màng sử dụng màng kim loại 20 theo sáng chế, được sử dụng làm các màng bảo vệ và các màng thành phẩm dùng để trang trí. Sau đây, các nội dung của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết.

Đối tượng cần xử lý

Đối với đối tượng cần xử lý 10, có thể kể đến nền cách điện hoặc nền cách điện có lớp dẫn điện được tạo ra trước trên bề mặt của nó. Các ví dụ về các nền cách điện này bao gồm nền nhựa, nền gốm, nền thủy tinh, và nền silic, mà được sử dụng làm bảng mạch để sử dụng trong các thiết bị điện tử khác nhau.

Đối với nền nhựa, các nền được làm từ nhựa polyimide, nhựa metacrylic, nhựa epoxy, polyme tinh thể lỏng, nhựa polycarbonat, hoặc nhựa gốc flo chẳng hạn như PFA, PTFE, hoặc ETFE dưới dạng vật liệu thô có thể được sử dụng một cách phù hợp. Ngoài ra, nền nhựa có thể chứa các sợi thủy tinh dùng để cải thiện độ bền cơ học.

Đối với nền gốm, các nền được làm từ nhôm oxit chẳng hạn như nhôm hoặc saphia, nhôm nitrua, silic nitrua, silic cacbua, ziriconi oxit, ytri oxit, titan nitrua, hoặc bari titanat dưới dạng vật liệu thô có thể được sử dụng một cách phù hợp.

Nền thủy tinh là nền vô định hình được làm từ mạng silic đioxit, và có thể chứa chất tạo mạng (oxit tạo mạng) của nhôm, bo, photpho hoặc tương tự, và chất cải biến mạng (oxit cải biến mạng) của kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, magiê hoặc tương tự.

Nền thạch anh là lát mỏng được làm từ thạch anh tổng hợp. Nền silic là lát mỏng được làm từ silic đơn tinh thể hoặc silic đa tinh thể.

Lớp dẫn điện được tạo ra trước trên nền cách điện chủ yếu được sử dụng dưới dạng mẫu mạch, và không những là kim loại dẫn điện cao chẳng hạn như nhôm, đồng, hoặc bạc được tạo ra bằng cách khắc ăn mòn ướt, khắc ăn mòn khô hoặc tương tự trên nền cách điện, mà còn có thể là vật liệu trong suốt dẫn điện chẳng hạn như ITO (indium titan oxit - indium titanium oxide), FTO (thiếc oxit chứa flo - fluorine-containing tin oxide), hoặc ATO (oxit chứa antimon, antimony-

containing oxide). Hình dạng của đối tượng cần xử lý có thể bao gồm lát mỏng, panen, và màng. Trên bề mặt của nó, các lỗ xuyên, các via mù (các lỗ không xuyên qua), các bề mặt bị biến dạng chẳng hạn như các rãnh (các khe) và tương tự có thể được tạo ra.

Fig. 2 và Fig. 3 thể hiện một cách giản lược quy trình tạo màng kim loại theo sáng chế ở trường hợp trong đó đối tượng cần xử lý 10 là nền cách điện. Fig. 2 thể hiện trường hợp trong đó đối tượng cần xử lý 10 chỉ là nền cách điện 10a, và Fig. 3 thể hiện trường hợp trong đó đối tượng cần xử lý 10 có lớp dẫn điện 10b được tạo ra trước trên nền cách điện 10a. Các hình vẽ đều thể hiện mặt cắt ngang có lỗ xuyên 10h.

Dựa vào Fig. 2(a) và Fig. 3(a), tốt hơn là các đối tượng cần xử lý 10 được đưa vào xử lý làm sạch bề mặt cần xử lý 12 dưới dạng tiền xử lý của bước tạo màng thứ nhất là tạo ra lớp oxit 114. Ví dụ, tốt hơn là thực hiện xử lý axit, xử lý kiềm, xử lý chiếu xạ tia cực tím, xử lý chiếu xạ chùm electron (chùm ion), xử lý plasma hoặc tương tự.

Bề mặt cần xử lý 12 của đối tượng cần xử lý 10 đề cập đến bề mặt trên đó màng kim loại 20 được tạo ra cuối cùng. Bề mặt cần xử lý 12 không những bao gồm bề mặt của đối tượng cần xử lý 10 mà còn bao gồm thành bên trong 10hi của lỗ xuyên 10h khi đối tượng cần xử lý 10 có lỗ xuyên 10h. Theo sáng chế, do lớp oxit 114 được tạo ra trong pha lỏng, nên lớp oxit 114 cũng có thể được tạo ra ngay cả trên thành bên trong 10hi của lỗ xuyên 10h.

Cần lưu ý rằng phần trong đó màng kim loại 20 không được tạo ra là bề mặt của đối tượng cần xử lý 10, mà không phải là bề mặt cần xử lý 12. Trên Fig. 1, bề mặt phía sau (phía dưới trên hình vẽ) của đối tượng cần xử lý 10 không phải là bề mặt cần xử lý 12. Bề mặt như vậy có thể được tạo mặt nạ trước sao cho ngăn lớp oxit 114 không được tạo ra trên đó.

Ngoài ra, khi đối tượng cần xử lý 10 có lớp dẫn điện 10b được tạo ra trên bề mặt của nền cách điện 10a (Fig. 3(a)), bề mặt cần xử lý 12 là bề mặt của lớp dẫn điện 10b. Ngoài ra, khi lỗ xuyên 10h được tạo ra trong nền cách điện 10a trong đó lớp dẫn điện 10b được tạo ra trên bề mặt của nó, thành bên trong 10hi của lỗ xuyên 10h cũng trở thành bề mặt cần xử lý 12. Trong trường hợp này, thành

bên trong 10hi của lỗ xuyên 10h bao gồm phần mặt cắt ngang 12b của lớp dẫn điện 10b ở bề mặt và phần mặt cắt ngang 12a của nền cách điện 10a sau phần mặt cắt ngang 12b. Do đó, bề mặt cần xử lý 12 có thể là bề mặt của chất cách điện, hoặc bề mặt của vật liệu dẫn điện.

Bước tạo màng thứ nhất

Bước tạo màng thứ nhất là tạo ra lớp oxit 114 bao gồm cho bề mặt cần xử lý 12 của đối tượng cần xử lý 10 tiếp xúc với dung dịch phản ứng chứa flo và các ion tiền chất oxit. Cụ thể hơn là, có thể sử dụng một cách phù hợp phương pháp trong đó đối tượng cần xử lý 10 được ngâm trong bể chứa nước được điền đầy bằng dung dịch phản ứng chứa ít nhất một ion được chọn từ nhóm bao gồm titan, silic, thiếc, ziriconi, kẽm, niken, indi, vanadi, crôm, mangan, sắt, coban, và đồng, hoặc được phun hoặc được phủ bằng dung dịch phản ứng.

Lớp oxit 114 được tạo ra trực tiếp trên bề mặt cần xử lý, nhưng có thể nói rằng lớp oxit 114 được tạo ra trên bề mặt của chất cách điện. Tức là, lớp dẫn điện 10b có thể có giữa bề mặt của chất cách điện và lớp oxit 114. Nói cách khác, bề mặt cần xử lý có thể là chất cách điện hoặc lớp dẫn điện.

Fig. 2(b) và Fig. 3(b) thể hiện trạng thái trong đó lớp oxit 114 được tạo ra. Do lớp oxit 114 được tạo ra trong pha lỏng, nên lớp oxit 114 cũng được tạo ra trên thành bên trong 10hi của lỗ xuyên 10h. Trên Fig. 2(b) và Fig. 3(b), lớp oxit 114 được tạo ra trên thành bên trong 10hi của lỗ xuyên 10h được thể hiện bằng số chỉ dẫn "114i". Do lớp oxit 114 được tạo ra trong pha lỏng, nên màng liên tục đặc được tạo ra. Ở đây, "màng liên tục" có nghĩa là trạng thái trong đó không có khe hở nào được tạo ra giữa màng được tạo ra và bề mặt cần xử lý 12, và không có phần nào (được gọi là "bỏ sót màng") trong đó màng không được tạo ra trên toàn bộ bề mặt cần xử lý 12.

Do lớp oxit 114 được tạo ra trong pha lỏng, lớp oxit 114 được tạo ra một cách đồng nhất trên các thành bên trong của lỗ xuyên và via mù.

Dung dịch phản ứng có thể bao gồm dung dịch nước chứa flo và ion tiền chất oxit chẳng hạn như titan, silic, thiếc, ziriconi, kẽm, niken, indi, vanadi, crôm, mangan, sắt, coban, và đồng.

Ion tiền chất oxit có thể có mặt ở dạng M^{n+} (M: nguyên tố tiền chất, n: hóa trị của ion) và có thể thu được bằng cách hòa tan florua hoặc oxit của nguyên tố tiền chất trong axit flohydric. Ngoài ra, florua như vậy có thể được bổ sung một cách riêng rẽ. Các ví dụ về florua này bao gồm muối natri, muối kali, muối magiê, muối canxi, và muối amoni.

Ion tiền chất oxit có thể còn có mặt ở dạng phức flo (ví dụ, MF_6^{2-} *M: nguyên tố tiền chất), hoặc có thể là H_2MF_6 , hoặc ở dạng muối natri, muối kali, muối magiê, muối canxi, hoặc muối amoni. Do dung dịch phản ứng chứa flo, nên có khả năng hòa tan (khắc ăn mòn) bề mặt cần xử lý của đối tượng cần xử lý chẳng hạn như nền gốm hoặc nền thủy tinh. Do đó, pH có thể được điều chỉnh để ngăn sự khắc ăn mòn.

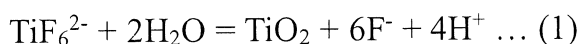
Nhiệt độ tiếp xúc của đối tượng cần xử lý 10 với dung dịch phản ứng tốt hơn là cao, tốt hơn là 20 đến 80°C, và tốt hơn nữa là 30 đến 70°C. Thời gian phản ứng được xác định dựa trên độ dày màng yêu cầu của lớp oxit 114. Thời gian phản ứng và độ dày màng thông thường có mối quan hệ tuyến tính, và độ dày màng là từ vài nm đến vài chục μm có thể thu được bằng cách điều chỉnh thời gian phản ứng.

Thành phần của dung dịch phản ứng tốt hơn là chứa nguyên tố tiền chất theo lượng lớn hơn hoặc bằng 1 mmol/L, và flo theo lượng mà có thể hòa tan hoàn toàn nguyên tố tiền chất này.

