



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0050572

(51)^{2020.01} C25D 7/12; H01L 21/768; H01L 21/288; (13) B
C25D 3/12; H01L 21/283

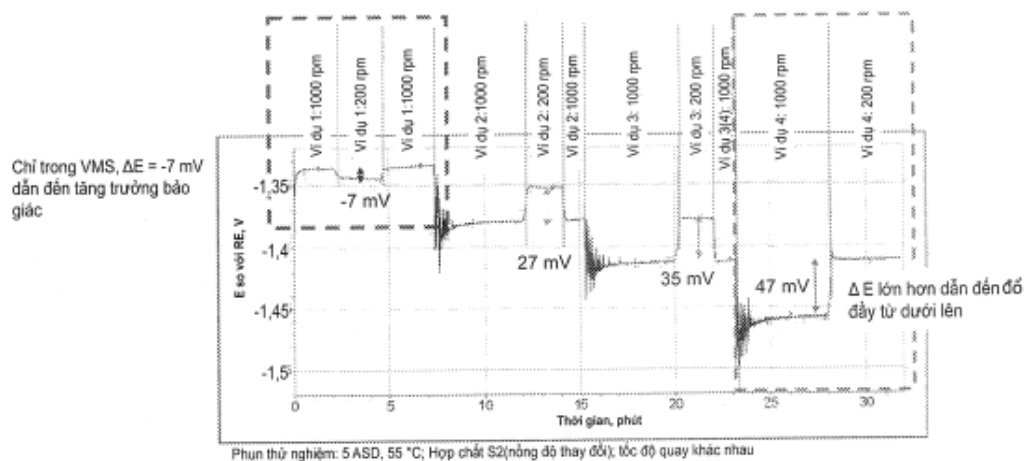
-
- | | |
|---|-------------------------------|
| (21) 1-2021-04873 | (22) 31/01/2020 |
| (86) PCT/US2020/016020 31/01/2020 | (87) WO2020/160352 06/08/2020 |
| (30) 62/799,461 31/01/2019 US | |
| (45) 25/08/2025 449 | (43) 25/04/2022 409A |
| (73) MACDERMID ENTHONE INC. (US)
245 Freight Street, Waterbury, Connecticut 06702, United States of America | |
| (72) YAKOBSON, Eric (US); SUN, Shaopeng (CN); NAJJAR, Elie (US);
RICHARDSON, Thomas (US); PANECCASIO, Vincent (US); SHAO, Wenbo (CN);
WHITTEN, Kyle (US). | |
| (74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN) | |
-

(54) CHẾ PHẨM MẠ ĐIỆN NIKEN VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐỒ ĐẦY CÁC CHI TIẾT
LỖM VÀ TẠO THÀNH CÁC LỚP CHẮN KHUẾCH TÁN TRONG LINH KIỆN
VI ĐIỆN TỬ

(21) 1-2021-04873

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm mạ điện niken để đổ đầy via hoặc chế tạo liên kết niken màng chắn bao gồm: (a) nguồn ion niken; (b) một hoặc nhiều chất phụ gia phân cực; và (c) một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực. Chế phẩm mạ điện niken có thể chứa các phụ gia khác nhau, bao gồm axit, chất hoạt động bề mặt, chất đệm và/hoặc chất điều chỉnh ứng suất thích hợp để đổ đầy từ dưới lên via và rãnh.

VÍ DỤ 1 – 4



Hình 1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế nói chung đề cập đến chế phẩm và quy trình mạ điện kim loại, đặc biệt là mạ điện niken và hợp kim niken. Chế phẩm và quy trình này là hữu ích đối với quá trình kim loại hóa via và rãnh trong các linh kiện vi điện tử, cũng như cho nhiều ứng dụng liên kết niken như trụ niken, bó niken, lớp chắn UBM và các ứng dụng kim loại hóa RDL.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các mạch tích hợp được sản xuất từ nền bán dẫn với nhiều linh kiện, bao gồm, ví dụ, bóng bán dẫn, tụ điện và điện trở, được liên kết với nhau thành mạch. Các liên kết thường bao gồm các vết kim loại kết nối các linh kiện này trên nền. Tương tự, bảng mạch in nhiều lớp được chế tạo từ các lớp kim loại dẫn điện được kẹp giữa các lớp chất điện môi và chất bán dẫn được yêu cầu liên kết với nhau thông qua via hoặc lỗ.

