



- (12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) 
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
1-0048830
(51)^{2020.01} **H05K 3/28**; C23F 11/08; H05K 3/38; (13) **B**
C23G 1/10; C23C 22/52; C23F 11/14
-

- (21) 1-2020-07080 (22) 06/05/2019
(86) PCT/EP2019/061526 06/05/2019 (87) WO2019/215072 14/11/2019
(30) 18171175.5 08/05/2018 EP
(45) 25/07/2025 448 (43) 26/04/2021 397A
(73) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)
Erasmusstraße 20, 10553 Berlin, Germany
(72) LÜTZOW, Norbert (DE); CHO, Wonjin (KR); HONDA, Toshio (JP); TEWS, Dirk
(DE); LAGER, Markku (DE); TANG, Felix (TW); KLOPPISCH, Mirko (DE);
HAHN, Aaron (DE); SCHMIDT, Gabriela (DE); THOMS, Martin (DE).
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)
-

- (54) PHƯƠNG PHÁP LÀM TĂNG ĐỘ BỀN BÁM DÍNH GIỮA BỀ MẶT CỦA ĐỒNG
HOẶC HỢP KIM ĐỒNG VÀ LỚP HỮU CƠ

(21) 1-2020-07080

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp làm tăng độ bền bám dính giữa bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng và lớp hữu cơ, phương pháp này bao gồm các bước theo trình tự sau:

(i) cung cấp nền không dẫn điện bao gồm trên ít nhất một mặt bề mặt này, bề mặt này có tổng diện tích bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng,

(ii) cho nền bao gồm bề mặt này tiếp xúc với dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn bao gồm:

(ii-a) một hoặc nhiều hơn một amino azol,

(ii-b) một hoặc nhiều hơn một axit hữu cơ và/hoặc muối của chúng,

(ii-c) một hoặc nhiều hơn một peroxit với tổng lượng là 0,4% khối lượng hoặc thấp hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, và

(ii-d) các axit vô cơ với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 0,01% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ,

trong đó trong bước (ii) tổng diện tích bề mặt của bề mặt này không được tăng lên khi tiếp xúc với dung dịch bảo vệ.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thường đề cập đến phương pháp sản xuất bảng mạch in (PCB), đặc biệt là phương pháp tăng cường độ bám dính giữa bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng và lớp hữu cơ, như mặt nạ hàn hoặc chất tích tụ lớp, tốt nhất là lớp tích tụ, tốt nhất là lớp tích tụ trong PCB nhiều lớp. Hơn nữa, sáng chế được gửi trước liên quan đến dung dịch bảo vệ không ăn mòn dung dịch nước có tính axit.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

PCB là bảng mỏng để gắn các bộ phận điện trên ít nhất một trong các bề mặt của nó, như mạch tích hợp (IC), điện trở, công tắc và những thứ tương tự, để có được cụm bảng mạch in (PCBA). Trong quá trình sản xuất PCB thường một mạch đồng được hình thành trên nền/lớp không dẫn điện, thường được làm bằng nhựa epoxy hoặc nhựa polyimide. Nền/lớp không dẫn điện phổ biến nhất là một lớp phủ epoxy được gia cố bằng thủy tinh, có tên thương mại là FR-4.

Để có được PCB nhiều lớp, thông thường chồng nền/lớp không dẫn điện với các mạch đồng dẫn điện của nó được hình thành để có được sản phẩm một mảnh.

Thông thường, trong quá trình sản xuất PCB (đặc biệt là trong quá trình sản xuất PCB nhiều lớp), hai loại nền/lớp không dẫn điện cụ thể được sử dụng, vĩnh viễn: (i) nền/lớp không dẫn điện nêu trên được gọi là lớp xây dựng (còn được gọi là prepgs, lớp bên trong, lớp cách điện, v.v.) tạo thành bên trong PCB nhiều lớp nền/lớp không dẫn điện giữa các mạch và (ii) mặt nạ hàn (cũng thường được gọi là điện trở hàn, lớp ngoài, v.v.) bao phủ và bảo vệ lớp vỏ ngoài nhất là PCBs nhiều lớp và không nhiều lớp.

Mặt nạ hàn, sau quá trình trùng hợp của nó (còn được gọi là đóng rắn hoặc làm cứng), là một lớp vật liệu không dẫn điện vĩnh viễn, được ion hóa hoàn toàn, bao phủ bề mặt của lớp nền/lớp không dẫn điện bên ngoài nhất và hầu hết mạch đồng của nó. Mặt nạ hàn được gia cố để che phủ hoàn toàn mạch

điện, ngoại trừ những phần mạch đồng được thiết kế để tiếp xúc với hàn. Ở những khu vực như vậy, mặt nạ hàn thường có các lỗ hở, như lỗ hở miếng đệm.

PCB nhiều lớp được hình thành bằng cách xếp chồng xen kẽ các lớp tích hợp và mạch đồng. Các lớp xây dựng cách điện cách điện các mạch đồng với nhau và bộ tản nhiệt bằng lông mang lại sự ổn định. Tuy nhiên, các vias được hình thành ở các vị trí được xác định rõ ràng, nối mạch điện của một lớp với một hoặc nhiều mạch của các lớp khác. Những vias như vậy được hình thành chẳng hạn bằng cách sử dụng tia laser, plasma, phương pháp ảnh hoặc khoan thông thường.

Thông thường, một lớp xây dựng được ép chân không lên một lớp / lớp phụ không dẫn điện tương ứng hoặc lớp lõi-nền và bao phủ mạch đồng của lớp nền/lớp và lõi-chất này, tương ứng. Sau đó, lớp bồi đắp (hoặc nhiều lớp bồi đắp) sau đó được ép và/hoặc trải qua bước xử lý nhiệt đầu tiên để có được lớp bồi đắp đủ polyme hóa trước. Nhiệt độ trong khoảng từ 170°C đến 200°C thường được áp dụng trong khoảng 30 phút.

Sau bước xử lý nhiệt đầu tiên đó, lớp bồi đắp trước polyme hóa ở trong điều kiện để tạo hình, đặc biệt là qua quá trình hình thành. Sau đó, bề mặt của lớp xây dựng và bề mặt thông qua thường được khử căn và về cơ bản là điều kiện để tạo thành mạch đồng tiếp theo trong PCB nhiều lớp.

Quy trình hình thành mạch đồng tiếp theo được thực hiện, ví dụ, bằng (i) quy trình trừ thường bắt đầu bằng cách dát mỏng lá đồng, (ii) quy trình bán phụ gia (SAP) hoặc bán phụ gia cải tiến quy trình phụ gia (AMSAP) thường bắt đầu với một lớp đồng lắng đọng không điện hoặc (iii) quy trình phụ gia đầy đủ (FAP) bắt đầu bằng việc tạo thành một lớp điện trở quang có cấu trúc tạm thời để lắng đọng đồng có chọn lọc. Trong số các quy trình này, SAP thường được áp dụng, đặc biệt là để sản xuất PCB có mật độ cao.

Trong SAP, một lớp đồng được lắng đọng điện trên bề mặt lớp tích tụ trước khi bước xử lý nhiệt thứ hai thường được thực hiện ở nhiệt độ trong khoảng từ 100°C đến 150°C trong ít nhất 30 phút (cũng thường được gọi đến bước làm khô). Trong bước xử lý nhiệt này, nhiệt được áp dụng cho một lớp mạ đồng đã được polyme hóa trước.

Trong bước tiếp theo, một lớp vật liệu không dẫn điện tạm thời nhạy cảm với ánh sáng (lớp điện trở quang) được hình thành trên lớp đồng lắng đọng không nhiễm điện, sau đó được tạo mẫu để tạo thành các lỗ và được đóng rắn. Sau đó, đồng bổ sung được gửi vào các lỗ mở.

Trong bước cuối cùng, lớp tạm thời, lớp nhạy cảm và lớp đồng dư được loại bỏ. Kết quả là, mạch đồng của lớp tiếp theo được hình thành, lớp tiếp theo sẽ được chuẩn bị cho việc cán lớp tiếp theo.

Điều quan trọng là không xảy ra hiện tượng tách lớp trong suốt thời gian tồn tại của PCB nhiều lớp như vậy. Do đó, người ta mong muốn rằng độ bám dính giữa một mạch đồng và một lớp xây dựng được dát mỏng trên đó càng cao càng tốt và vẫn bền trong suốt thời gian sử dụng của PCB tương ứng.

Tuy nhiên, các lớp xây dựng đôi khi có nhược điểm là không đủ độ bám dính, dẫn đến sự tách lớp ở bề mặt phân cách giữa mạch đồng và lớp cấu tạo.

Để có được độ bám dính mạnh, người ta đã biết nhiều phương pháp chuẩn bị khác nhau cho bề mặt của mạch đồng.

Một phương pháp thông thường là tạo một lớp gọi là “ôxít đen” trên bề mặt đồng bằng cách cho bề mặt đồng tiếp xúc với dung dịch nước kiềm mạnh, nhiệt độ cao. Một lớp như vậy thường kéo dài đến độ dày lớp xấp xỉ 1000 nm hoặc hơn. Trong nhiều trường hợp, độ kết dính thu được là không đủ. Hơn nữa, trong nhiều trường hợp, phương pháp này không phù hợp với các mạch đường dây tốt.

Một phương pháp khác là sử dụng chất ăn mòn mạnh, để lại bề mặt đồng nhám mạnh (xem, ví dụ, JP 2740768), thường được gọi là bề mặt đồng nhám vi mô. Cách xử lý như vậy thường loại bỏ đồng một cách thô bạo khỏi bề mặt mạch điện để lại bề mặt đồng được làm nhám mạnh, bao gồm các lỗ sâu và rộng, ngay cả trong phạm vi micromet. Kết quả là, phương pháp như vậy cũng ít phù hợp với các mạch điện nhỏ, đặc biệt là các ứng dụng tần số cao, vì sự mất đồng quá lớn, bề mặt trở nên quá thô và độ bám dính thu được thường quá yếu.