Ngoài ra, khi dung dịch phản ứng chứa chất phụ gia chẳng hạn như muối axit boric, muối nhôm, hoặc hydro peroxit, tốc độ tạo màng của lớp oxit 114 có thể được cải thiện. Do đó, nguyên tố bo hoặc nhôm có thể được chứa trong lớp oxit 114. Cơ chế này sẽ được mô tả dựa vào trường hợp ví dụ trong đó ion hexaflotitanat (TiF_6^{2-}) được sử dụng làm tiền chất oxit.

Khi ion hexaflotitanat (TiF_6^{2-}) được sử dụng, màng TiO_2 có thể được tạo ra trên bề mặt cần xử lý, bằng phản ứng sau đây dưới dạng lớp oxit 114.

Công thức hóa học 1

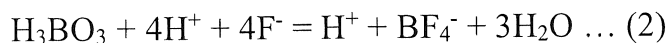


Phản ứng này là phản ứng thủy phân TiF_6^{2-} và được tăng tốc bằng cách bổ

sung các chất phụ gia chẳng hạn như muối axit boric, muối nhôm, hoặc hydro peroxit.

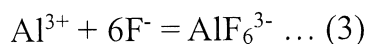
Ví dụ, khi axit boric được bổ sung, F^- trên phía bên phải của Công thức (1) được phản ứng bằng phản ứng của Công thức (2) để tạo ra BF_4^- . Kết quả là, phản ứng của Công thức (1) diễn ra ở phía bên phải, và có thể tăng tốc hình thành titan oxit trên bề mặt cần xử lý của đối tượng cần xử lý. Chất khơi mào phản ứng không bị giới hạn ở axit boric, và có thể là muối chẳng hạn như natri borat, amoni borat, hoặc kali borat.

Công thức hóa học 2



Tương tự như vậy, khi nguồn ion nhôm được bổ sung dưới dạng chất khơi mào phản ứng, AlF_6^{3-} được tạo ra bằng phản ứng của Công thức (3), sao cho phản ứng của Công thức (1) diễn ra ở phía bên phải. Kết quả là, có thể tăng tốc hình thành titan oxit trên bề mặt cần xử lý của đối tượng cần xử lý. Ngoài nhôm kim loại ra, muối axit vô cơ chẳng hạn như nhôm clorua, nhôm nitrat, hoặc nhôm sulfat, hoặc muối axit hữu cơ chẳng hạn như nhôm xitrat, nhôm lactat, hoặc nhôm axetat có thể được sử dụng một cách phù hợp làm nguồn ion nhôm.

Công thức hóa học 3



Ngoài ra, mặc dù không có khả năng tạo phức với ion flo, nhưng hydro peroxit cũng có thể được sử dụng một cách phù hợp làm chất khơi mào phản ứng. Hydro peroxit có đặc tính là thủy phân ion flotitanat. Kết quả là, các phức titan peroxy được tạo ra. Đây là tiền chất của titan oxit, và có thể được cho tiếp xúc với bề mặt cần xử lý của đối tượng cần xử lý ở trạng thái này. Kết quả là, có thể làm lắng titan oxit trên bề mặt cần xử lý của đối tượng cần xử lý, và thúc đẩy sự hình thành của lớp oxit.

Khi phản ứng, lớp oxit 114 được tạo ra trên bề mặt cần xử lý 12 của đối tượng cần xử lý 10, và có thể được tạo ra dưới dạng các hạt trong dung dịch phản ứng trong một vài trường hợp. Trong trường hợp này, để loại bỏ các hạt trong dung dịch phản ứng, bước loại bỏ một phần của dung dịch phản ứng, lọc nó thông

qua bộ lọc, và sau đó đưa nó trở lại hệ thống có thể được thực hiện. Đây gọi là bước lọc.

Bước loại bỏ flo

Trong lớp oxit 114 được tạo ra trên Fig. 2(c) và Fig. 3(c), flo vẫn còn lại. Flo dư này không biến mất hoặc bay hơi ngay cả khi rửa bằng nước hoặc để nguyên. Mặt khác, khi màng kim loại 20 được phân lớp trên lớp oxit 114 trong bước tiếp theo, flo dư được tách ra khỏi lớp oxit 114 bằng xử lý hóa học tại thời điểm phân lớp, xử lý gia nhiệt sau khi phân lớp hoặc tương tự, và gây hư hại cho màng kim loại 20. Do đó, sau khi tạo ra lớp 114, bước loại bỏ flo được thực hiện.

Trong cấu trúc màng phân lớp thu được bằng phương pháp tạo cấu trúc màng phân lớp theo sáng chế, hàm lượng flo trong lớp oxit 114 lớn hơn hoặc bằng 0,01% theo khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 1,0% theo khối lượng. Lượng flo dư trong lớp oxit 114 càng nhỏ, thì càng tốt. Lượng flo dư có thể là 0% theo khối lượng. Tuy nhiên, khó để khiến flo dư trong lớp oxit 114, được tạo ra bằng xử lý bằng cách sử dụng dung dịch phản ứng chứa flo trong chất lỏng, bằng không. Do đó, hàm lượng flo có thể nhỏ hơn hoặc bằng giới hạn phát hiện của thiết bị phát hiện. Ví dụ, hàm lượng này là 0,01% theo khối lượng.

Mặt khác, nếu flo trong lớp oxit 114 vượt quá 1,0% theo khối lượng, thì khi màng kim loại 20 được phân lớp hoặc thay đổi tiếp theo theo thời gian xuất hiện, flo được tách ra khỏi lớp oxit 114 và màng kim loại 20 được nâng lên, do đó gây ra hư hại chẳng hạn như tình trạng không phẳng, phồng lên rất nhỏ, nứt, và bong tróc. Ngoài ra, lượng chất xúc tác được mang dùng để mạ không điện cực được giảm, và màng kim loại khi mạ không điện cực ít có khả năng phát triển.

Như được thể hiện rõ trong các ví dụ được mô tả sau, các bước loại bỏ flo tốt hơn riêng biệt khác nhau tùy theo độ dày màng của lớp oxit 114 và loại kim loại được sử dụng trong lớp oxit. Khi độ dày màng của lớp oxit 114 lớn hơn hoặc bằng 200 nm, flo trong lớp oxit 114 có thể được loại bỏ, bằng cách sử dụng cả công đoạn xử lý ở 100°C đến 150°C và công đoạn xử lý bằng dung dịch kiềm với dung dịch có pH lớn hơn hoặc bằng 10,5, bất kể loại kim loại.

Ngoài ra, khi độ dày màng nhỏ hơn 200 nm và loại kim loại của lớp oxit 114 là kim loại mà tạo ra oxit lưỡng tính chẳng hạn như Sn (thiếc), Al (nhôm), Zn

(kẽm), Be (beryl), Ga (gali), Ge (germani), Pb (chì), Sb (antimon), Bi (bismut), và Cd (cadimi), flo trong lớp oxit 114 có thể được loại bỏ bằng cách kết hợp công đoạn xử lý ở 100°C đến 150°C và công đoạn xử lý bằng dung dịch kiềm với dung dịch có pH lớn hơn hoặc bằng 10,5, hoặc bằng công đoạn xử lý ở 150°C trở lên.

Ngoài ra, khi độ dày màng nhỏ hơn 200 nm và loại kim loại của lớp oxit 114 không phải là oxit lưỡng tính, flo trong lớp oxit 114 có thể được loại bỏ bằng công đoạn xử lý ở 150°C trở lên hoặc công đoạn xử lý bằng dung dịch kiềm có pH lớn hơn hoặc bằng 10,5.

Bước mang chất xúc tác

Trong bước mang chất xúc tác, tốt hơn là đưa chất xúc tác 30a, mà mạ không điện cực ở giai đoạn tiếp theo được kích hoạt, vào lớp oxit 114 và khiến lớp oxit 114 mang chất xúc tác. Nói cách khác, dung dịch chất xúc tác 30 là dung dịch chứa các ion chẳng hạn như vàng, paladi, hoặc bạc. Việc mang chất xúc tác đạt được bằng cách đưa chúng tiếp xúc với đối tượng cần xử lý 10 mà có lớp oxit 114 được tạo ra trên đó. Khi làm như vậy, phương pháp trong đó đối tượng cần xử lý 10, mà có lớp oxit 114, được ngâm trong bể chứa nước được điền đầy bằng dung dịch chất xúc tác 30 hoặc được phun hoặc được phủ với dung dịch này có thể được sử dụng một cách phù hợp. Fig. 2(d) và Fig. 3(d) thể hiện trạng thái trong đó chất xúc tác 30a được mang trên lớp oxit 114. Chất xúc tác 30a được mang có thể được gọi là lớp chất xúc tác. Tức là, lớp chất xúc tác được tạo ra trực tiếp trên lớp oxit 114.

Việc mang chất xúc tác 30a trên lớp oxit 114 đạt được do tính hấp phụ và khuếch tán bề mặt vào lớp oxit 114, và chất xúc tác 30a thông thường được mang ở trạng thái ion. Nó được khử thành kim loại bằng chất khử được chứa trong dung dịch mạ trong bước mạ không điện cực của giai đoạn tiếp theo, và có tác dụng như chất xúc tác lỗi, sao cho việc mạ được kích hoạt.

Nếu có mong muốn kim loại hóa trước chất xúc tác 30a trước bước mạ không điện cực, thì điều này đạt được bằng cách cho lớp oxit 114 tiếp xúc với dung dịch chứa ion thiếc hóa trị hai (Sn^{2+}), trước bước mang chất xúc tác để mang Sn^{2+} và làm nhay lớp oxit 114, và cho lớp oxit 114 tiếp xúc với dung dịch chất

xúc tác 30.

Ngoài ra, cũng đạt được bằng cách cho lớp oxit 114 tiếp xúc với chất khử trước khi mạ không điện cực sau khi cho lớp oxit 114 tiếp xúc với dung dịch chất xúc tác 30.

Ở đây, khi SnO được tạo ra dưới dạng lớp oxit 114, Sn^{2+} có mặt nhiều trong lớp này, và có chức năng là chất khử, sao cho lớp oxit 114 có thể mang chất xúc tác 30a ở dạng kim loại trong bước mang chất xúc tác.