Via được đổ đầy kim loại cho phép xếp chồng ba chiều (3D), do đó kết nối các lớp kim loại dẫn điện khác nhau. Việc xếp chồng giúp đường dẫn tín hiệu ngắn hơn và liên kết nhanh hơn, hiệu quả hơn.

Với việc tích hợp 3D hoặc tích hợp dọc, các chip được xếp chồng lên nhau và kết nối với nhau bằng các liên kết dọc. Khối xếp chồng thu được bao gồm một số lớp hoặc tầng các thành phần hoặc chip hoạt động, tạo thành một mạch tích hợp ba chiều (IC 3D).

Một số lợi thế của việc tích hợp 3D bao gồm:

(1) cải thiện hiệu suất, bao gồm giảm thời gian truyền và công suất tiêu hao, tăng tốc độ hoạt động của hệ thống liên quan đến truyền thông nhanh hơn giữa các khối chức năng, tăng băng thông của từng khối chức năng và khả năng chống nhiễu cao hơn;

(2) giảm chi phí do mật độ tích hợp tăng, năng suất chế tạo tốt hơn (một phần do sử dụng thế hệ chip điện tử phù hợp nhất với từng khối chức năng) và cải thiện độ bền; và

(3) sản xuất các hệ thống tích hợp cao bằng cách xếp chồng các công nghệ không đồng nhất (còn gọi là đồng tích hợp), tức là liên quan đến các vật liệu khác nhau và/hoặc các thành phần chức năng khác nhau.

Sau khi các chip đã được xếp chồng lên nhau, ví dụ như bằng cách liên kết, chúng có thể được kết nối riêng lẻ với các chân của gói bằng dây kết nối. Tuy nhiên, sự liên kết mật độ cao của các chip chỉ có thể đạt được bằng cách sử dụng thông qua via.

Trong một số quá trình chế tạo IC 3D, hai tấm lát bán dẫn, mỗi tấm bao gồm một mạch tích hợp, được hình thành. Sau đó, các tấm lát bán dẫn được liên kết với các linh kiện được căn chỉnh. Tiếp theo, các via sâu được hình thành để liên kết các linh kiện với nhau trên tấm lát bán dẫn thứ nhất và thứ hai.

Via qua silicon (Through-silicon-via: TSV), còn được gọi là via qua nền hoặc via qua tấm lát bán dẫn, ngày càng được sử dụng nhiều như một cách triển khai IC 3D. Thông thường, một tấm lát bán dẫn dưới cùng được liên kết với một tấm lát bán dẫn trên cùng. TSV thường được sử dụng trong các IC 3D và khuôn xếp chồng lên nhau để cung cấp các kết nối điện và/hoặc để hỗ trợ tản nhiệt. Via qua silicon là các thành phần quan trọng của mạch tích hợp ba chiều và chúng có thể được tìm thấy trong các linh kiện RF, MEM, cảm biến hình ảnh CMOS, linh kiện nhớ Flash, DRAM, SRAM, bộ nhớ 3D-NAND, các linh kiện analog và linh kiện logic.

Chất lượng liên kết của các linh kiện này rất quan trọng đối với hiệu suất và độ bền của mạch tích hợp được chế tạo. Ngoài ra, việc chế tạo các liên kết cho các linh kiện vi điện tử dựa vào việc đổ đầy hoàn toàn các via và rãnh bằng kim loại mạ điện.