Các cách tiếp cận khác sử dụng các biến đổi hóa học khác nhau của bề mặt đồng để tăng độ bám dính nêu trên.

US 2002/0192460 A1 bộc lộ màng phủ của hợp chất phức azol-đồng để cung cấp một lớp phủ với độ bám dính được cải thiện giữa bề mặt của hợp kim đồng/đồng và nhựa trong bảng mạch in nhiều lớp, và cũng là một phương pháp sản xuất laminate.

WO 2009/109391 A1 liên quan đến chế phẩm bám dính không chống ăn mòn để xử lý đồng hoặc hợp kim đồng và phương pháp chuẩn bị một chi tiết gia công có bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng để phủ tiếp theo bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng với chất lắng polyme, sử dụng thành phần kết dính không chống ăn mòn.

WO 2012/005722 A1 mô tả trong điểm 1 là “phương pháp xử lý bề mặt kim loại để thúc đẩy sự kết dính giữa bề mặt kim loại và vật liệu hữu cơ có đặc điểm: một lớp oxit kim loại được hình thành trên bề mặt kim loại và sự hình thành lớp oxit kim loại là bị lừa bởi phản ứng tự giới hạn giữa oxit kim loại và chất điều chỉnh bề mặt com-pound”. Phản ứng này bao gồm sau khi hình thành lớp oxit kim loại, một quá trình khử tiếp theo của lớp oxit kim loại để thu được lớp bề mặt được làm nhám nano, có độ dày lớp thường không quá 500 nm. Điều này mịn hơn đáng kể so với ví dụ như bề mặt được làm nhám vì mô như đã đề cập ở trên. Quá trình này yêu cầu sau khi khử lớp bề mặt nhám nano được bảo vệ khỏi quá trình oxy hóa lại (ví dụ như oxy trong không khí xung quanh).

Do quá trình thu nhỏ hơn nữa, người ta thường yêu cầu cải tiến hơn nữa các phương pháp hiện có để tăng cường độ bám dính.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp cải tiến để tăng cường độ bám dính giữa bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng và một lớp hữu cơ sao cho cường độ bám dính được tăng thêm so với các phương pháp kỹ thuật trước đây.

Mục đích cụ thể là đề xuất phương pháp đáng tin cậy hơn với độ bền quảng cáo tăng hơn nữa của mạch đồng của bảng mạch in với lớp hữu cơ.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các mục đích nêu trên được giải quyết bằng phương pháp làm tăng độ bền bám dính giữa bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng và lớp hữu cơ, phương pháp bao gồm các bước theo trình tự sau:

(i) cung cấp nền không dẫn điện bao gồm trên ít nhất một mặt bề mặt này, bề mặt này có tổng diện tích bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng,

(ii) cho nền bao gồm bề mặt này tiếp xúc với dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn bao gồm:

(ii-a) một hoặc nhiều hơn một amino azol,

(ii-b) một hoặc nhiều hơn một axit hữu cơ và/hoặc muối của chúng,

(ii-c) một hoặc nhiều hơn một peroxit với tổng lượng là 0,4% khối lượng hoặc thấp hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, và

(ii-d) các axit vô cơ với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 0,01% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ,

trong đó trong bước (ii) tổng diện tích bề mặt của bề mặt này không được tăng lên khi tiếp xúc với dung dịch bảo vệ.

Mục đích này cũng được giải quyết bằng dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn bao gồm:

- (a) một hoặc nhiều hơn một amino azol,
- (b) một hoặc nhiều hơn một axit hữu cơ và/hoặc muối của chúng,
- (c) một hoặc nhiều hơn một peroxit với tổng lượng là 0,4% khối lượng hoặc thấp hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, và
- (d) các axit vô cơ với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 0,01% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ,

trong đó trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn tỷ lệ phân tử gam giữa tất cả các peroxit và tất cả các amino azol là 1 hoặc thấp hơn.

Phương pháp theo sáng chế và dung dịch bảo vệ theo sáng chế nhằm tăng cường độ bám dính giữa bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng và lớp hữu cơ mà không bị ăn mòn hoặc loại bỏ đáng kể đồng/hợp kim đồng. Điều này có nghĩa là trong bước (ii) của phương pháp theo sáng chế, tổng diện tích bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng không bị tăng lên mà là duy trì không đổi. Nói cách khác, sau bước (ii) tổng diện tích bề mặt của đồng/hợp kim đồng về cơ bản là như nhau so với khi bắt đầu bước (ii). Điều này phân biệt phương pháp theo sáng chế so với một số phương pháp đã biết, đặc biệt là phương pháp ăn mòn, có mục đích làm nhằm làm tăng tổng diện tích bề mặt bằng cách tạo nhám. Do đó, phương pháp theo sáng chế là phương pháp không ăn mòn.

Phương pháp được ưu tiên theo sáng chế là phương pháp trong đó ở bước (i) bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng bao gồm mạch đồng hoặc hợp kim đồng, tốt hơn là mạch đồng hoặc hợp kim đồng. Trong trường hợp này, bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng được cấu trúc. Tốt hơn là, nên không dẫn điện tiếp xúc đồng thời trên các diện tích không dẫn điện (tốt nhất là hữu cơ) ở cùng một mặt cũng như các vùng đồng/hợp kim đồng dẫn điện. Điều này được ưu tiên nhất trong trường hợp của phương pháp theo sáng chế.

Phương pháp được ưu tiên theo sáng chế là phương pháp trong đó ở bước (i), mạch đồng hoặc hợp kim đồng bao gồm các vạch có chiều rộng vạch từ 100 μm trở xuống, tốt hơn là 75 μm trở xuống, tốt hơn nữa là 55 μm trở xuống. Trong một số trường hợp, phương pháp theo sáng chế được ưu tiên là phương pháp trong đó ở bước (i) mạch đồng hoặc hợp kim đồng bao gồm các

vạch có chiều rộng vạch từ 30 μm trở xuống, tốt hơn là 20 μm hoặc nhỏ hơn, tốt nhất là 10 μm hoặc ít hơn.

Nền không dẫn điện bao gồm trên ít nhất một mặt là bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng như được xác định trên đây (tốt hơn là như được xác định trong phương án được ưu tiên). Tốt hơn là, bề mặt được xử lý trước, tốt hơn là bằng phương pháp chuyển đổi hóa học, tốt nhất là bằng cách oxy hóa đồng thành các oxit và sau đó khử ít nhất một phần các oxit đồng này. Do đó, theo phương pháp được ưu tiên theo sáng chế, trong đó ở bước (i) bề mặt của hợp kim đồng hoặc đồng bao gồm một lớp bề mặt được làm nhám nano thu được bằng cách:

- oxy hóa Cu-(0) thành lần lượt Cu-(I) và Cu-(II), và tiếp theo là
- khử ít nhất một phần lần lượt Cu-(I) và Cu-(II) này thành Cu-(0).

Kết quả là, thu được nền không dẫn điện được ưu tiên hơn nữa bao gồm trên ít nhất một mặt là bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng, bề mặt này bao gồm lớp bề mặt được làm nhám nano. Được ưu tiên nhất là, bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng như vậy được cấu trúc, tốt hơn là bao gồm mạch điện, tốt nhất là mạch điện (về mạch điện xem chi tiết trên đây).

Lớp bề mặt được làm nhám nano nêu trên là lớp chứa chủ yếu đồng (Cu-(0)) và lượng còn lại là đồng oxit (bao gồm Cu-(I) và Cu-(II)) trên bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng. Cu-(0) và Cu-(I) này cần được bảo vệ tránh khỏi quá trình oxy hóa và/hoặc tái oxy hóa không mong muốn. Lớp bề mặt được làm nhám nano thường có hình thái dạng kim (đôi khi cũng được gọi là "hình thái bề mặt có lông"), dẫn đến tổng diện tích bề mặt tăng lên đáng kể nhưng không gây nhám bề mặt này (vì vậy được gọi là nhám nano). Do đó, tốt hơn là theo phương pháp theo sáng chế, trong đó ở bước (i) hoặc khi bắt đầu bước (ii) lớp bề mặt được làm nhám nano có hình thái dạng kim. Được ưu tiên nhất là, sau bước (ii) hình thái dạng kim này vẫn còn. Một lần nữa lưu ý rằng trong bước (ii) của phương pháp theo sáng chế tổng diện tích bề mặt này không được tăng lên theo cách đáng chú ý.

Các thí nghiệm riêng đã chỉ ra rằng phương pháp theo sáng chế (như được định nghĩa trong toàn bộ văn bản này) phần lớn ngăn ngừa quá trình oxy hóa không mong muốn và/hoặc tái oxy hóa bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng, tốt nhất là đối với lớp bề mặt được làm nhám nano, bằng cách tạo thành một bề mặt được bảo vệ bằng đồng hoặc hợp kim đồng, tốt nhất là bằng cách tạo thành một lớp bề mặt nhám nano được bảo vệ, giúp tăng cường độ bám dính với lớp hữu cơ, tốt nhất là một lớp xây dựng. Điều này được cho là do việc sử dụng dung dịch bảo vệ không ăn mòn dung dịch nước có tính axit như đã định nghĩa ở trên và xuyên suốt bản mô tả. Đặc biệt, dung dịch bảo vệ

không ăn mòn dung dịch nước có tính axit không làm suy giảm đáng kể lớp bề mặt được làm nhám nano vì khi tiếp xúc ở bước (ii) không xảy ra hiện tượng ăn mòn. Kết quả là trong bước (ii) không hoặc về cơ bản không có đồng nào bị loại bỏ khỏi bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng; tốt nhất là lớp bề mặt nhám nano không bị loại bỏ trong bước (ii). Điều này bao gồm tổng diện tích bề mặt không bị nhẵn một cách đáng kể. Do đó, phương pháp theo sáng chế này rất được khuyến khích sử dụng để sản xuất PCB nhiều lớp với các mạch đồng mảnh (tức là chiều rộng đường nhỏ hơn 30 μm) và PCB cho các ứng dụng tần số cao. Các ứng dụng như vậy thường rất dễ bị loại bỏ/ăn mòn đồng mạnh.