Bước tạo màng thứ hai

Trong bước tạo màng thứ hai, màng kim loại 20 được tạo ra bằng cách sử dụng chất lỏng mạ không điện cực 118 sẵn có về mặt thương mại. Fig. 2(e) và Fig. 3(e) thể hiện trạng thái trong đó màng kim loại 20 được tạo ra trực tiếp chất xúc tác 30a. Tại thời điểm này, phương pháp mạ không điện cực được kích hoạt trong khi chất xúc tác 30a được mang trong bước mang chất xúc tác đóng vai trò là hạt nhân. Ví dụ, khi đồng được lựa chọn làm màng kim loại 20, dung dịch mạ sử dụng formaldehyt làm chất khử ngoài sử dụng đồng sulfat ra. Khi niken chứa photpho được lựa chọn làm màng kim loại 20, dung dịch mạ sử dụng axit phosphinic làm chất khử ngoài sử dụng niken sulfat ra. Chất lỏng mạ không điện cực 118 được lựa chọn tùy theo loại kim loại mong muốn, ứng suất bên trong, và tốc độ tạo màng, nhưng được điều chế có tính đến giá trị pH của dung dịch mạ và độ tan của lớp oxit 114.

Bước gia tăng độ dày màng bằng cách mạ điện

Độ dày của màng kim loại 20 thu được trong bước tạo màng thứ hai có thể được gia tăng bằng cách mạ điện. Trong trường hợp này, loại kim loại giống với loại kim loại của màng kim loại 20 thu được trong bước tạo màng thứ hai có thể được sử dụng để gia tăng độ dày của nó, nhưng loại kim loại khác cũng có thể được sử dụng. Chất lỏng mạ điện có thể là hóa chất sẵn có về mặt thương mại, nhưng được lựa chọn có tính đến loại kim loại mong muốn, ứng suất bên trong, và tốc độ tạo màng, sao cho mật độ dòng điện thích hợp (giá trị ASD) được thiết đặt.

Thiết bị sản xuất

Ngay bây giờ phần mô tả sẽ trình bày thiết bị 70 dùng để tạo cấu trúc màng phân lớp theo phương án hiện tại dựa vào Fig. 4. Thiết bị 70 dùng để tạo cấu trúc màng phân lớp được cấu thành bởi bộ phận tạo màng thứ nhất 72, bộ phận loại bỏ flo 78, bộ phận mang chất xúc tác 74, và bộ phận tạo màng thứ hai 76. Mặc dù không được thể hiện, nhưng thiết bị mà còn mà các sản phẩm điện tử thành phẩm 1 có thể cũng có thể có trong thiết bị 70.

Bộ phận tạo màng thứ nhất 72 tạo ra lớp oxit 114 trên bề mặt cần xử lý 12 của đối tượng cần xử lý 10 trong pha lỏng. Ở đây, đối tượng cần xử lý 10 sẽ được mô tả là loại cần được ngâm trong dung dịch phản ứng 80 chứa flo và các ion tiền chất oxit.

Bộ phận tạo màng thứ nhất 72 có bể chứa thứ nhất 72a, mà lưu trữ dung dịch phản ứng 80 chứa flo và các ion tiền chất oxit. Bể chứa thứ nhất 72a có thể được bố trí đường ống tuần hoàn 72d qua bộ lọc 72b, và bơm 72c được đặt trong đường ống tuần hoàn 72d. Ngoài ra, bộ gia nhiệt 72j có thể được bố trí trong bể chứa thứ nhất 72a.

Bể chứa thứ nhất 72a có thể còn được bố trí bể chứa chất khơi mào phản ứng 72e mà lưu trữ chất khơi mào phản ứng, đường ống 72f mà đưa chất khơi mào phản ứng vào bể chứa thứ nhất 72a, và van 72g mà điều khiển việc bơm chất khơi mào phản ứng vào bể chứa thứ nhất 72a.

Đối với bộ phận loại bỏ flo 78, thiết bị chẳng hạn như lò ủ và bể chứa xử lý bằng dung dịch kiềm có thể được lựa chọn một cách thích hợp tùy thuộc vào độ dày của lớp oxit 114 và loại kim loại như được mô tả ở trên.

Bộ phận mang chất xúc tác 74 ngâm đối tượng cần xử lý 10, được bố trí lớp oxit 114, trong dung dịch chất xúc tác 30 chứa các ion chẳng hạn như paladi và bạc các ion, mà có thể được sử dụng làm chất xúc tác dùng để mạ không điện cực. Dung dịch chất xúc tác 30 được lưu trữ trong bể chứa dung dịch chất xúc tác 74a. Bộ phận mạ không điện cực 76 lưu trữ chất lỏng mạ không điện cực 118 trong bể mạ 76a.

Tiếp theo, hoạt động của thiết bị 70 dùng để tạo cấu trúc màng phân lớp sẽ được mô tả cùng với quy trình xử lý của đối tượng cần xử lý 10. Giả định rằng đối tượng cần xử lý 10 là nền cách điện có các lỗ xuyên 10h. Ở đây, giả định rằng

nền cách điện có hai lỗ xuyên 10h. Đối tượng cần xử lý 10 được khốp với mặt nạ 64. Mặt nạ 64 được thiết kế chỉ để lộ bề mặt hoặc các bề mặt cần được xử lý 12 của đối tượng cần xử lý 10. Ở đây, giả định rằng các thành bên trong và các phần ngoại vi của các lỗ xuyên 10h và đường nối mà liên kết các lỗ xuyên 10h là các bề mặt cần được xử lý 12. Trên Fig. 4, mặt nạ chỉ dùng cho mặt phía trước của đối tượng cần xử lý 10 được thể hiện. Tuy nhiên, mặt sau của đối tượng cần xử lý 10 có thể được tạo mặt nạ.

Đối tượng cần xử lý 10 được khốp với mặt nạ 64 được ngâm trong bể chứa thứ nhất 72a, mà lưu trữ dung dịch phản ứng 80 chứa flo và các ion tiền chất oxit. Sau đó, chất khơi mào phản ứng được đưa từ bể chứa chất khơi mào phản ứng 72e vào bể chứa thứ nhất 72a qua đường ống 72f. Điều này dẫn đến sự hình thành của lớp oxit 114 trên bề mặt cần xử lý 12. Cần lưu ý rằng lớp oxit 114 có thể được tạo ra mà không cần sử dụng chất khơi mào phản ứng khi bể chứa thứ nhất 72a được gia nhiệt trước bằng bộ gia nhiệt 72j để gia tăng nhiệt độ của dung dịch phản ứng 80 chứa flo và các ion tiền chất oxit.

Ở trường hợp trong đó các hạt oxit mịn được làm lắng và được tạo huyền phù trong dung dịch phản ứng 80 chứa flo và các ion tiền chất oxit trong bể chứa thứ nhất 72a, bơm 72c được vận hành sao cho dung dịch phản ứng 80 chứa flo và các ion tiền chất oxit được tuần hoàn và được lọc trong đường ống tuần hoàn 72d qua bộ lọc 72b. Thông qua sự tuần hoàn này, các hạt oxit mịn được lọc ra.

Đối tượng cần xử lý 10 có lớp oxit 114 được tạo ra trên đó được rút khỏi bể chứa thứ nhất 72a, và mặt nạ 64 được loại bỏ. Sau đó, trong bộ phận loại bỏ flo 78, quy trình loại bỏ flo được thực hiện trên đối tượng cần xử lý 10. Ví dụ, quy trình loại bỏ flo là xử lý gia nhiệt ở các nhiệt độ giữa 100°C đến 150°C. Xử lý này loại bỏ flo trong lớp oxit 114 đến mức nhỏ hơn hoặc bằng 1,0% theo khối lượng. Đối tượng cần xử lý 10 sau đó được đặt trong bộ phận mang chất xúc tác 74, trong đó chất xúc tác 30a được tạo ra để bám dính vào bề mặt của lớp oxit 114.

Đối tượng cần xử lý 10 với chất xúc tác 30a được mang trên lớp oxit 114 được đặt vào bề mặt 76a trong bộ phận tạo màng thứ hai 76. Bề mặt 76a lưu trữ chất lỏng mạ không điện cực 118. Khi mạ không điện cực, lưới oxy trong chất lỏng mạ không điện cực tạo ra màng kim loại 20 với chất xúc tác 30a là các điểm bắt đầu, trong đó màng kim loại 20 được tạo ra với màng kim loại 20 tự đóng vai

trò là chất xúc tác. Theo cách này, thu được các sản phẩm điện tử 1, có màng kim loại 20 được tạo ra trên bề mặt cần xử lý 12 của đối tượng cần xử lý 10.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Màng được mạ trên màng LPD không được xử lý

Ở trường hợp trong đó bước loại bỏ flo không được thực hiện, các lớp oxit được tạo ra bằng phương pháp LPD được mạ, và trạng thái của các màng kim loại được kiểm tra. Đối với các nền, thủy tinh không kiềm, thủy tinh kiềm, thạch anh tổng hợp, và nhôm được sử dụng. Khi trước rửa, các nền này được ngâm trong 1M natri hydroxit dưới điều kiện chiếu xạ siêu âm trong khoảng 10 phút, ngoài ra được ngâm trong 0,1M axit flohydric (HF) trong khoảng 10 phút dưới điều kiện chiếu xạ siêu âm, và sau đó được rửa bằng nước tinh khiết. Các loại màng của các lớp oxit là thiếc oxit (SnO_2) và titan oxit (TiO_2).

Khi loại màng của lớp oxit là thiếc oxit (SnO_2), 0,01M thiếc florua (SnF_2 : CAS số 7783-47-3) được sử dụng làm dung dịch phản ứng chứa flo và ion tiền chất oxit, và 0,1M axit boric (H_3BO_3 : CAS số 10043-35-3) và 0,3M hydro peroxit (H_2O_2) được sử dụng làm chất phụ gia.

Khi loại màng của lớp oxit là titan oxit (TiO_2), 0,3M amoni hexaflotitanat ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$: CAS No. 16962-40-2) được sử dụng làm dung dịch phản ứng chứa flo và ion tiền chất oxit, và 0,1M axit boric (H_3BO_3) được sử dụng làm chất phụ gia. Trong mỗi trường hợp, độ dày màng được điều chỉnh bằng cách thay đổi thời gian phản ứng.

Nền có lớp oxit được tạo ra với độ dày xác định trước được rửa bằng nước tinh khiết, và sau đó được ngâm trong 0,1M thiếc clorua (SnCl_2) trong khoảng 2 phút, sau đó được rửa bằng nước tinh khiết và làm khô bằng cách thổi nitơ. Sau đó, nó được ngâm trong 100ppm paladi clorua (PdCl_2 : CAS số 7647-10-1) trong khoảng 1 phút để mang chất xúc tác trên đó. Tiếp theo, nền này được rửa bằng nước tinh khiết và được làm khô bằng cách thổi nitơ.