Tốt hơn là, trong phương pháp theo sáng chế, nền được cung cấp trong bước (i) thể hiện lớp bề mặt được làm nhám nano đã được mô tả ở trên. Tuy nhiên, trong một số trường hợp, phần meth của sáng chế được ưu tiên bao gồm theo thứ tự này là các bước:

(i) cung cấp nền không dẫn điện bao gồm trên ít nhất một mặt là bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng, bề mặt này tốt hơn là bao gồm (tốt nhất là) đồng hoặc hợp kim đồng mạch điện, bề mặt này có tổng diện tích bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng,

(ia) oxy hóa Cu(0) thành lần lượt Cu(I) và Cu(II), và tiếp theo là

(ib) khử ít nhất một phần lần lượt Cu(I) và Cu(II) này thành Cu(0),

sao cho bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng, bề mặt này tốt hơn là bao gồm (tốt nhất là) đồng hoặc hợp kim đồng mạch điện, bao gồm lớp bề mặt được làm nhám nano thu được,

(ii) cho nền bao gồm bề mặt này tiếp xúc với dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn bao gồm:

(ii-a) một hoặc nhiều hơn một amino azol,

(ii-b) một hoặc nhiều hơn một axit hữu cơ và/hoặc muối của chúng,

(ii-c) một hoặc nhiều hơn một peroxit với tổng lượng là 0,4% khối lượng hoặc thấp hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, và

(ii-d) các axit vô cơ với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 0,01% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ,

trong đó trong bước (ii) tổng diện tích bề mặt của bề mặt này không được tăng lên khi tiếp xúc với dung dịch bảo vệ và lớp bề mặt được làm nhám nano không được loại bỏ.

Thuật ngữ “sau đó” biểu thị bước (ib) sau bước (ia) về cơ bản là ngay lập tức. Tuy nhiên, trong một số trường hợp, ưu tiên là bước xa hoặc đường trước bước (ib).

Nếu không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, giả định rằng ở bước (ia) các nguyên tử đồng được chuyển đổi về mặt hóa học thành oxit. Tốt hơn là, chuyển đổi này tự giới hạn. Sau bước (ia), hình thái bề mặt được sửa đổi đáng kể và thường dẫn đến hình thái bề mặt kiểu kim nêu trên với độ nhám bề mặt rất thấp (được làm nhám nano) nhưng tổng diện tích bề mặt tăng lên đáng kể (so với tổng diện tích bề mặt trước bước (ia)). Sau đó, các oxit này bị khử bằng cách khử, trong khi hình thái dạng kim được duy trì. Lớp bề mặt được làm nhám nano thu được (là kết quả của quá trình chuyển đổi này) tạo ra một cường độ bám dính cơ bản giữa bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng và lớp hữu cơ. Tốt hơn là, độ bền bám dính cơ bản này còn được tăng thêm bằng phương pháp theo sáng chế.

Nói chung, lớp bề mặt nhám nano có thể được khảo sát, phân tích và đo bằng kính hiển vi lực nguyên tử (AFM), quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao chùm tia ion hội tụ (FIB độ phân giải cao SEM), x-quang phổ quang điện tử tia (XPS) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Tốt hơn là, phân tích được thực hiện theo mặt cắt dọc của các mẫu tương ứng. Tốt hơn nữa, độ dày lớp bề mặt được làm nhám nano được quan sát và xác định bằng phương pháp SEM và AFM độ phân giải cao FIB, ví dụ: để xác định chiều dày lớp tối đa. Một phương pháp rất được ưu tiên là AFM.

Ở bước (ia), tốt hơn là oxy hóa được thực hiện bằng một hoặc nhiều hơn một tác nhân oxy hóa được chọn từ nhóm bao gồm chlorit, hypochlorit, peroxit, permanganat, perclorat, persulphat, và ozon. Chlorit được ưu tiên là axit cloro và kiềm chlorit, tốt nhất là natri chlorit. Hypochlorit được ưu tiên là axit hypochloric và muối của chúng. Peroxit được ưu tiên là hydro peroxit. Perclorat được ưu tiên là axit perchloric và muối của chúng. Persulfat được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm peroxomonosulfat, peroxydisulfat và các axit liên quan của nó. Các tác nhân oxy hóa này có mặt với tổng nồng độ đủ để thực hiện quá trình oxy hóa mong muốn. Sau bước (ia), đồng chủ yếu có mặt với số oxy hóa +2.

Ở bước (ib), tốt hơn là quá trình khử được thực hiện bằng một hoặc nhiều hơn một tác nhân khử được chọn từ nhóm bao gồm tác nhân khử hữu cơ và tác nhân khử vô cơ, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm aldehyt, borohydrua, boran, và các boran được thế. Aldehyt được ưu tiên là formaldehyt. Sau bước (ib), đồng chủ yếu có mặt với số oxy hóa 0 (Cu-(0)) mặt dù lượng nhỏ của đồng với số oxy hóa là +1 là không thể tránh khỏi do tái oxy hóa ngay Cu-

(0). Tuy nhiên, đồng với số oxy hóa là 0 ưu tiên. Trong quá trình khử, hình thái dạng kim được duy trì.

Trong phương pháp theo sáng chế, lớp bề mặt được làm nhám nano là rất trơn nhẵn (ở bước (i) cũng như ở bước (ii)) so với phương pháp ăn mòn thông thường, thường dẫn đến độ nhám bề mặt rất rõ rệt hoặc thậm chí phá hủy bề mặt; thường bao gồm việc thay đổi địa hình bề mặt này. Điều này không được mong muốn, đặc biệt không áp dụng cho các ứng dụng mạch có đường mảnh và các ứng dụng tần số cao. Ngược lại, lớp bề mặt được ưu tiên được làm nhám nano ở bước (i) của phương pháp theo sáng chế thường không vượt quá độ dày 200 nanomet, tương đối mịn do hình thái dạng kim (tức là có cấu trúc nano), và theo các đường viền của bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng mà không thay đổi địa hình của nó. Lớp bề mặt được ưu tiên như vậy được làm nhám nano (ở bước (i) cũng như ở bước (ii)) được tính trong số được gọi là chất xúc tiến bám dính không ăn mòn (NEAP). Phương pháp theo sáng chế được ưu tiên, trong đó ở bước (i) lớp bề mặt được làm nhám nano có độ dày tối đa của lớp là 500 nm hoặc thấp hơn, tốt hơn là 300 nm hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 180 nm hoặc thấp hơn, thậm chí tốt hơn nữa là 150 nm hoặc thấp hơn, tốt nhất là 120 nm hoặc thấp hơn.

Nếu độ dày lớp tối đa vượt quá 500 nm một cách đáng kể, thì độ nhám nằm trong một số trường hợp quá cao và phương pháp sẽ không còn khả thi đối với một số ứng dụng mạch điện đường mảnh (ví dụ, độ rộng đường dưới 30 μm). Nếu độ dày lớp tối đa là thấp hơn đáng kể 30 nm, thì độ bền của lớp màng và độ bền của vỏ trong một số trường hợp là không đủ. Lớp bề mặt được ưu tiên được làm nhám nano cung cấp các lợi thế khác nhau. PCB được sử dụng trong các ứng dụng tần số cao được hưởng lợi từ bề mặt tương đối nhẵn do giảm suy hao tín hiệu. Hơn nữa, chỉ có một lượng không đáng kể kim loại đồng tạo ra lớp bề mặt này, dẫn đến việc làm giảm mức hao hụt kim loại đồng trong mạch điện so với phương pháp ăn mòn thô, thông thường. Ngoài ra, tăng độ kết dính thu được, có thể tăng thêm bằng cách phương pháp theo sáng chế.

Trong phương pháp theo sáng chế bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng tốt hơn là bề mặt của đồng, tức là ít nhất bao gồm 99% khối lượng đồng, tính theo tổng khối lượng của bề mặt của đồng. Trong trường hợp này bề mặt của đồng tốt hơn là về cơ bản không chứa, tốt hơn là không bao gồm, các nguyên tố khác ngoài đồng; tốt hơn nữa là về cơ bản không chứa, tốt hơn là không bao gồm, một, nhiều hơn một, hoặc tất cả các nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm molybden, coban, niken, vonfram và titan.

Trong phạm vi của sáng chế, thuật ngữ “ít nhất” kết hợp với một giá trị cụ thể biểu thị (và có thể trao đổi với) giá trị này hoặc nhiều hơn giá trị này. Ví dụ, “ít nhất 99% khối lượng” để chỉ (và có thể trao đổi với) “99% khối lượng hoặc lớn hơn 99% khối lượng”. Tương tự, “ít nhất một” để chỉ (và có thể trao đổi với) “một, hai, ba hoặc lớn hơn ba”.

Ngược lại, trong một số trường hợp bề mặt của hợp kim đồng được ưu tiên. Phương pháp theo sáng chế được ưu tiên, trong đó ở bước (i) bề mặt của hợp kim đồng bao gồm ít nhất 55% khối lượng đồng, tính theo tổng khối lượng của bề mặt của hợp kim đồng, tốt hơn là ít nhất 75% khối lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 85% khối lượng, tốt nhất là ít nhất 90% khối lượng. Các nguyên tố hợp kim được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm molypden, coban, niken, vonfram và titan. Trong phạm vi của sáng chế, thuật ngữ “hợp kim đồng” không bao gồm đồng oxit.

Trong phạm vi của sáng chế, thuật ngữ “về cơ bản không chứa” chủ thể (ví dụ, một phần tử, một hợp chất, một nguyên liệu, v.v.) để chỉ rằng chủ thể được đề cập hoàn toàn không có mặt hoặc chỉ có mặt với (đến) lượng rất ít và không thay đổi (mức độ), mà không ảnh hưởng đến mục đích đã định của sáng chế. Ví dụ, chủ đề như vậy có thể được bổ sung vào hoặc sử dụng một cách vô ý, ví dụ, tạp chất không thể tránh khỏi. “Về cơ bản không chứa” tốt hơn là để chỉ 0 (zero) ppm đến 50 ppm, tính theo tổng khối lượng của bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng được xác định trong phương pháp theo sáng chế, nếu được xác định cho bề mặt này, hoặc tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ được xác định trong phương pháp theo sáng chế, nếu được xác định cho dung dịch này; tốt hơn là 0 ppm đến 25 ppm, tốt hơn nữa là 0 ppm đến 10 ppm, thậm chí tốt hơn nữa là 0 ppm đến 5 ppm, tốt nhất là 0 ppm đến 1 ppm. 0 ppm để chỉ chủ thể tương ứng không bao gồm. Nguyên tắc này áp dụng tương tự với lớp bề mặt được làm nhám nano và lớp hữu cơ.

Lớp bề mặt được ưu tiên được làm nhám nano được xử lý đúng cách bằng dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn như được xác định trên đây (tốt hơn là như được xác định xuyên suốt bản mô tả) thể hiện độ bền bám dính bổ sung giữa bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng và lớp hữu cơ so với phương pháp (a) không sử dụng dung dịch bảo vệ hoặc (b) so với phương pháp sử dụng dung dịch bảo vệ có thành phần khác nhau, cụ thể là không bao gồm một hoặc nhiều hơn một peroxit hoặc bao gồm một hoặc nhiều hơn một peroxit vượt quá tổng lượng của 0,4% khối lượng. Đã cho rằng độ bền bám dính tăng là do sự tái oxy hóa đồng giảm, cụ thể là trong các bước xử lý tiếp theo bao gồm cả việc

tăng nhiệt độ. Điều bất ngờ là sự có mặt của lượng nhỏ của một hoặc nhiều hơn một peroxit này với khả năng ăn mòn của nó.

Không mong muốn giới hạn bởi lý thuyết đã cho rằng ở bước (ii) các dạng amino azol tạo phức với các loại đồng và hấp thụ lên bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng. Hơn nữa, giả thiết rằng các phức chất bị hấp phụ được hình thành trên bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng, từ đó tạo thành một lớp màng bảo vệ mỏng. Do đó, phương pháp theo sáng chế được ưu tiên, trong đó trong bước (ii) một hoặc nhiều hơn một amino azol hấp thụ lên bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng sao cho thu được lớp đồng hoặc hợp kim đồng đã được bảo vệ, tốt hơn là hấp thụ lên lớp bề mặt được làm nhám nano này sao cho thu được lớp bề mặt được làm nhám nano đã được bảo vệ.

Đối với phương pháp theo sáng chế cần thiết là khi tiếp xúc với dung dịch bảo vệ không xảy ra ăn mòn. Điều này có nghĩa là bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng, tốt hơn là lớp bề mặt được làm nhám nano, vẫn duy trì nguyên vẹn, tức là không được loại bỏ và tổng diện tích bề mặt của nó không được tăng lên. Điều này chủ yếu đạt được bằng cách tránh peroxit quá nhiều, duy trì cẩn thận độ pH không gây ăn mòn và tránh các axit vô cơ ăn da mạnh. Hơn nữa, amino azol là cần thiết. Đặc biệt, peroxit đã biết đến khả năng ăn mòn của chúng trong các dung dịch ăn mòn, cụ thể là để ăn mòn đồng. Vì vậy, đã bất ngờ phát hiện ra rằng sự có mặt của peroxit làm tăng tiếp độ bền bám dính giữa bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng và lớp hữu cơ trong phương pháp làm tăng độ bền bám dính không ăn mòn.

Do đó, trong phạm vi của sáng chế (phương pháp và dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn) cần thiết là dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn bao gồm một hoặc nhiều hơn một peroxit này (tốt hơn là như được mô tả trong toàn bộ văn bản là được ưu tiên). Từ "thấp hơn" trong thuật ngữ "tổng lượng là 0,4% khối lượng hoặc thấp hơn" (cũng như tất cả các tổng lượng được ưu tiên khác) không có nghĩa là peroxit này có thể hoàn toàn không có mặt, tức là thấp hơn không bao gồm 0 % khối lượng. Vì vậy, một hoặc nhiều hơn một peroxit có mặt với tổng lượng là lớn hơn 0% khối lượng. Tốt hơn là, tổng lượng của một hoặc nhiều hơn một peroxit này là thấp nhất 0,01% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, tốt hơn nữa là thấp nhất 0,03% khối lượng, thậm chí tốt hơn nữa là thấp nhất 0,05% khối lượng, tốt nhất là thấp nhất 0,07% khối lượng.

Trong phạm vi của sáng chế, peroxit là hợp chất bao gồm gốc peroxit ($-O-O-$), trong đó mỗi nguyên tử oxi có số oxi hóa -1 (trừ đi một). Tốt hơn là,

trong phương pháp theo sáng chế, trong đó một hoặc nhiều hơn một peroxit được chọn từ nhóm bao gồm hydro peroxit, peroxit hữu cơ, và peroxit vô cơ.

Peroxit hữu cơ được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm axit peroxy hữu cơ và alkyl peroxit không axit. Axit peroxy hữu cơ được ưu tiên là axit peracetic. Alkyl peroxit không axit được ưu tiên là tert-butyl hydroperoxit.

Peroxit vô cơ được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm axit peroxy vô cơ và peroxit kim loại. Axit peroxy vô cơ được ưu tiên là axit peroxymonosulfuric và axit peroxydisulfuric. Peroxit kim loại được ưu tiên là peroxit của kim loại kiềm, tốt hơn nữa là natri peroxit và kali peroxydisulfat.

Tốt hơn nữa là, trong phương pháp theo sáng chế, trong đó một hoặc nhiều hơn một peroxit được chọn từ nhóm bao gồm hydro peroxit và peroxit hữu cơ. Đặc biệt, trong một số trường hợp, phương pháp theo sáng chế được ưu tiên, trong đó dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn về cơ bản không chứa, tốt hơn là không bao gồm, axit peroxy vô cơ; trong các trường hợp ưu được ưu tiên hơn nữa, về cơ bản không chứa, tốt hơn là không bao gồm, axit peroxy vô cơ và peroxit kim loại.

Tốt hơn nữa là, trong phương pháp theo sáng chế, trong đó một hoặc nhiều hơn một peroxit bao gồm hydro peroxit, tốt hơn là hydro peroxit. Tốt nhất là, trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn hydro peroxit là peroxit duy nhất hợp chất. Hydro peroxit chỉ cấu thành bởi hydro và oxy, và, do đó, không làm ô nhiễm môi trường làm việc với các hợp chất hoặc các nguyên tố bổ sung. Hơn nữa, hydro peroxit đủ để làm tăng cường độ bền bám dính bằng cách sử dụng chỉ một lượng nhỏ trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn.

Tốt hơn là, trong phương pháp theo sáng chế, trong đó tổng lượng của một hoặc nhiều hơn một peroxit là 0,35% khối lượng hoặc thấp hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, tốt hơn là 0,30% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 0,25% khối lượng hoặc thấp hơn, thậm chí tốt hơn nữa là 0,20% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt nhất là 0,16% khối lượng hoặc thấp hơn, thậm chí tốt nhất là 0,12% khối lượng hoặc thấp hơn.

Tốt hơn nữa là, trong phương pháp theo sáng chế, trong đó một hoặc nhiều hơn một peroxit bao gồm hydro peroxit và tổng lượng của peroxit trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn là 0,35% khối lượng hoặc thấp hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, tốt hơn là 0,30% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 0,25% khối lượng hoặc thấp hơn, thậm chí tốt hơn nữa là 0,20% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt nhất là 0,16% khối lượng hoặc thấp hơn, thậm chí tốt nhất là 0,12% khối lượng hoặc thấp hơn. Trong trường

hợp như vậy, tốt hơn là hydro peroxit peroxit sơ cấp về phần trăm khối lượng ($> 50\%$ khối lượng), tính theo tổng khối lượng của tất cả các peroxit trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn.

Tốt hơn nữa là, trong phương pháp theo sáng chế, trong đó trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn hydro peroxit là peroxit duy nhất và tổng lượng của peroxit trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn là $0,35\%$ khối lượng hoặc thấp hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, tốt hơn là $0,30\%$ khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là $0,25\%$ khối lượng hoặc thấp hơn, thậm chí tốt hơn nữa là $0,20\%$ khối lượng hoặc thấp hơn, tốt nhất là $0,16\%$ khối lượng hoặc thấp hơn, thậm chí tốt nhất là $0,12\%$ khối lượng hoặc thấp hơn. Trong trường hợp này, tổng lượng peroxit bằng tổng lượng hydro peroxit.

Để tránh sự ăn mòn không mong muốn, dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn hầu như không chứa các axit vô cơ, được biết đến nhiều với đặc tính ăn mòn, đặc biệt là ăn mòn đồng. Tổng lượng của chúng nằm trong khoảng từ 0 đến $0,01\%$ khối lượng, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ.

Nếu dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn bao gồm axit vô cơ chứa bổ sung gốc peroxit (ví dụ, axit peroxymonosulfuric), trong phạm vi của sáng chế các hợp chất như vậy được tính trong số (ii-c), tức là chủ yếu được xem là peroxit. Tốt hơn là, dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn về cơ bản không chứa, tốt hơn là không bao gồm, axit peroxymonosulfuric và axit peroxydisulfuric. Tốt hơn nữa là, dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn về cơ bản không chứa, tốt hơn là không bao gồm, các axit vô cơ chứa bổ sung gốc peroxit. Điều này tránh được sự ăn mòn ngoài ý muốn.

Tốt hơn là, trong phương pháp theo sáng chế, trong đó dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn về cơ bản không chứa, tốt hơn là không bao gồm, một, nhiều hơn một, hoặc tất cả các axit vô cơ sau được chọn từ nhóm bao gồm axit sulfuric, axit nitric, axit clohydric, và axit phosphoric. Trong trường hợp này tổng lượng cụ thể nêu trên (theo ppm) áp dụng riêng cho từng loại axit vô cơ nêu trên, với điều kiện là tổng lượng của tất cả các axit này cùng không vượt quá $0,01\%$ khối lượng, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ.