Sau khi chất xúc tác được mang, mạ NiP không điện cực hoặc mạ Cu không điện cực được thực hiện. Độ dày màng của màng kim loại là 0,8 đến 1,0 μm trong mỗi trường hợp. Sau khi tạo màng kim loại, nó được rửa lại bằng nước

tinh khiết, được làm khô bằng cách thổi nitơ, và được đưa vào xử lý ủ trong khoảng 1 giờ ở 200°C nếu cần.

Sau khi tạo màng kim loại hoặc thực hiện xử lý ủ, bề mặt của màng kim loại được quan sát trực quan, độ dày màng được đo bằng SEM, và hàm lượng flo được đo bằng thiết bị tia X huỳnh quang. Các kết quả được thể hiện ở Bảng 1.

Việc có mặt "các chỗ phồng lên" và "tình trạng không phẳng" hay không được kiểm tra khi kiểm tra trực quan. "Tình trạng không phẳng" do các bề mặt không bằng phẳng của các màng kim loại gây ra do các thay đổi về độ dày của các màng kim loại, và xuất hiện dưới dạng các thay đổi về độ bóng của các màng kim loại. Cụ thể hơn là, do sự thay đổi về hệ số phản xạ ánh sáng, các màng kim loại trông xỉn màu. Điều này được cho là do độ dày không bằng phẳng của các lớp xúc tác. Khi flo vẫn còn trên các bề mặt cần được xử lý 12, mật độ chất xúc tác giảm, và độ dày của lớp chất xúc tác trong vùng đó trở nên mỏng hơn. Đây được cho là nguyên nhân dẫn đến độ dày không bằng phẳng của các lớp xúc tác.

Đối với việc xác định cách kiểm tra, khi độ bóng của toàn bộ bề mặt kim loại được phân lớp là đồng nhất dưới ánh sáng huỳnh quang, "tình trạng không bằng phẳng không có mặt" được xác định. Khi bất kỳ phần nào của bề mặt này xỉn đi, "tình trạng không phẳng có mặt" được xác định.

"Các chỗ phồng lên" xuất hiện do liên kết không đủ giữa màng kim loại và bề mặt đế, điều này gây ra sự phân tách cục bộ của màng kim loại và tạo ra phần nhô hình bán cầu. Đây là do khi flo vẫn còn trên một vài phần của lớp oxit và hoàn toàn đẩy chất xúc tác, không có chất xúc tác nào trong các phần đó, sao cho lớp oxit dưới dạng đế không bám dính vào màng kim loại, và tạo ra màng kim loại trong trạng thái được phân tách. Khi xử lý gia nhiệt được áp dụng, flo vẫn còn bị bay hơi, và các chỗ phồng lên trở nên rõ rệt hơn.

Đối với việc xác định cách kiểm tra, khi một phần nhô hình bán cầu có thể được nhận biết trực quan bất kỳ có mặt trên toàn bộ bề mặt kim loại được phân lớp dưới đèn huỳnh quang, "có mặt các chỗ phồng lên" được xác định. Nếu không thì, "các chỗ phồng lên không có mặt" được xác định.

Bảng 1

Số	Nền	Lớp oxit			Màng kim loại được mạ		Hình dạng bên ngoài sau khi mạ		
		Loại màng	Độ dày màng	Hàm lượng Flo	Loại màng	Độ dày màng	Chỗ phồng lên		Tình trạng không bằng phẳng
							Loại màng	Sau khi ủ	
[-]	[-]	[-]	[nm]	[% trọng lượng]	[-]	[μm]	[-]	[-]	[-]
Mẫu sơ bộ 1	Thủy tinh không kiềm	Ti oxit	14	6,0	NiP không điện cực	0,8~1,0	Có mặt	Không ứng dụng	Có mặt
Mẫu sơ bộ 2	Thủy tinh không kiềm	Ti oxit	35	6,4	NiP không điện cực	0,8~1,0	Có mặt	Không ứng dụng	Có mặt
Mẫu sơ bộ 3	Thủy tinh không kiềm	Ti oxit	57	6,6	NiP không điện cực	0,8~1,0	Có mặt	Không ứng dụng	Có mặt
Mẫu sơ bộ 4	Thủy tinh không kiềm	Si oxit	25	1,9	NiP không điện cực	0,8~1,0	Có mặt	Không ứng dụng	Có mặt
Mẫu sơ bộ 5	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	33	2,6	NiP không điện cực	0,8~1,0	Có mặt	Không ứng dụng	Có mặt

Mẫu sơ bộ 6	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	61	2,2	NiP không điện cực	0,8~1,0	Có mặt	Không ứng dụng	Có mặt
Mẫu sơ bộ 7	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	112	2,6	NiP không điện cực	0,8~1,0	Có mặt	Không ứng dụng	Có mặt
Mẫu sơ bộ 8	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	100	2,3	NiP không điện cực	0,8~1,0	Có mặt	Không ứng dụng	Có mặt
Mẫu sơ bộ 9	Thạch anh tổng hợp	Sn oxit	110	3,0	NiP không điện cực	0,8~1,0	Không có mặt	Có mặt	Có mặt
Mẫu sơ bộ 10	Alumin	Sn oxit	102	3,2	NiP không điện cực	0,8~1,0	Không có mặt	Có mặt	Có mặt
Mẫu sơ bộ 11	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	112	2,6	Cu không điện cực	0,8~1,0	Có mặt	Không ứng dụng	Có mặt

Dựa vào Bảng 1, các mẫu sơ bộ 1 đến 3 tương ứng với trường hợp trong đó loại màng của lớp oxit là Ti. Các mẫu sơ bộ 4 đến 11 tương ứng với trường hợp trong đó loại màng của lớp oxit là Sn. Trong trường hợp các mẫu sơ bộ 8 đến 10, các nền được làm từ các vật liệu khác với thủy tinh không kiềm được sử dụng. Trong trường hợp mẫu sơ bộ 11, mạ Cu không điện cực được thực hiện.

Các bề mặt của tất cả các màng kim loại có khuyết tật mà có thể được xác định là tình trạng không phẳng. Trong các mẫu sơ bộ 1 đến 8 và 11, các chỗ phồng lên xuất hiện ngay sau khi mạ. Các mẫu này không được ủ.

Chỉ ở trường hợp trong đó các nền được làm từ thạch anh tổng hợp và alumin (các mẫu sơ bộ 9 và 10), các chỗ phồng lên ngay sau khi mạ không xuất hiện. Tuy nhiên, sau khi xử lý ủ, các chỗ phồng lên này xuất hiện. Có thể thấy rằng hàm lượng flo không tỷ lệ với độ dày màng của lớp oxit. Tuy nhiên, hàm lượng flo trong tất cả các mẫu sơ bộ vượt quá 1% theo khối lượng. Do đó người ta cho rằng các chỗ phồng lên và tình trạng không phẳng xuất hiện trên màng kim loại sau khi mạ do flo trong lớp oxit gây ra.

Định xứ của flo

Tiếp theo, mặt cắt ngang của lớp oxit trong mẫu sơ bộ 5 được quan sát bằng cách sử dụng phổ tán sắc năng lượng tia X kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM-EDX, transmission electron microscope - energy dispersive X-ray spectroscopy), và lượng flo ở các điểm theo chiều dày của màng được kiểm tra. Fig. 5 thể hiện ảnh của mặt cắt ngang.

Dựa vào Fig. 5, phần dải trắng là lớp oxit (dày 33nm). Phía trên và phía dưới dải trắng này, có màng kim loại và nền. Các phần không bằng phẳng được quan sát thấy giữa lớp oxit và màng kim loại. Các phần này được cho là nguyên nhân gây ra tình trạng không phẳng của màng kim loại. Bốn điểm được xác định sẽ có khoảng cách gần như bằng nhau theo chiều sâu từ bề mặt của lớp oxit, và flo được đo tại bốn điểm này. Các kết quả đo được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2

Điểm phân tích	Hàm lượng Flo
[-]	[% nguyên tử]
1	1,42
2	0,62
3	0,44
4	0,45

Dựa vào Bảng 2, hàm lượng flo là 1,42 % nguyên tử tại điểm 1 gần hơn với bề mặt, 0,62 % nguyên tử tại điểm 2 sâu theo chiều dày, và 0,44 % nguyên tử và 0,45 % nguyên tử tại các điểm 3 và 4 sâu hơn. Do đó người ta thấy rằng flo hầu như được định xứ gần bề mặt của lớp oxit.

Loại bỏ Flo bằng cách để nguyên

Mẫu sơ bộ 5 được để nguyên trong không khí để kiểm tra hàm lượng flo thay đổi như thế nào. Các kết quả được thể hiện ở Bảng 3.

Bảng 3

Nền	Màng LPD		Số ngày giữ lại	Hàm lượng flo
	Loại màng	Độ dày màng		
[-]	[-]	[nm]	[ngày]	[% trọng lượng]
Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	33	0	2,6
Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	33	2	2,7
Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	33	6	2,5
Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	33	9	2,4
Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	33	15	2,6

Số ngày để nguyên mẫu sơ bộ 5 được thay đổi thành 0, 2, 6, 9, và 15. Tuy nhiên, hàm lượng flo trong lớp oxit là khoảng 2,5% theo khối lượng, và về cơ bản không thể hiện sự thay đổi nào.

Các tác dụng của quy trình loại bỏ flo

Từ trên, người ta cho rằng việc tạo màng kim loại trên màng oxit được tạo

ra bằng phương pháp LPD sẽ khiến các nguyên tố flo vẫn còn trên bề mặt và bên trong màng, gây ra hư hại chẳng hạn như tình trạng không phẳng và các chỗ phồng lên đối với màng kim loại. Để giải quyết điều này, quy trình loại bỏ flo khỏi lớp oxit được bổ sung trước khi màng kim loại được tạo ra bằng cách mạ. Các mẫu được đưa vào quy trình loại bỏ flo sau khi tạo ra lớp oxit trên nền, và sau đó được cho phép mang chất xúc tác trên đó, tiếp theo là mạ không điện cực và mạ điện để tạo ra màng kim loại.