Tốt hơn nữa là, trong phương pháp theo sáng chế, dung dịch bảo vệ không ăn mòn về cơ bản không chứa, tốt hơn là không bao gồm, axit sulfuric.

Đặc biệt tốt hơn là trong phương pháp theo sáng chế, trong đó dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn về cơ bản không chứa, tốt hơn là không bao gồm các axit vô cơ. Trong trường hợp này tổng lượng cụ thể nêu trên (theo

ppm) áp dụng cho tổng của tất cả các axit vô cơ. Điều này áp dụng cho tất cả các axit vô cơ không bao gồm các axit vô cơ chứa bổ sung gốc peroxit.

Người ta cũng biết rằng trong các dung dịch ăn mòn đồng thường có mặt các ion halogenua, thường để tăng tốc quá trình ăn mòn đồng. Do đó, phương pháp theo sáng chế được ưu tiên, trong đó dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn về cơ bản không chứa, tốt hơn là không bao gồm, ion clorua và ion florua, tốt hơn là về cơ bản tất cả không chứa, tốt hơn là không bao gồm, ion halogen. Tốt hơn nữa là, dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn về cơ bản không chứa, tốt hơn là không bao gồm, hợp chất chứa nguyên tử flo. Điều này tránh được sự ăn mòn không mong muốn.

Phương pháp theo sáng chế được ưu tiên, trong đó dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn về cơ bản không chứa, tốt hơn là không bao gồm, ion phosphat, tốt hơn là về cơ bản không chứa, tốt hơn là không bao gồm, hợp chất bao gồm gốc phosphat, tốt hơn nữa là về cơ bản không chứa, tốt hơn là không bao gồm, hợp chất chứa phospho.

Phương pháp theo sáng chế trong một số trường hợp được ưu tiên, trong đó dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn về cơ bản không chứa, tốt hơn là không bao gồm, polyme.

Phương pháp theo sáng chế trong một số trường hợp được ưu tiên, trong đó dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn về cơ bản không chứa, tốt hơn là không bao gồm, hợp chất bao gồm nguyên tố nitơ bậc bốn.

Phương pháp theo sáng chế trong một số trường hợp được ưu tiên, trong đó dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn về cơ bản không chứa, tốt hơn là không bao gồm, hợp chất bao gồm một hoặc nhiều hơn một nhóm sulfhydryl.

Dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn như được xác định ở bước (ii) của phương pháp theo sáng chế là axit (tức là độ pH là 6,5 hoặc thấp hơn) và nước, tức là nước là dung môi cơ bản, tốt hơn là nước là dung môi duy nhất.

Phương pháp theo sáng chế được ưu tiên, trong đó dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn có độ pH nằm trong khoảng từ 2,5 đến 6, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2,7 đến 5,8, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,9 đến 5,5, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 3,1 đến 4,9. Nếu độ pH thấp hơn đáng kể 2,5 xảy ra hiện tượng ăn mòn không mong muốn, điều này có hại cho bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng. Nếu độ pH trên 6 đáng kể mức hấp thụ của aminoazol là không đủ và hiệu suất tổng thể của dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn là không thỏa mãn. Độ pH được ưu tiên hơn nằm trong khoảng từ 4,1 đến 4,9. Trong phạm vi của sáng chế; độ pH được ưu tiên được tham chiếu đến nhiệt độ 25°C.

Trong phương pháp theo sáng chế, một hoặc nhiều hơn một amino azol là hợp chất cần thiết trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn (vì các lý do nêu trên). Các thí nghiệm riêng gợi ý rằng một kết quả thỏa mãn chỉ đạt được nếu amino azol này được sử dụng trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn.

Trong phạm vi của sáng chế, amino azol đề chỉ hợp chất với nhân thơm có 5 cạnh, dị vòng, hợp chất chứa bổ sung ít nhất một (tốt hơn là một) gốc amino ($-NH_2$), trong đó nhân thơm có 5 cạnh tốt hơn là bao gồm ít nhất hai nguyên tử vòng nitơ là các nguyên tử khác loại. Tốt hơn là, nguyên tử nitơ là các nguyên tử khác loại duy nhất trong vòng thơm này.

Phương pháp theo sáng chế được ưu tiên, trong đó một hoặc nhiều hơn một amino azol độc lập bao gồm ít nhất ba nguyên tử vòng nitơ trong vòng thơm, tốt hơn nữa là ít nhất bốn nguyên tử vòng nitơ trong vòng thơm.

Tốt hơn là, trong phương pháp theo sáng chế, trong đó ít nhất một gốc amino (tốt hơn là một gốc amino) được nối trực tiếp với vòng thơm nhờ liên kết cộng hóa trị, tốt hơn là với nguyên tử vòng cacbon của vòng thơm.

Trong một số trường hợp, theo phương pháp theo sáng chế được ưu tiên, trong đó vòng thơm không phải là imidazol.

Tốt hơn là, theo phương pháp theo sáng chế, trong đó trong mỗi một hoặc nhiều hơn một amino azol nhân thơm có 5 cạnh là cấu trúc vòng duy nhất.

Tốt hơn là, theo phương pháp theo sáng chế, trong đó một hoặc nhiều hơn một amino azol được chọn từ nhóm bao gồm amino tetrazol, amino triazol, amino triazol được thế, và amino tetrazol được thế, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm amino tetrazol và amino tetrazol được thế, tốt nhất là một hoặc nhiều hơn một amino azol bao gồm 5-amino tetrazol. Tốt hơn là, amino tetrazol cũng bao gồm aminoalkyl tetrazol, như 5-(aminometyl)-tetrazol, mặc dù amino alkyl tetrazol được ưu tiên ít hơn so với 5-amino tetrazol.

Tốt hơn là, trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn amino azol là hợp chất azol duy nhất. Các thí nghiệm riêng chỉ ra rằng amino azol tạo ra mức tăng tối ưu về độ bền bám dính trong phương pháp theo sáng chế.

Trong amino triazol được thế và amino tetrazol được thế, các phần tử thế được ưu tiên độc lập là các nhóm alkyl. Nhóm alkyl được ưu tiên là nhóm methyl, nhóm ethyl và nhóm propyl. Trong một số trường hợp, 1-propyl-5-amino tetrazol và 1-metyl-5-amino tetrazol là các amino tetrazol được thế được ưu tiên.

Tốt hơn là, theo phương pháp theo sáng chế, trong đó một hoặc nhiều hơn một amino azol có mặt với tổng lượng là 2,0% khối lượng hoặc thấp hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, tốt hơn là 1,5% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 1,0% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt nhất là 0,8% khối lượng hoặc thấp hơn.

Tốt hơn nữa là, trong phương pháp theo sáng chế, trong đó một hoặc nhiều hơn một amino azol bao gồm 5-amino tetrazol và tổng lượng của amino azol trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn là 2,0% khối lượng hoặc thấp hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, tốt hơn là 1,5% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 1,0% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt nhất là 0,8% khối lượng hoặc thấp hơn. Trong trường hợp như vậy 5-amino tetrazol tốt hơn là amino azol sơ cấp về phần trăm khối lượng ($> 50\%$ khối lượng), tính theo tổng khối lượng của tất cả các amino azol trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn.

Tốt hơn nữa là, trong phương pháp theo sáng chế, trong đó trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn 5-amino tetrazol là amino azol duy nhất và tổng lượng của amino azol trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn là 2,0% khối lượng hoặc thấp hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, tốt hơn là 1,5% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 1,0% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt nhất là 0,8% khối lượng hoặc thấp hơn. Thậm chí tốt hơn nữa là, trong phương pháp theo sáng chế, trong đó 5-amino azol là hợp chất azol duy nhất trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn và tổng lượng của hợp chất azol trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn là 2,0% khối lượng hoặc thấp hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, tốt hơn là 1,5% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 1,0% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt nhất là 0,8% khối lượng hoặc thấp hơn.

Tốt hơn là, theo phương pháp theo sáng chế, trong đó trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn tỷ lệ phân tử gam giữa tất cả các peroxit và tất cả các amino azol là 1 hoặc thấp hơn, tốt hơn là 0,8 hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 0,6 hoặc thấp hơn, thậm chí tốt hơn nữa là 0,5 hoặc thấp hơn, tốt nhất là 0,4 hoặc thấp hơn. Để tránh sự ăn mòn không mong muốn, mong muốn nhất là có tỷ lệ phân tử gam không cao hơn 1:1, tốt hơn nữa là nồng độ phân tử gam của tất cả các amino azol là cao hơn nồng độ phân tử gam của tất cả các peroxit.

Trong phương pháp theo sáng chế, dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn bao gồm một hoặc nhiều hơn một axit hữu cơ và/hoặc muối của chúng, tốt hơn là axit hữu cơ. Axit hữu cơ chủ yếu được sử dụng để điều chỉnh độ pH của

dung dịch bảo vệ có tính axit. Điều này có thể được yêu cầu bởi vì amino azol hợp chất thường được hòa tan trong dung dịch kiềm để tăng độ hòa tan.

Tốt hơn là, dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn về cơ bản không chứa, tốt hơn là không bao gồm, axit sulfonic. Thông thường, các axit như vậy quá mạnh và có thể gây ra hiện tượng ăn mòn không mong muốn.

Tốt hơn là, mỗi một hoặc nhiều hơn một axit hữu cơ có giá trị pK_a dương, tốt hơn là giá trị pK_a là 3,0 hoặc cao hơn, tốt hơn là 3,3 hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3,3 đến 6,5. Các giá trị pK_a này dựa trên nhiệt độ là 22°C.

Tốt hơn là, theo phương pháp theo sáng chế, trong đó một hoặc nhiều hơn một axit hữu cơ và muối của chúng được chọn từ nhóm bao gồm axit cacboxylic đơn chức, axit hydroxy-mono-cacboxylic, axit di-cacboxylic, axit hydroxy-di-cacboxylic, axit tri-cacboxylic, axit hydroxy-tri-cacboxylic, axit amin cacboxylic, và muối của chúng; tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm axit cacboxylic đơn chức, axit hydroxy-mono-cacboxylic, axit di-cacboxylic, axit hydroxy-di-cacboxylic, axit tri-cacboxylic, axit hydroxy-tri-cacboxylic, và muối của chúng; Tốt nhất là được chọn từ nhóm bao gồm axit cacboxylic đơn chức, axit hydroxy-mono-cacboxylic, axit di-cacboxylic, axit hydroxy-di-cacboxylic, và muối của chúng.

Các axit hữu cơ cụ thể và muối của chúng được đặc biệt ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm axit formic, axit axetic, axit propionic, axit caprylic, axit glycolic, axit n-butyric, axit isobutyric, axit acrylic, axit crotonic, axit isocrotonic, axit oxalic, axit malonic, axit succinic, axit adipic, axit maleic, axit axetylenđicacboxylic, axit lactic, axit glyxeric, axit tartaric, axit malic, axit xitric, threonin, tryptophan, phenylalanin, và muối của chúng.

Tốt hơn nữa là, trong phương pháp theo sáng chế, trong đó một hoặc nhiều hơn một axit hữu cơ và muối của chúng được chọn từ nhóm bao gồm axit formic, axit axetic, axit lactic, axit malic, axit xitric, và muối của chúng, tốt nhất là axit formic, axit axetic, và muối của chúng.

Một hoặc nhiều hơn một axit hữu cơ có thể có mặt dưới dạng muối. Vì vậy, dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn tốt hơn là bao gồm cation kim loại. Cation kim loại được ưu tiên trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn là cation kim loại kiềm và cation kim loại kiềm thổ, tốt hơn là cation kim loại kiềm, tốt hơn nữa là cation natri và cation kali. Tốt nhất là, một hoặc nhiều hơn một axit hữu cơ có mặt ở dạng axit.

Tốt hơn là, theo phương pháp theo sáng chế, trong đó tổng lượng của anion của gốc axit hữu cơ của một hoặc nhiều hơn một axit hữu cơ và muối của

chúng là 4% khối lượng hoặc thấp hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, tốt hơn là 3,2% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 2,5% khối lượng hoặc thấp hơn, thậm chí tốt hơn nữa là 1,9% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt nhất là 1,5% khối lượng hoặc thấp hơn. Nếu lượng này quá thấp thì không thể đạt được độ pH mong muốn. Nếu lượng này vượt đáng kể quá 4% khối lượng thì trong một vài trường hợp có hiện tượng khắc không mong muốn.

Tốt hơn là, dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế về cơ bản chứa nước làm dung môi, (ii-a), (ii-b), (ii-c), (ii-d), và tùy ý là cation dẫn điện như cation kim loại kiềm và/hoặc cation kim loại kiềm thổ. Các hợp chất khá nữa không nhất thiết cần có trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn để đủ làm tăng độ bền bám dính.

Dựa trên điều này, tốt nhất là dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn bao gồm dung môi, (ii-a), (ii-b), (ii-c), (ii-d), và tùy ý là cation dẫn điện cation kim loại kiềm và/hoặc cation kim loại kiềm thổ cấu thành ít nhất 99% khối lượng của tổng khối lượng của tất cả các thành phần trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn.

Ở bước (ii) của phương pháp theo sáng chế dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn được tiếp xúc với nền bao gồm bề mặt này sao cho độ bền bám dính được gia tăng. Tốt hơn là, theo phương pháp theo sáng chế, trong đó ở bước (ii) việc tiếp xúc được thực hiện trong 5 giây đến 600 giây, tốt hơn là trong 10 giây đến 300 giây, tốt hơn nữa là trong 15 giây đến 150 giây, thậm chí tốt hơn nữa là trong 20 giây đến 90 giây, tốt nhất là trong 25 giây đến 45 giây. Mặc dù không có hiện tượng ăn mòn quan sát được ngay cả ở 600 giây, nhưng vượt quá 600 giây đáng kể thường không mang lại bất kỳ lợi ích và theo quan điểm thương mại là không mong muốn. Ngược lại, nếu việc tiếp xúc là thấp hơn đáng kể 5 giây thì trong một số trường hợp, cường độ bám dính dường như không có.

Tốt hơn là, theo phương pháp theo sáng chế, trong đó ở bước (ii) việc tiếp xúc được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 15°C đến 50°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20°C đến 40°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30°C đến 40°C.

Dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế tốt hơn là không dùng cho đánh bóng hóa học và/hoặc cơ học, như CMP. Do đó, phương pháp của sáng chế không phải là phương pháp đánh bóng, tốt hơn là không phải là phương pháp CMP.

Dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế không bao gồm hạt mài (đôi khi còn được gọi là hạt mài). Các hạt mài mòn điển hình là các hạt silic dioxit và các hạt chứa nhôm. Vì vậy, trong phương pháp theo sáng chế, dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn là một dung dịch trong suốt, tức là không có các hạt rắn.

Kết quả là của phương pháp theo sáng chế độ bền bám dính giữa bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng và lớp hữu cơ được tăng. Tốt hơn là, theo phương pháp theo sáng chế bao gồm bước bổ sung

(iii) cán mỏng lớp hữu cơ lên nền thu được sau bước (ii) sao cho bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng được tiếp xúc với dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn trong bước (ii) được tiếp xúc với lớp hữu cơ.

Sau bước (iii) lớp hữu cơ được tiếp xúc trực tiếp với bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng. Do bề mặt này được cải biến theo phương pháp theo sáng chế, độ bền bám dính giữa lớp hữu cơ và bề mặt này được tăng. Nếu bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng bao gồm (tốt hơn là) đồng hoặc hợp kim đồng mạch điện, lớp hữu cơ tốt hơn là bao gồm các khu vực không dẫn điện của nền không dẫn điện cũng như các khu vực đồng/hợp kim đồng dẫn điện.

Tốt hơn là, việc cán màng được thực hiện trong điều kiện chân không và nhiệt độ tăng lên, tốt nhất là ở nhiệt độ trong khoảng từ 50°C đến 140°C.

Trong bước tiếp theo, tốt nhất là lớp hữu cơ nhiều lớp được bảo dưỡng, tức là được xử lý nhiệt với nhiệt độ cao hơn để lớp hữu cơ được polyme hóa. Do đó, được ưu tiên là phương pháp theo sáng chế bao gồm sau bước (iii) bước bổ sung

(iv) đưa nền với lớp hữu cơ thu được sau bước (iii) vào bước xử lý nhiệt với nhiệt độ nằm trong khoảng từ 142°C đến 220°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 145°C đến 210°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 150°C đến 205°C, sao cho lớp hữu cơ được polyme hóa.

Tốt hơn là, việc đưa vào ở bước (iv) được thực hiện trong 20 phút đến 180 phút, tốt hơn là trong 20 phút đến 150 phút.

Tốt nhất, nếu lớp hữu cơ là lớp vĩnh cửu. Thuật ngữ "vĩnh viễn" biểu thị rằng việc loại bỏ lớp hữu cơ không được dự định trong quá trình thực hiện phương pháp theo sáng chế hoặc sau phương pháp đó. Lớp hữu cơ không phải là lớp tạm thời; thay vào đó, nó tốt nhất là ở trong toàn bộ thời gian sử dụng của nền không dẫn điện, tốt nhất là PCB. Tuy nhiên, thuật ngữ này không loại trừ các điều kiện tạm thời khác nhau của lớp hữu cơ, ví dụ polyme hóa và không polyme hóa.

Tốt hơn là, nên không dẫn điện được xử lý theo phương pháp của sáng chế là tiền chất của bảng mạch, tốt hơn là tiền chất của bảng mạch in nhiều lớp. Một tiền thân ưu tiên như vậy của bảng mạch là cần thiết để cuối cùng tạo thành bảng mạch in. Trong trường hợp này, tốt hơn là trong chu kỳ đầu tiên của phương pháp theo sáng chế, lớp hữu cơ được dát mỏng ở bước (iii) tốt hơn là lớp tích tụ, tạo thành nền không dẫn điện trong bước (i) của bước tiếp theo chu kỳ thứ hai của phương pháp theo sáng chế.

Do đó, một phương pháp theo sáng chế được ưu tiên hơn, trong đó lớp hữu cơ ở bước (iii) là lớp tích tụ.

Được ưu tiên hơn là phương pháp theo sáng chế, trong đó lớp hữu cơ ở bước (iii) là lớp tích tụ không có lớp đồng, tốt hơn là lớp tích tụ không có lớp kim loại. Để tạo thành cho bước (i) của chu kỳ thứ hai tiếp theo, nên không dẫn điện bao gồm ít nhất một mặt bề mặt bằng đồng hoặc hợp kim đồng (tốt nhất là một mạch điện, tốt nhất là được định nghĩa là được ưu tiên trong sáng chế này), lớp hữu cơ (tốt nhất là lớp tích tụ tự do của lớp đồng, tốt hơn là lớp tích tụ không có lớp kim loại) phải chịu sau bước (iii) (tốt nhất là sau bước (iv)) của chu kỳ đầu tiên đối với quá trình kim loại hóa đồng để tạo thành bề mặt tương ứng của đồng hoặc hợp kim đồng (tốt nhất là một mạch điện, tốt nhất là được định nghĩa là được ưu tiên trong sáng chế này). Sau đó, tốt nhất là lớp bề mặt nhám nano được hình thành, tốt nhất là như được xác định trong văn bản hiện tại. Chuỗi các chu kỳ như vậy là điển hình cho các quy trình bán phụ gia và các thí nghiệm riêng đã chỉ ra rằng phương pháp theo sáng chế đặc biệt có lợi cho quy trình như vậy. Do đó, phương pháp theo sáng chế được ưu tiên sử dụng trong quy trình bán phụ gia để sản xuất bảng mạch in.