Hàm lượng flo của các mẫu, có lớp oxit được tạo ra và flo được loại bỏ, được đo theo cách định lượng bằng huỳnh quang tia X, và hư hại trên màng do việc loại bỏ flo gây ra được quan sát bằng kính hiển vi quang học. Đối với hư hại, lớp oxit có vết nứt hoặc lớp oxit bị hòa tan và bị biến mất được xác định là "hư hại có mặt". Ngoài ra, lượng chất xúc tác được mang trong các mẫu sau khi chất xúc tác được mang được xác định theo cách định lượng bằng máy phân tích huỳnh quang tia X. Sau khi màng kim loại được tạo ra, độ dày màng của các mẫu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử, và sự có mặt hoặc không có mặt của tình trạng không phẳng và các chỗ phồng lên được xác định bằng cách kiểm tra trực quan. Lớp oxit và lớp chất xúc tác được tạo ra bằng các quy trình tương tự như các quy trình trong các mẫu sơ bộ.

Quy trình loại bỏ flo bằng cách ủ

Việc ủ được thực hiện như quy trình loại bỏ flo. Các kết quả được thể hiện ở Bảng 4.

Bảng 4

Số	Nền	Bước LPD				Bước mang chất xúc tác	Bước mạ				Hình dạng bên ngoài sau khi mạ		
		Màng LPD		Màng LPD được ủ (120 phút)			Mạ không điện cực		Mạ điện		Các chỗ phồng lên		Tình trạng không bằng phẳng
		Loại màng	Độ dày màng	Nhiệt độ	Hàm lượng Flo	Hư hại	Loại màng	Độ dày màng	Loại màng	Độ dày màng	Ngày sau khi mạ	Sau khi ủ	
		[-]	[nm]	[°C]	[% trọng lượng]	[-]	[-]	[μm]	[-]	[μm]	[-]	[-]	[-]
Mẫu 1	Thủy tinh không kiểm	Ti oxit	35	50	5,78	Không có mặt	0,001	NiP	0,8~1,0	Không được áp dụng	Không được áp dụng	Có mặt	Có mặt
Mẫu 2	Thủy tinh không kiểm	Ti oxit	35	100	3,62	Không có mặt	0,001	NiP	0,8~1,0	Không được áp dụng	Không được áp dụng	Có mặt	Có mặt
Mẫu 3	Thủy tinh không kiểm	Ti oxit	35	150	0,68	Không có mặt	0,006	NiP	0,8~1,0	Không được áp dụng	Không được áp dụng	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 4	Thủy tinh không kiểm							NiP	0,8~1,0	Cu	9~10	Không có mặt	Không có mặt

Mẫu 5	Thủy tinh không kiểm	Ti oxit	35	200	0,42	Không có mặt	0,007	Cu	0,5~0,6	Không được áp dụng	Không được áp dụng	Không có mặt	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 6	Thủy tinh không kiểm							Cu	0,5~0,6	Cu	9~10	Không có mặt	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 7	Thủy tinh không kiểm	Sn oxit	36	50	2,33	Không có mặt	0,002	NiP	0,8~1,0	Không được áp dụng	Không được áp dụng	Có mặt	Không được áp dụng	Có mặt
Mẫu 8	Thủy tinh không kiểm	Sn oxit	36	100	2,02	Không có mặt	0,002	NiP	0,8~1,0	Không được áp dụng	Không được áp dụng	Có mặt	Không được áp dụng	Có mặt
Mẫu 9	Thủy tinh không kiểm	Sn oxit	35,5	150	0,49	Không có mặt	0,005	NiP	0,8~1,0	Không được áp dụng	Không được áp dụng	Không có mặt	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 10	Thủy tinh không kiểm							NiP	0,8~1,0	Cu	9~10	Không có mặt	Không có mặt	Không có mặt

Mẫu 11	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	35,5	200	0,32	Không có mặt	0,006	Cu	0,5~0,6	Không được áp dụng	Không được áp dụng	Không có mặt	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 12	Thủy tinh không kiềm							Cu	0,5~0,6	Cu	9~10	Không có mặt	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 13	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	61	200	0,48	Không có mặt	0,007	NiP	0,8~1,0	Không được áp dụng	Không được áp dụng	Không có mặt	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 14	Thủy tinh không kiềm							NiP	0,8~1,0	Cu	9~10	Không có mặt	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 15	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	112	200	0,31	Không có mặt	0,006	Cu	0,5~0,6	Không được áp dụng	Không được áp dụng	Không có mặt	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 16	Thủy tinh không kiềm							Cu	0,5~0,6	Cu	9~10	Không có mặt	Không có mặt	Không có mặt

Mẫu 17	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	152	200	0,23	Không có mặt	0,006	Cu	0,5~0,6	Không được áp dụng	Không được áp dụng	Không có mặt	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 18	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	199	200	0,5	Không có mặt	0,007	Cu	0,5~0,6	Cu	9~10	Không có mặt	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 19	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	199	200	0,5	Không có mặt	0,007	Cu	0,5~0,6	Không được áp dụng	Không được áp dụng	Không có mặt	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 20	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	199	200	0,5	Không có mặt	0,007	Cu	0,5~0,6	Cu	9~10	Không có mặt	Không có mặt	Không có mặt

Dựa vào Bảng 4, hàm lượng flo trong màng LPD sau khi ủ trong khoảng 120 phút ở nhiệt độ quy định được kiểm tra. Hàm lượng flo được giảm xuống nhỏ hơn 1% theo khối lượng ở các nhiệt độ trên 150°C (các mẫu 3 đến 6, và 9 đến 20). Các mẫu (1, 2, 7, và 8) có hàm lượng flo vượt quá 1% theo khối lượng thấp hơn về lượng mang chất xúc tác mang so với các mẫu khác. Do các chỗ phồng lên và tình trạng không phẳng của màng được xác nhận trong các mẫu này tại thời điểm khi mạ không điện cực được ứng dụng, nên mạ điện không được ứng dụng cho các mẫu này.

Khi hàm lượng flo nhỏ hơn 1% theo khối lượng, các chỗ phồng lên và tình trạng không phẳng không xuất hiện trong màng kim loại cuối. Việc ủ màng kim loại cũng không tạo ra các chỗ phồng lên.

Từ các kết quả ở trên, người ta thấy rằng khi hàm lượng flo của lớp oxit nhỏ hơn hoặc bằng 1% theo khối lượng, màng kim loại được tạo ra trên lớp oxit không bị hư hại, sao cho màng kim loại đồng nhất có thể được tạo ra. Điều này không phụ thuộc vào loại màng của lớp oxit hoặc loại màng được mạ không điện cực.

Quy trình loại bỏ flo bằng xử lý hóa học

Xử lý hóa học được thực hiện như quy trình loại bỏ flo. Các kết quả được thể hiện ở Bảng 5.

Bảng 5

Số	Nền	Bước LPD		Bước loại bỏ Flo					Bước mang chất xúc tác	Bước mạ		Hình dạng bề ngoài sau khi mạ			
		Màng LPD		Màng LPD sau khi xử lý hóa học (30 phút)					Lượng mang chất xúc tác	Mạ không điện cực		Mạ điện		Các chỗ phồng lên	
		Loại màng	Độ dày màng	Loại hóa chất	pH	Hàm lượng Flo	Hư hại	[$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	Loại màng	Độ dày màng	Loại màng	Độ dày màng	Ngày sau khi mạ		Sau khi ủ
		[-]	[nm]	[-]	[-]	[% trọng lượng]	[-]	[$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	[-]	[-]	[-]	[μm]	[-]	[-]	[-]
Mẫu 21	Thủy tinh không kiềm	Ti oxit	35	H ₂ SO ₄	<0	4,159	Không có mặt	0,001	NiP	0,8~1,0	-	-	Có mặt	Không được áp dụng	
Mẫu 22	Thủy tinh không kiềm	Ti oxit	35	HCl	<0	3,54	Không có mặt	0,001	NiP	0,8~1,0	-	-	Có mặt	Không được áp dụng	
Mẫu 23	Thủy tinh không kiềm	Ti oxit	35	Nước siêu tinh khiết	≈7	6,24	Không có mặt	0	NiP	0,8~1,0	-	-	Có mặt	Không được áp dụng	
Mẫu 24	Thủy tinh không kiềm	Ti oxit	35	NaOH	10,5	0,78	Không có mặt	0,007	NiP	0,8~1,0	-	-	Không có mặt	Không có mặt	
Mẫu 25	Thủy tinh không kiềm												NiP	0,8~1,0	Không có mặt

Mẫu 26	Thủy tinh không kiềm	Ti oxit	35	NaOH	12,7	0,53	Không có mặt	0,008	Cu	0,5~0,6	-	-	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 27	Thủy tinh không kiềm								Cu	0,5~0,6	Cu	9~10	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 28	Thủy tinh không kiềm								Cu	0,5~0,6	-	-	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 29	Thủy tinh không kiềm	Ti oxit	35	KOH	13	0,423	Không có mặt	0,007	Cu	0,5~0,6	Cu	9~10	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 30	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	36	H ₂ SO ₄	<0	1,39	Không có mặt	0,001	NiP	0,8~1,0	-	-	Có mặt	Không được áp dụng
Mẫu 31	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	36	HCl	<0	1,23	Không có mặt	0,001	NiP	0,8~1,0	-	-	Có mặt	Không được áp dụng
Mẫu 32	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	36	Nước siêu tinh khiết	≠7	2,43	Không có mặt	0	NiP	0,8~1,0	-	-	Có mặt	Không được áp dụng
Mẫu 33	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	36	NaOH	10,5	0	Có mặt (bị hòa tan và biến mất)	0	NiP	0 (không được kích hoạt)	-	-	-	-

Mẫu 34	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	36	NaOH	12,7	0	Có mặt (bị hòa tan và bị biến mất)	0	Cu	⁰ (không được kích hoạt)	-	-	-	-
Mẫu 35	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	36	KOH	13	0	Có mặt (bị hòa tan và bị biến mất)	0	Cu	⁰ (không được kích hoạt)	-	-	-	-
Mẫu 36	Thủy tinh không kiềm	Sn oxit	25	NaOH	10,5	0,45	Không có mặt	0,007	Cu	0,5~0,6	-	-	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 37	Thủy tinh không kiềm								Cu	0,5~0,6	Cu	9~10	Không có mặt	Không có mặt

Dựa vào Bảng 5, các mẫu 21 đến 29 tương ứng với trường hợp trong đó loại màng của lớp oxit là Ti oxit, các mẫu 30 đến 36 tương ứng với trường hợp trong đó loại màng là Sn oxit, và mẫu 37 tương ứng với trường hợp trong đó loại màng là Si oxit. Đối với xử lý hóa học, các mẫu đều được ngâm trong dung dịch chứa axit sulfuric, axit clohydric, nước siêu tinh khiết, natri hydroxit, hoặc kali hydroxit trong khoảng 30 phút. pH của mỗi dung dịch được thể hiện trong Bảng 5. Kết quả của việc kiểm tra hàm lượng flo của các lớp oxit sau khi xử lý là, flo được giảm xuống bằng xử lý bằng dung dịch kiềm. Tuy nhiên, khi loại màng của lớp oxit là Sn oxit, lớp oxit này tự bị hòa tan và bị biến mất bằng dung dịch kiềm. Điều này được cho là do Sn là oxit lưỡng tính.