Nền không dẫn điện được cung cấp trong bước (i) của phương pháp theo sáng chế tốt nhất là nền lõi hoặc lớp hữu cơ được dát mỏng trong bước (iii) của chu kỳ trước đó của phương pháp theo sáng chế. Tốt nhất là lõi-nền là cơ sở và điểm khởi đầu để xây dựng PCB nhiều lớp. Nền lõi ưu tiên bao gồm vật liệu sợi được gia cố bằng vải thủy tinh với bề mặt bằng đồng hoặc hợp kim đồng ở ít nhất một mặt (tốt nhất là mạch đồng/hợp kim đồng). Tốt hơn là, nền lõi như vậy bao gồm một hoặc nhiều hơn một nhóm các hạt chất độn được chọn từ nhóm bao gồm SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 . Lớp nền lõi như vậy không phải là lớp tích tụ.

Tốt hơn là, trong phương pháp của sáng chế ở bước (iii) về cơ bản không chứa lớp hữu cơ, tốt hơn là không chứa sợi độn, tốt hơn là về cơ bản không chứa, tốt hơn là không chứa sợi thủy tinh. Thay vào đó, phương pháp theo sáng chế được ưu tiên hơn, trong đó ở bước (iii) lớp hữu cơ bao gồm các

hạt chất độn, tốt nhất là một hoặc nhiều hơn một hạt chất độn được chọn từ nhóm bao gồm SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , tốt nhất là SiO_2 .

Phương pháp theo sáng chế được ưu tiên, trong đó ở bước (iii) lớp hữu cơ là màng khô hoặc chất lỏng, tốt hơn là màng khô, tốt nhất là lớp tạo màng khô. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này hiểu rằng lớp hữu cơ lỏng trong trường hợp này không phải là chất lỏng hoàn toàn nhưng có độ nhớt nhất định đặc trưng trong lĩnh vực kỹ thuật này. Theo cách tương tự, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này hiểu rằng màng khô không phải là khô hoàn toàn mà chứa một lượng dung môi điển hình nhất định.

Phương pháp theo sáng chế được ưu tiên, trong đó ở bước (iii) lớp hữu cơ có độ dày lớp từ 50 μm trở xuống, tốt hơn là từ 33 μm trở xuống, tốt hơn là 21 μm trở xuống, thậm chí tốt hơn là 15 μm trở xuống, hầu hết tốt nhất là 10 μm trở xuống.

Các thí nghiệm riêng đã chỉ ra rằng các lớp hữu cơ, tốt nhất là các lớp tích tụ, có độ dày lớp từ 50 μm trở xuống, cụ thể là từ 21 μm trở xuống rất dễ bị thấm oxy, đặc biệt là khi nhiệt độ tăng. Sự thẩm thấu như vậy rất không mong muốn vì nó dẫn đến quá trình tái oxy hóa đồng. Do đó, phương pháp theo sáng chế đặc biệt có lợi cho các lớp hữu cơ rất mỏng, cụ thể là dưới 21 μm , để ngăn ngừa sự tái oxy hóa không mong muốn của đồng thành các oxit đồng.

Tốt hơn là, lớp hữu cơ bao gồm ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm hợp chất bao gồm hợp chất epoxy, polyimide, este xyanat, hợp chất bismaleimide-triazin, este polypropylen và polyolefin. Phương pháp theo sáng chế được ưu tiên, trong đó ở bước (iii) lớp hữu cơ bao gồm hợp chất epoxy, tốt hơn nữa là lớp hữu cơ là lớp tích tụ bao gồm hợp chất epoxy.

Sáng chế cũng đề xuất dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn bao gồm:

- (a) một hoặc nhiều hơn một amino azol,
- (b) một hoặc nhiều hơn một axit hữu cơ và/hoặc muối của chúng,
- (c) một hoặc nhiều hơn một peroxit với tổng lượng là 0,4% khối lượng hoặc thấp hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, và
- (d) các axit vô cơ với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 0,01% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ,

trong đó trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn tỷ lệ phân tử gam giữa tất cả các peroxit và tất cả các amino azol là 1 hoặc thấp hơn, tốt hơn là 0,8 hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 0,6 hoặc thấp hơn, thậm chí tốt hơn nữa là 0,5 hoặc thấp hơn, tốt nhất là 0,4 hoặc thấp hơn.

Tốt hơn là, dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn theo sáng chế, trong đó nồng độ phân tử gam của tất cả các amino azol là cao hơn nồng độ phân tử gam của tất cả các peroxit.

Các lợi ích của dung dịch bảo vệ đã được mô tả trong phần mô tả trên đây liên quan đến phương pháp theo sáng chế. Điều đã đề cập trên đây liên quan đến phương pháp theo sáng chế cũng áp dụng tương tự cho dung dịch bảo vệ không ăn mòn dạng nước có tính axit của sáng chế.

Sáng chế được giải thích thêm bằng các ví dụ không giới hạn sau đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

A. Chuẩn bị mẫu

Bước (i): cung cấp nền không dẫn điện bao gồm ít nhất một mặt là bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng:

Đại diện cho phương pháp của sáng chế này, các lá đồng (150 mm x 75 mm x 35 μ m) đã được sử dụng.

Trong bước đầu tiên, bề mặt của tất cả các lá đồng đều được làm sạch bằng cách sử dụng dung dịch axit sulfuric/H₂O₂ chứa 180 ml/L SoftClean UC168, 200 ml/L CupraEtch Starter, 75 ml/L Hydrox (tất cả các sản phẩm đều của Atotech), và 545 ml/L nước DI, để thu được lá đồng đã được làm sạch bằng cách ăn mòn. Quá trình làm sạch bằng cách ăn mòn đã loại bỏ các oxit nặng và các hợp chất khác, như chất chống xỉ màu và/hoặc chất hoạt động bề mặt. Sau khi làm sạch bằng cách ăn mòn, các lá đồng được làm sạch bằng cách ăn mòn được rửa bằng nước lạnh trong khoảng hai phút. Kết quả là thu được các lá đồng đã được làm sạch và rửa bằng cách ăn mòn.

Tiếp theo là, tạo ra lớp bề mặt được làm nhám nano.

Tiếp theo, các lá đồng đã được làm sạch và rửa bằng etch thu được sau bước đầu tiên được xử lý hóa học bằng phản ứng oxy hóa và phản ứng khử tiếp theo.

Trong bước thứ hai, các lá này được ngâm trong 30 giây ở 50°C vào dung dịch dưỡng có chứa 15,5 ml/L NovaBond IT Stabilizer (Atotech). Chất điều hòa ổn định bề mặt đồng về độ pH và thế điện hóa. Kết quả là thu được các lá đồng được điều hòa.

Trong bước thứ ba, các lá đồng đã được điều hòa được xử lý trong dung dịch oxy hóa bao gồm 100 ml/L NovaBond IT 102 (Atotech) và 15,5 ml/L NovaBond IT Stabilizer (Atotech). Quá trình xử lý được thực hiện ở 70°C trong 6 phút dẫn đến sự chuyển đổi đồng nhất và tự giới hạn của Cu (0) thành Cu (I) - oxit và Cu (II) -oxit, cuối cùng tạo thành một lớp kim loại bằng đồng đã chuyển đổi có độ dày lớp tối đa nhỏ hơn 180 nm. Sau quá trình oxy hóa, các lá đồng bị oxy hóa được rửa sạch bằng nước lạnh.

Trong bước thứ tư, các lá đồng đã bị oxy hóa và tráng được tiếp xúc với dung dịch khử bao gồm 20 ml/L chất khử NovaBond IT (Atotech) và 5 ml/L chất làm ổn định NovaBond IT. Quá trình khử được thực hiện ở 35°C trong 5 phút và thu được các lá đồng giảm. Quá trình khử chuyển đổi các oxit đồng chủ yếu thành Cu (0), do đó tăng cường tính ổn định của lớp kim loại đồng chuyển đổi đối với các hóa chất. Trong quá trình khử, hình thái dạng kim được duy trì. Sau khi khử, các lá đồng được rửa bằng nước lạnh trong khoảng hai phút. Kết quả là thu được các lá đồng đã khử và rửa sạch với lớp bề mặt nhám nano.

Bước (ii): tiếp xúc với bề mặt bao gồm bề mặt này với dung dịch bảo vệ không ăn mòn có tính axit:

Trong bước thứ năm, các lá đồng được khử và rửa sạch với lớp bề mặt được làm nhám nano đã phải chịu các dung dịch bảo vệ không ăn mòn có tính axit khác nhau (PS) như được tóm tắt trong Bảng 1.

Bảng 1: Tóm tắt về các dung dịch bảo vệ được sử dụng

	PS1*	PS2**	PS3***
Axit axetic	--	190 mmol/L (1,1% khối lượng theo tính toán)	190 mmol/L (1,1% khối lượng theo tính toán)
Axit formic	1% khối lượng	--	--
Amino tetrazol	0,1% khối lượng	82 mmol/L (0,7% khối lượng theo tính toán)	82 mmol/L (0,7% khối lượng theo tính toán)
H ₂ O ₂	--	--	29 mmol/L (0,1% khối lượng theo tính toán)
pH	2,3	4,6	4,6

* không theo sáng chế; trên cơ sở E.6 trong Bảng 1 của US 2002/0192460 A1

** không theo sáng chế

*** theo sáng chế

Trong mỗi trường hợp, lá đồng đã khử và rửa sạch được nhúng vào dung dịch bảo vệ tương ứng (PS) trong 30 giây và nhiệt độ của dung dịch bảo vệ là khoảng 35°C. Sau khi ngâm, các lá đồng được tráng bằng nước lạnh trong

khoảng 30 giây và sau đó được làm khô ở nhiệt độ từ 60°C đến 70°C. Kết quả là thu được các lá đồng được bảo vệ và rửa sạch. Những lá đồng này sau đó đã được cán một lớp hữu cơ và được kiểm tra thêm.

Bước (iii): cán mỏng lớp hữu cơ lên nền thu được sau bước (ii):

Trong bước cán mỏng, nhiều lá đồng được bảo vệ và rửa sạch khác nhau thu được sau bước thứ năm được dát mỏng với các lớp xây dựng thương mại được biết đến như sau (tức là các lớp hữu cơ): GX-T31 và GZ-41 (cả hai sản phẩm của Ajinomoto) được thiết kế cho đường mìn ứng dụng mạch điện.

Cán màng được thực hiện trong điều kiện chân không ở khoảng 100°C dưới ánh sáng vàng trong phòng sạch với nhiệt độ phòng trong khoảng từ 20°C đến 25°C và với độ ẩm tương đối từ 50% đến 60% bằng cách sử dụng máy ép chân không (Dynachem VA 7124-HP6). Mỗi lớp bồi đắp có chiều dày lớp 20 μm .

Bước (iv): đưa nền với lớp hữu cơ thu được sau bước (iii) vào bước xử lý nhiệt:

Mỗi nền thu được sau bước (iii) được đưa vào bước xử lý nhiệt trong 60 ở 160°C bằng lò đối lưu không khí nóng thông thường (Lò nướng Heraeus UT 6200) để polyme hóa (tức là để xử lý) các lớp tích tụ.

B. Đánh giá độ bền kết dính:

Đối với mỗi mẫu độ bền bám dính (ban đầu và HAST) được đánh giá.

“ban đầu” độ bền bám dính được xác định sau Bước (iv) và trước bước xử lý khác bất kỳ

“HAST” độ bền bám dính được xác định sau thử nghiệm HAST (96 giờ, 130°C, độ ẩm tương đối 85%, buồng HAST: EHS-221M)

Các kết quả được Tóm tắt trong Bảng 2.

Bảng 2: Tóm tắt về độ bền bám dính (GX-T31 và GZ-41)

	Độ bền bám dính [N/cm]			
	GX-T31		GZ-41	
	“ban đầu”	“HAST”	“ban đầu”	“HAST”
PS1	12,2	7,8	6,3	1,3
PS2	12,4	6,8	6,1	1,4
PS3	12,7	10,8	8,3	2,6

Giá trị trong Bảng 2 cho thấy rằng PS3 tạo ra độ bền bám dính cải thiện đáng kể đối với “ban đầu” và quan trọng nhất là sau “HAST”.

Bất ngờ là việc bổ sung việc bổ sung một lượng tương đối nhỏ chất oxy hóa mạnh như H₂O₂ vào dung dịch bảo vệ không ăn mòn, được sử dụng trong quy trình thúc đẩy bám dính không ăn mòn, cải thiện hơn nữa độ bền bám dính cho lớp hữu cơ, so với, xem các quy trình thúc đẩy bám dính (xem US 2002/0192460 A1). Trong trường hợp của GZ-41, cường độ bám dính đã tăng

gấp đôi so với US'460 và gần như gấp đôi so với chế phẩm không chứa một lượng nhỏ chất oxy hóa mạnh. Mặc dù sự gia tăng cường độ bám dính đối với GX-T31 là nhỏ trong trường hợp “ban đầu”, sự gia tăng đáng kể gần 40% được quan sát thấy sau “HAST”, so với PS1, tương ứng với US'460.

Tăng cường độ bám dính cũng thu được với dung dịch bảo vệ tương tự như PS3 nhưng ngoại trừ duy nhất là nồng độ axit axetic dưới 1% trọng lượng (dữ liệu không được hiển thị).

Để xác định cường độ bám dính của mẫu, một số mảnh dạng dải đã được chuẩn bị từ mỗi mẫu. Vì vậy, các lá đồng tương ứng được gắn vào một bảng cứng (cùng kích thước với các lá đồng) theo cách mà bảng cứng với lá đồng phải đối mặt với lớp tích tụ. Kết quả là thu được các lá đồng với các lớp xây dựng có cấu trúc được thực thi.

Sau đó, mỗi lá đồng bị cường chế được cắt thành các mảnh dạng dải nêu trên (10x100 mm, Máy cắt phay, Walter Lemmen CCD).

Các mảnh dạng dải được đưa vào máy đo lực bóc (Roell Zwick Z010) để đánh giá riêng độ bền bám dính (góc: 90°, tốc độ: 50 mm/phút) về lực cần thiết để tách lá đồng khỏi lớp xây dựng có cấu trúc thực thi tương ứng của nó.

Trong một thử nghiệm đối chứng bổ sung, hành vi ăn mòn của PS3 đã được kiểm tra (dữ liệu không được hiển thị). Trong quá trình ngâm, khối lượng không giảm, cho thấy rằng đồng và lớp bề mặt nhám nano tương ứng không bị loại bỏ mà vẫn còn nguyên vẹn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp làm tăng độ bền bám dính giữa bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng và lớp hữu cơ, phương pháp bao gồm các bước theo trình tự sau:

(i) cung cấp nền không dẫn điện bao gồm trên ít nhất một mặt bề mặt này, bề mặt này có tổng diện tích bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng,

(ii) cho nền bao gồm bề mặt này tiếp xúc với dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn bao gồm

(ii-a) một hoặc nhiều hơn một amino azol,

(ii-b) một hoặc nhiều hơn một axit hữu cơ và/hoặc muối của chúng,

(ii-c) một hoặc nhiều hơn một peroxit với tổng lượng là 0,4% khối lượng hoặc thấp hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, và

(ii-d) các axit vô cơ với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 0,01% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ,

trong đó trong bước (ii) tổng diện tích bề mặt của bề mặt này không được tăng lên khi tiếp xúc với dung dịch bảo vệ.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ở bước (i) bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng bao gồm lớp bề mặt được làm nhám nano thu được bằng cách

- oxy hóa Cu-(0) thành lần lượt Cu-(I) và Cu-(II), và tiếp theo là

- khử ít nhất một phần lần lượt Cu-(I) và Cu-(II) này thành Cu-(0).

3. Phương pháp theo điểm 2, trong đó ở bước (i) lớp bề mặt được làm nhám nano có độ dày tối đa của lớp là 500 nm hoặc thấp hơn, tốt hơn là 300 nm hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 180 nm hoặc thấp hơn, thậm chí tốt hơn nữa là 150 nm hoặc thấp hơn, tốt nhất là 120 nm hoặc thấp hơn.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trong bước (ii) một hoặc nhiều hơn một amino azol hấp thụ lên bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng sao cho thu được lớp đồng hoặc hợp kim đồng đã được bảo vệ, tốt hơn là hấp thụ lên lớp bề mặt được làm nhám nano này sao cho thu được lớp bề mặt được làm nhám nano đã được bảo vệ.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn tỷ lệ phân tử gam giữa tất cả các peroxit và tất cả các amino azol là 1 hoặc thấp hơn, tốt hơn là 0,8 hoặc thấp

hơn, tốt hơn nữa là 0,6 hoặc thấp hơn, thậm chí tốt hơn nữa là 0,5 hoặc thấp hơn, tốt nhất là 0,4 hoặc thấp hơn.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó một hoặc nhiều hơn một peroxit bao gồm hydro peroxit, tốt hơn là hydro peroxit.

7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tổng lượng của một hoặc nhiều hơn một peroxit là 0,35% khối lượng hoặc thấp hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, tốt hơn là 0,30% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 0,25% khối lượng hoặc thấp hơn, thậm chí tốt hơn nữa là 0,20% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt nhất là 0,16% khối lượng hoặc thấp hơn, thậm chí tốt nhất là 0,12% khối lượng hoặc thấp hơn.

8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn có độ pH nằm trong khoảng từ 2,5 đến 6, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2,7 đến 5,8, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,9 đến 5,5, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 3,1 đến 4,9.

9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó một hoặc nhiều hơn một amino azol được chọn từ nhóm bao gồm amino tetrazol, amino triazol, amino triazol được thế, và amino tetrazol được thế, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm amino tetrazol và amino tetrazol được thế, tốt nhất là một hoặc nhiều hơn một amino azol bao gồm 5-amino tetrazol.

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó một hoặc nhiều hơn một amino azol có mặt với tổng lượng là 2,0% khối lượng hoặc thấp hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, tốt hơn là 1,5% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 1,0% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt nhất là 0,8% khối lượng hoặc thấp hơn.

11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tổng lượng của anion của gốc axit hữu cơ của một hoặc nhiều hơn một axit hữu cơ và muối của chúng là 4% khối lượng hoặc thấp hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, tốt hơn là 3,2% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 2,5% khối lượng hoặc thấp hơn, thậm chí tốt hơn nữa là 1,9% khối lượng hoặc thấp hơn, tốt nhất là 1,5% khối lượng hoặc thấp hơn.

12. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (ii) việc tiếp xúc được thực hiện trong 5 giây đến 600 giây, tốt hơn là trong 10 giây đến 300 giây, tốt hơn nữa là trong 15 giây đến 150 giây, thậm chí tốt hơn nữa là trong 20 giây đến 90 giây, tốt nhất là trong 25 giây đến 45 giây.

13. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên bao gồm bước bổ sung:

(iii) cán mỏng lớp hữu cơ lên nền thu được sau bước (ii) sao cho bề mặt của đồng hoặc hợp kim đồng được tiếp xúc với dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn trong bước (ii) được tiếp xúc với lớp hữu cơ.

14. Phương pháp theo điểm 13, trong đó lớp hữu cơ ở bước (iii) là lớp tích tụ.

15. Dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn bao gồm:

- (a) một hoặc nhiều hơn một amino azol,
 - (b) một hoặc nhiều hơn một axit hữu cơ và/hoặc muối của chúng,
 - (c) một hoặc nhiều hơn một peroxit với tổng lượng là 0,4% khối lượng hoặc thấp hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ, và
 - (d) các axit vô cơ với tổng lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 0,01% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của dung dịch bảo vệ,
- trong đó trong dung dịch nước axit bảo vệ không ăn mòn tỷ lệ phân tử gam giữa tất cả các peroxit và tất cả các amino azol là 1 hoặc thấp hơn.