Các mẫu (24 đến 29, 36, và 37) có hàm lượng flo nhỏ hơn hoặc bằng 1% theo khối lượng dễ dàng đi qua bước mạ tiếp theo, và các chỗ phồng lên và tình trạng không phẳng của màng kim loại không xuất hiện trong cả trường hợp trong đó chỉ mạ không điện cực được ứng dụng và trường hợp trong đó mạ điện được ứng dụng sau khi mạ không điện cực. Việc ủ màng kim loại cũng không tạo ra các chỗ phồng lên.

Mặt khác, các mẫu (21 đến 23, và 30 đến 35), trong đó hàm lượng flo trong lớp oxit lớn hơn hoặc bằng 1% theo khối lượng, được xác nhận có các chỗ phồng lên trong màng kim loại được tạo ra bằng cách mạ không điện cực.

Như được mô tả ở trên, công đoạn xử lý kiềm có pH lớn hơn hoặc bằng 10,5 là phù hợp giống như xử lý hóa học. Tuy nhiên, người ta thấy rằng khi loại màng của lớp oxit là oxit lưỡng tính, màng này tự hòa tan. Do đó, khi loại màng của lớp oxit là oxit lưỡng tính, quy trình loại bỏ flo bằng xử lý ủ là phù hợp.

Quy trình loại bỏ flo đối với màng dày

Các mẫu được mô tả cho đến đây có các lớp oxit tương đối mỏng nhỏ hơn hoặc bằng 200 nm. Tuy nhiên, lớp oxit có sự thay đổi về độ dày màng có thể được yêu cầu vì các nguyên nhân khác nhau. Do đó, các tác dụng của quy trình loại bỏ flo được xác nhận đối với các lớp có độ dày lớn hơn hoặc bằng 200 nm. Các kết quả được thể hiện ở Bảng 6.

Bảng 6

Số	Nền	Bước LPD			Bước loại bỏ Flo							
		Loại màng	Độ dày màng	Hàm lượng Flo [% trọng lượng]	ủ (120 phút)			Xử lý kiềm (30 phút)				
					Nhiệt độ	Hàm lượng Flo [% khối lượng]	Hư hại	Loại hóa chất	pH	Hàm lượng Flo [% khối lượng]	Hư hại	
[-]	[-]	[-]	[nm]	[% trọng lượng]	[°C]	[% khối lượng]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
Mẫu 38	Thủy tinh không kiểm	SnO ₂	251	2,28	200	0,32	Vết nứt xuất hiện	NaOH	10,5	0	Bị phân tách	
Mẫu 39	Thủy tinh không kiểm	SnO ₂	251	2,28	150	0,49	Vết nứt xuất hiện	NaOH	10,5	0,38	Bị phân tách	
Mẫu 40	Thủy tinh không kiểm	SnO ₂	251	2,28	100	2,02	Không có mặt	NaOH	10,5	0,69	Không có mặt	
Mẫu 41	Thủy tinh không kiểm	SnO ₂	251	2,28								
Mẫu 42	Thủy tinh không kiểm	SnO ₂	251	2,28								
Mẫu 43	Thủy tinh không kiểm	SnO ₂	251	2,28	50	2,28	Không có mặt	NaOH	10,5	0	Màng bị hòa tan	
Mẫu 44	Thủy tinh không kiểm	SnO ₂	251	2,28								

Số	Bước mang chất xúc tác	Bước mạ				Hình dạng bề ngoài sau khi mạ		
		Mạ không điện cực		Mạ điện		Các chỗ phồng lên		Tình trạng không bằng phẳng
		Loại màng	Độ dày màng [μm]	Loại màng	Độ dày màng [μm]	Ngay sau khi mạ	Sau khi ủ	Ngay sau khi mạ
		[-]		[-]		[-]		[-]
Mẫu 38	0	NiP	0 (không được kích hoạt)	-	-	-	-	-
Mẫu 39	0	NiP	0 (không được kích hoạt)	-	-	-	-	-
Mẫu 40	0,009	NiP	0,8~1,0	Không được ứng dụng	Không được ứng dụng	Không có mặt	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 41		NiP	0,8~1,0	Cu	9~10	Không có mặt	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 42		Cu	0,5~0,6	-	-	Không có mặt	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 43		Cu	0,5~0,6	Cu	9~10	Không có mặt	Không có mặt	Không có mặt
Mẫu 44	0	NiP	0 (không được kích hoạt)	-	-	-	-	-

Dựa vào Bảng 6, các mẫu (38 và 39) có loại màng của lớp oxit là Sn oxit và độ dày màng lớn hơn hoặc bằng 200 nm có vết nứt được tạo ra bằng xử lý ủ ở 200°C và 150°C (120 phút). Ở nhiệt độ ủ 100°C hoặc 50°C, không có các vết nứt nào được tạo ra (các mẫu 40 đến 44). Tuy nhiên, ở nhiệt độ ủ 100°C, flo không được loại bỏ, như được thể hiện với các mẫu (7 và 8) trong Bảng 4.

Do đó, xử lý hóa học với kiềm có pH là 10,5 còn được thực hiện. Như được thể hiện với mẫu 33 trong Bảng 5, đây là điều kiện mà màng có độ dày màng mỏng bị hòa tan và bị biến mất. Tuy nhiên, trong các mẫu (40 đến 43) được ủ ở 100°C trong khoảng 120 phút, flo được loại bỏ mà không khiến màng bị hòa tan. Tuy nhiên, mẫu 44 có nhiệt độ ủ 50°C bị hòa tan và bị biến mất. Do đó, người ta cho rằng xử lý ủ phù hợp có thể nung lớp oxit và tạo độ bền cho xử lý kiềm. Cần lưu ý rằng xử lý kiềm tại thời điểm này không gây hư hại cho màng oxit ngay cả ở pH 12. Ngoài ra, khi các mẫu 38 và 39 mà có vết nứt được đưa vào xử lý kiềm theo cách tương tự, các màng được phân tách khỏi các nền.

Màng kim loại đồng nhất được tạo ra trên lớp oxit trong đó flo được loại bỏ xuống nhỏ hơn hoặc bằng 1% theo khối lượng bằng xử lý ủ ở 100°C và xử lý hóa học ở pH là 10,5. Trong cả trường hợp trong đó chỉ mạ không điện cực được ứng dụng và trường hợp trong đó mạ điện được ứng dụng sau khi mạ không điện cực, không có hư hại màng nào chẳng hạn như các chỗ phồng lên và tình trạng không phẳng. Khi xử lý ủ được ứng dụng cho màng, các chỗ phồng lên của màng không xuất hiện. Trong các mẫu 38 đến 44, loại màng của lớp oxit là Sn, mà là oxit lưỡng tính. Tuy nhiên, được xác nhận rằng trong trường hợp Ti là acid oxit, và flo có thể được loại bỏ bằng xử lý tương tự.

Như được mô tả ở trên, khi độ dày màng lớn hơn hoặc bằng 200 nm, flo trong lớp oxit 114 có thể được loại bỏ, bất kể loại kim loại, bằng cách sử dụng cả công đoạn xử lý ủ ở 100°C đến 150°C và công đoạn xử lý bằng dung dịch kiềm với dung dịch có pH lớn hơn hoặc bằng 10,5.

Ngoài ra, khi độ dày màng nhỏ hơn 200 nm và loại kim loại của lớp oxit 114 là kim loại mà tạo ra oxit lưỡng tính chẳng hạn như Sn (thiếc), Al (nhôm), Zn (kẽm), Be (beryl), Ga (gali), Ge (germani), Pb (chì), Sb (antimon), Bi (bismut), và Cd (cadimi), flo có thể được loại bỏ khỏi lớp oxit 114 bằng cách sử dụng cả công đoạn xử lý ủ ở 100°C đến 150°C và công đoạn xử lý bằng dung dịch kiềm

với dung dịch có pH lớn hơn hoặc bằng 10,5, hoặc bằng công đoạn xử lý ở 150°C trở lên.

Ngoài ra, khi độ dày màng nhỏ hơn 200 nm và loại kim loại của lớp oxit 114 không phải là oxit lưỡng tính, flo trong lớp oxit 114 có thể được loại bỏ bằng công đoạn xử lý ở 150°C trở lên hoặc công đoạn xử lý bằng dung dịch kiềm có pH lớn hơn hoặc bằng 10,5.

Khả năng ứng dụng công nghiệp

Cấu trúc màng phân lớp và phương pháp sản xuất cấu trúc màng phân lớp theo sáng chế không những có thể được sử dụng cho các sản phẩm liên quan đến điện tử chẳng hạn như các bảng mạch, các mạch bán dẫn, và các thành phần điện tử, mà còn được sử dụng cho các màng bảo vệ và các màng thành phẩm dùng để trang trí.

Danh mục các số chỉ dẫn

- 1 sản phẩm điện tử
- 10 đối tượng cần xử lý
- 10a nền cách điện
- 10b lớp dẫn điện
- 10h lỗ xuyên
- 10hi thành bên trong
- 12 bề mặt cần xử lý
- 12a phần mặt cắt ngang
- 12b phần mặt cắt ngang
- 16 các tia cực tím
- 118 chất lỏng mạ không điện cực
- 20 màng kim loại

- 20i màng kim loại trong lỗ xuyên
- 30 dung dịch chất xúc tác
- 30a chất xúc tác
- 64 mặt nạ
- 70 thiết bị tạo màng kim loại
- 72 bộ phận tạo màng thứ nhất
- 72a bể chứa thứ nhất
- 72b bộ lọc
- 72d đường ống tuần hoàn
- 72c bơm
- 72e bể chứa chất khơi mào phản ứng
- 72f đường ống
- 72j bộ gia nhiệt
- 72g van
- 74 bộ phận mang chất xúc tác
- 74a bể chứa dung dịch chất xúc tác
- 76 bộ phận tạo màng thứ hai
- 76a bể chứa thứ hai
- 78 bộ phận loại bỏ flo
- 80 dung dịch phản ứng chứa flo và ion tiền chất oxit
- 114 lớp oxit
- 114i lớp chứa titan oxit được tạo ra trên thành bên trong của lỗ xuyên
- 118 chất lỏng mạ không điện cực

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Cấu trúc màng phân lớp bao gồm:

đối tượng cần xử lý, đối tượng cần xử lý này được làm từ chất cách điện hoặc chất cách điện có lớp dẫn điện được tạo ra trước trên bề mặt của nó;

lớp oxit được tạo ra trên bề mặt của đối tượng cần xử lý;

lớp chất xúc tác được bố trí trên lớp oxit; và

lớp kim loại được bố trí trên lớp chất xúc tác; trong đó:

hàm lượng flo của lớp oxit lớn hơn hoặc bằng 0,01% theo khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 1,0% theo khối lượng.

2. Cấu trúc màng phân lớp theo điểm 1, trong đó loại nguyên tố được chứa trong lớp oxit là ít nhất một loại được lựa chọn từ titan, silic, thiếc, ziriconi, kẽm, niken, indi, vanadi, crôm, mangan, sắt, coban, và đồng.

3. Cấu trúc màng phân lớp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó lớp chất xúc tác chứa ít nhất một loại nguyên tố được lựa chọn từ vàng, paladi, và bạc.

4. Cấu trúc màng phân lớp theo điểm 3, trong đó lớp kim loại thứ hai được tạo ra trên lớp kim loại.

5. Cấu trúc màng phân lớp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó lớp kim loại chứa ít nhất một loại trong số niken hoặc đồng.

6. Phương pháp sản xuất cấu trúc màng phân lớp bao gồm:

bước tạo màng thứ nhất là tạo ra lớp oxit trên bề mặt cần xử lý của đối tượng cần xử lý bằng cách cho bề mặt cần xử lý tiếp xúc với dung dịch phản ứng chứa flo và tiền chất oxit, đối tượng cần xử lý được làm từ chất cách điện hoặc chất cách điện có lớp dẫn điện được tạo ra trước trên bề mặt của nó;

bước loại bỏ flo là loại bỏ flo trong lớp oxit;

bước mang chất xúc tác là tạo ra lớp chất xúc tác bằng cách cho lớp oxit tiếp xúc với chất lỏng xúc tác; và

bước tạo màng thứ hai là tạo ra màng kim loại trên lớp chất xúc tác bằng phương pháp mạ không điện cực.

7. Phương pháp sản xuất cấu trúc màng phân lớp theo điểm 6, trong đó tiền chất oxit bao gồm ít nhất một hoặc nhiều nguyên tố được lựa từ titan, silic, thiếc, ziriconi, kẽm, niken, indi, vanadi, crôm, mangan, sắt, coban, và đồng.

8. Phương pháp sản xuất cấu trúc màng phân lớp theo 6, trong đó dung dịch phản ứng bao gồm ít nhất một loại trong số muối axit boric, muối nhôm, và hydro peroxit.

9. Phương pháp sản xuất cấu trúc màng phân lớp theo điểm 6, trong đó chất lỏng xúc tác chứa ít nhất một loại nguyên tố được lựa chọn từ vàng, paladi, và bạc.

10. Phương pháp sản xuất cấu trúc màng phân lớp theo điểm 6, còn bao gồm bước mạ điện là tạo ra lớp kim loại thứ hai trên lớp kim loại bằng phương pháp mạ điện.

11. Phương pháp sản xuất cấu trúc màng phân lớp theo bất kỳ trong số các điểm 6 và 10, trong đó lớp kim loại được tạo ra bằng phương pháp mạ không điện cực chứa ít nhất một loại nguyên tố được lựa chọn từ niken và đồng.

12. Phương pháp sản xuất cấu trúc màng phân lớp theo điểm 6, trong đó:

độ dày của lớp oxit lớn hơn hoặc bằng 200 nm; và

bước loại bỏ flo bao gồm:

công đoạn ủ là ủ lớp oxit ở 100°C trở lên và ở 150°C trở xuống,

và

công đoạn cho lớp oxit tiếp xúc với dung dịch kiềm có pH lớn hơn hoặc bằng 10,5, sau khi công đoạn ủ.

13. Phương pháp sản xuất cấu trúc màng phân lớp theo điểm 6, trong đó:

độ dày của lớp oxit nhỏ hơn 200 nm;

lớp oxit được tạo ra từ oxit lưỡng tính; và

bước loại bỏ flo bao gồm bất kỳ trong số:

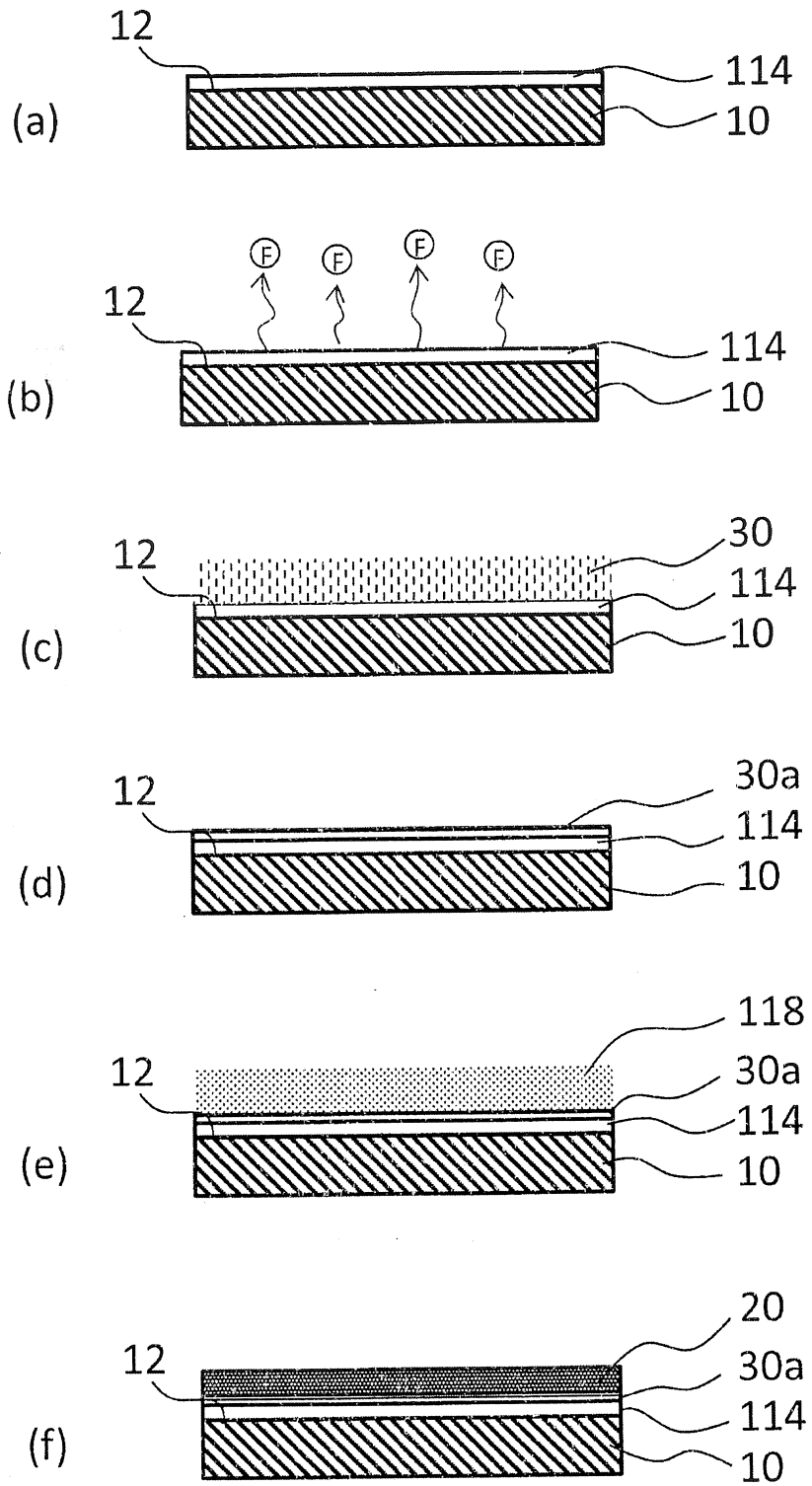
công đoạn ủ lớp oxit ở 150°C trở lên; hoặc
công đoạn ủ lớp oxit ở 100°C trở lên và ở 150°C trở xuống, và
công đoạn cho lớp oxit tiếp xúc với dung dịch kiềm có pH lớn hơn
hoặc bằng 10,5, sau công đoạn ủ.

14. Phương pháp sản xuất cấu trúc màng phân lớp theo điểm 6, trong đó:

độ dày của lớp oxit nhỏ hơn 200 nm;
lớp oxit được tạo ra từ vật liệu khác với oxit lưỡng tính; và
bước loại bỏ flo bao gồm bất kỳ trong số:
công đoạn ủ lớp oxit ở 150°C trở lên; hoặc
công đoạn cho lớp oxit tiếp xúc với dung dịch kiềm có pH lớn hơn
hoặc bằng 10,5.

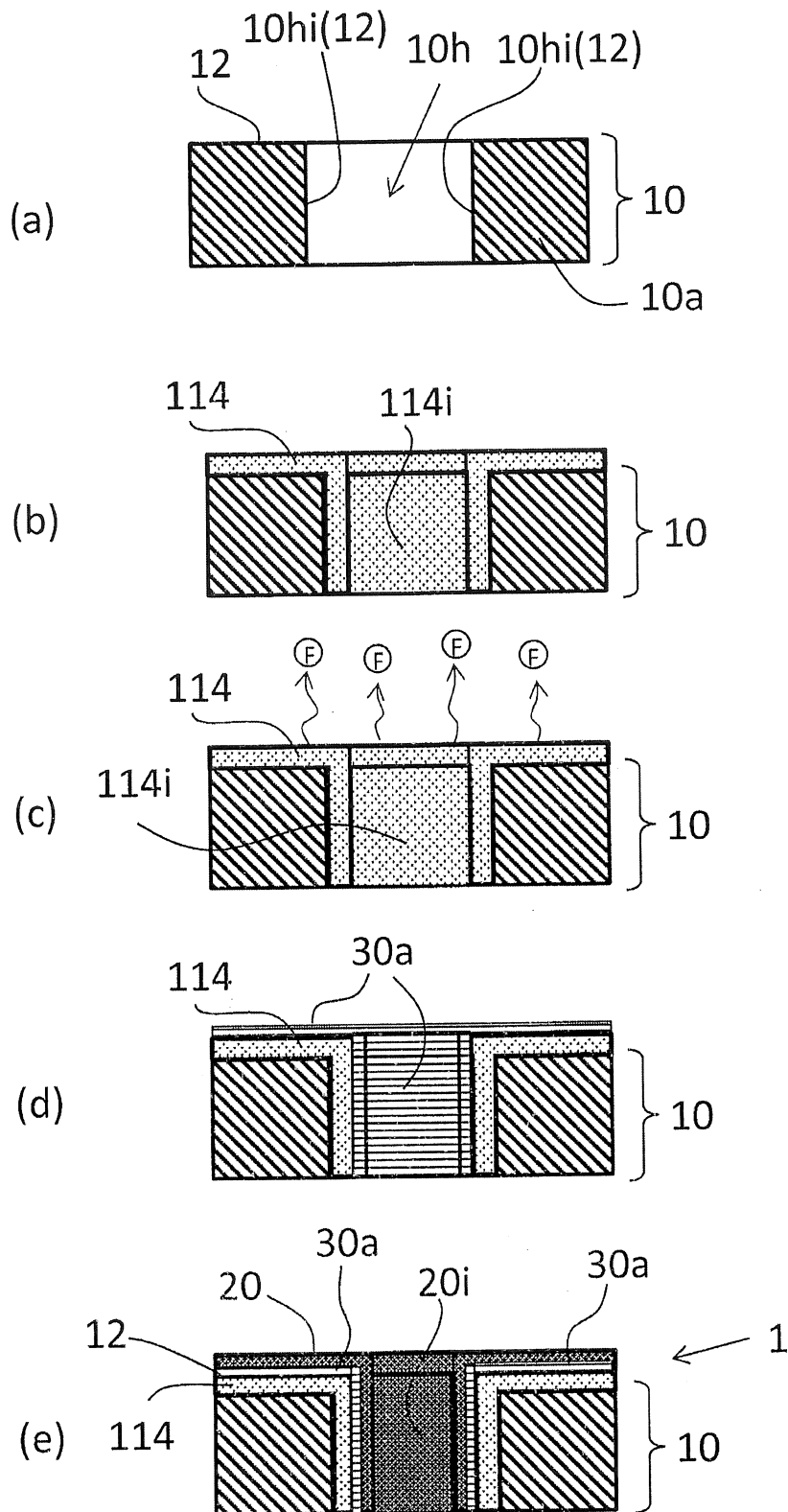
1/5

[Fig. 1]



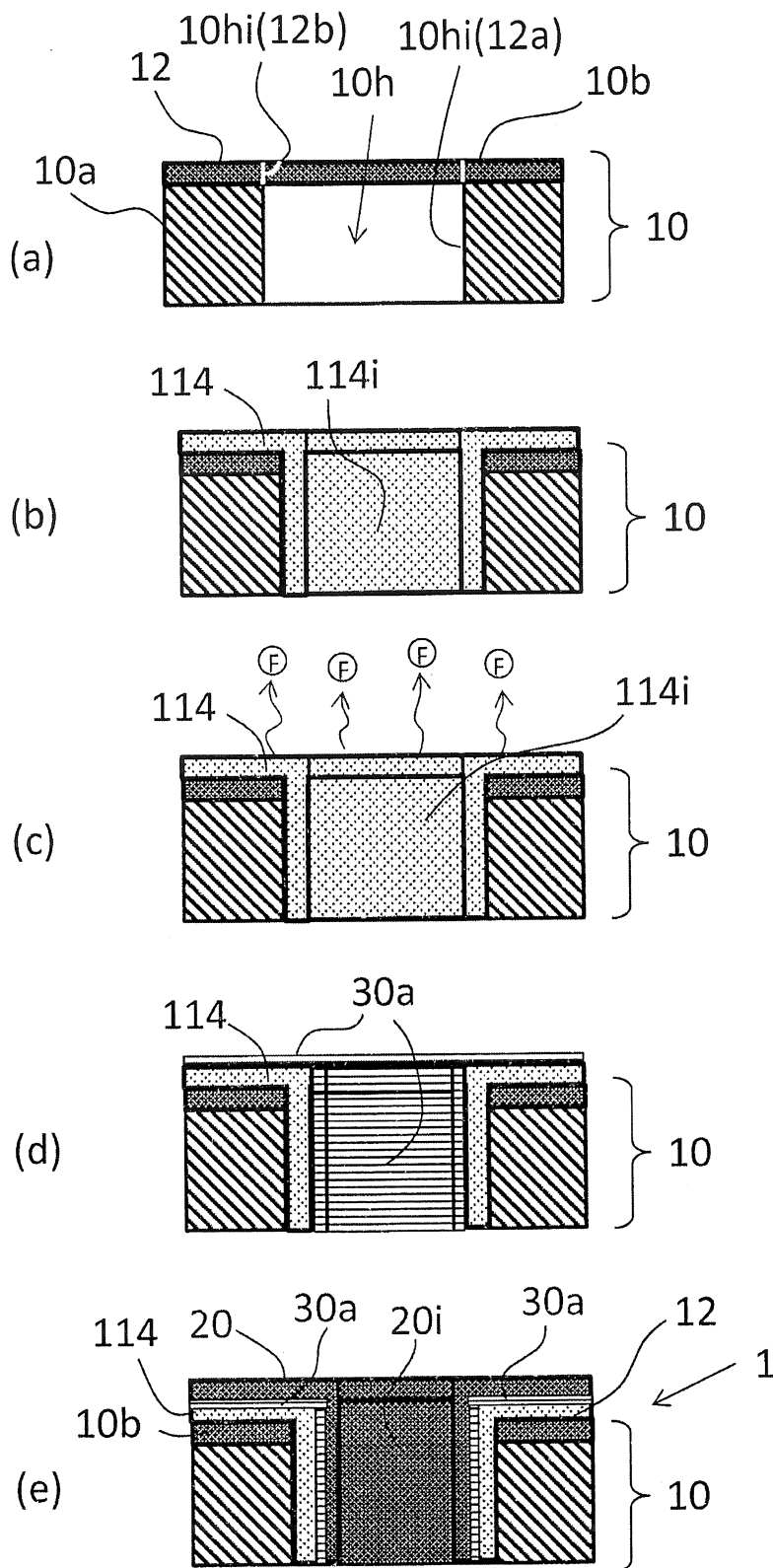
2/5

[Fig. 2]



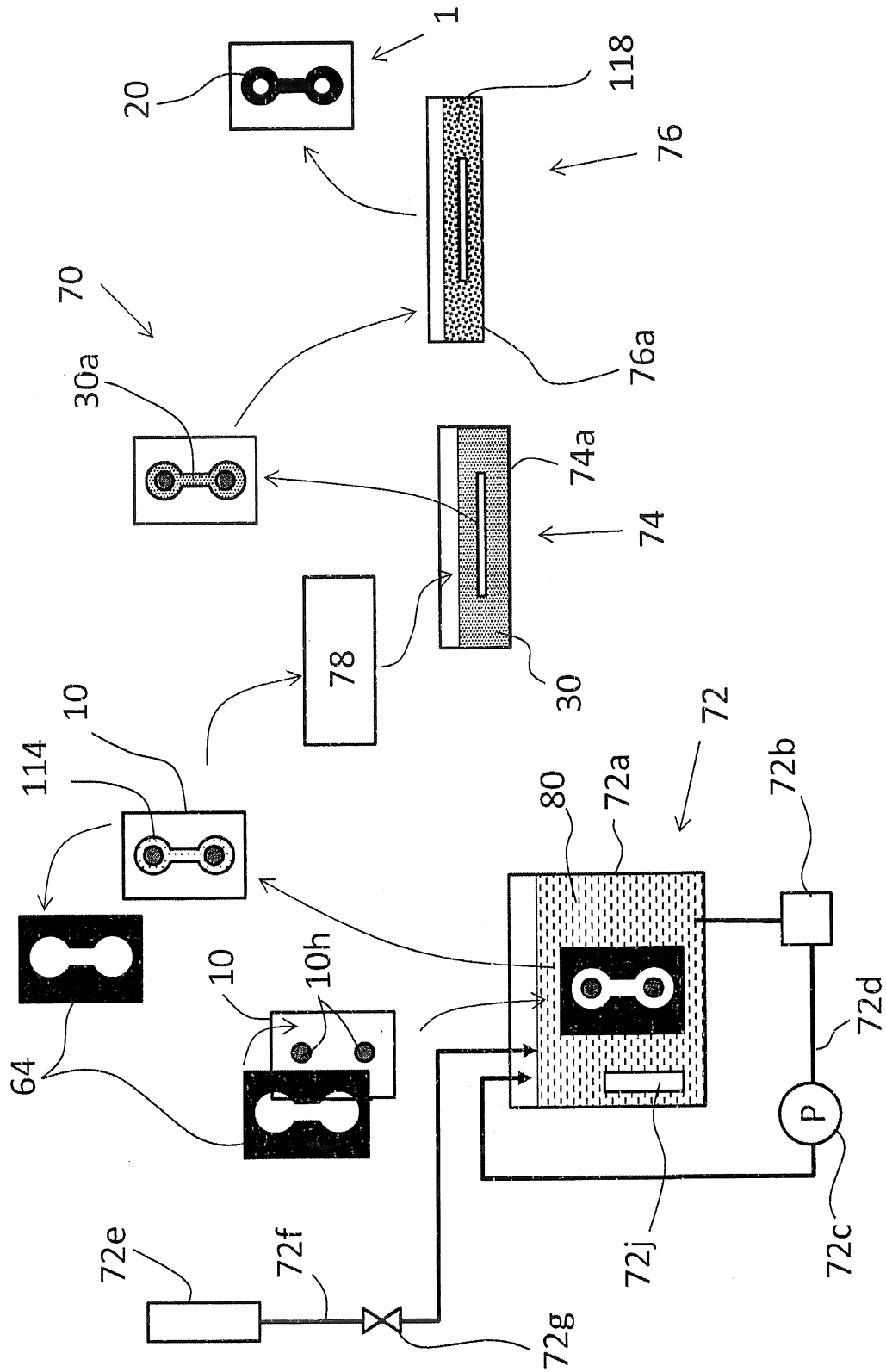
3/5

[Fig. 3]



4/5

[Fig. 4]



5/5

[Fig. 5]

Tên mẫu: mẫu sơ bộ 5