Một trong những kim loại được sử dụng phổ biến nhất để liên kết là đồng mạ điện. Tuy nhiên, đồng là kim loại dẫn điện liên kết chính có thể gây ra một số thách thức. Một trong những thách thức đáng kể nhất là độ bền của liên kết. Mặc dù đồng là một chất dẫn điện rất tốt, nhưng lại rất dễ bị oxy hóa trong không khí. Để bảo vệ đồng không bị oxy hóa và để duy trì tính hàn của nó, đồng thường được mạ bằng một lớp hoặc một khối kim loại xếp chồng lên nhau bao gồm, ví dụ, niken, coban, bạc, thiếc, paladi và vàng.

Do đó, độ bền của các liên kết này có thể được cải thiện đáng kể nếu thay vì bảo vệ bề mặt trên cùng của đồng, toàn bộ liên kết được chế tạo từ kim loại không phải đồng ít bị ảnh hưởng đến độ bền.

Hơn nữa, trong quá trình xếp chồng các lớp của các linh kiện nói trên, các lớp này trải qua nhiều bước xử lý ở nhiệt độ cao trong quá trình liên kết. Hệ số giãn nở nhiệt (Coefficient of thermal expansion: CTE) của silicon và đồng rất khác nhau. Silicon hầu như không giãn nở khi tiếp xúc với nhiệt độ cao được sử dụng để liên kết trong khi đồng giãn nở đáng kể theo mỗi chu kỳ nhiệt. Mỗi nút định luật Moore tiếp theo mang đến sự

kết hợp giữa giảm độ dày của đồng và tăng số lượng các lớp xếp chồng, điều này dẫn đến số lần tiếp xúc nhiệt ngày càng tăng. Đồng là một kim loại dễ uốn và dẻo với hệ số CTE cao có thể bị nứt khi tiếp xúc với nhiều chu kỳ xử lý nhiệt. Việc nứt các đường dây đồng có nguy cơ lớn gây ảnh hưởng đến độ bền. Do đó, cần phải thay thế đồng bằng một kim loại cứng hơn với độ bền kéo và giới hạn đàn hồi cao hơn mà không dịch chuyển nhiều so với silicon trong các chu kỳ nhiệt liên kết lớp do độ ổn định nhiệt cao hơn và độ bền kéo cao hơn và do đó ít bị nứt vỡ.

Đồng cũng có xu hướng tạo hợp chất liên kim loại với thiếc với tỷ lệ khá cao. Thiếc là thành phần chính của chất hàn, thường được sử dụng để hàn gắn các linh kiện điện tử khác nhau. Các hợp chất liên kim loại thiếc đồng có thể điều chỉnh thêm độ bền của liên kết.

Công nghệ mạ điện đồ đầy via đồng được sử dụng rộng rãi cho nhiều ứng dụng như quy trình nạm bạc, RDL, TSV và trong quy trình sản xuất bảng mạch in liên kết mật độ cao (high density interconnect: HDI) và tích tụ micovia tuần tự (sequential microvia buildup: SBU). Quy trình đồ đầy tương tự được sử dụng cho quy trình trụ đồng được mạ theo mẫu thông qua chất cản quang để đóng gói mức độ tám lát bán dẫn.

Quá trình mạ điện đồ đầy via đồng được mô tả, Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 7,670,950 của Richardson và cộng sự, đối tượng của bằng sáng chế này được kết hợp đầy đủ vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn.

Coban cũng đã được sử dụng để mạ điện cho các chi tiết lỗm, ví dụ như trong Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 9,777,386 của Doubina và cộng sự, đề tài của đơn được hợp nhất đầy đủ vào bản mô tả này bằng viện dẫn.

Chất thay thế cho đồng có thể là niken; tuy nhiên, axit boric trong lịch sử đã là một thành phần thiết yếu của ngành hóa học mạ điện niken. Chức năng của axit boric là làm chất đệm cho lớp khuếch tán catot. Trong quá trình mạ điện niken, phản ứng giải phóng hydro thứ cấp xảy ra trên catot do sự khử proton. Khí hydro được tạo ra và giải phóng trên catot trong khi lớp khuếch tán bị làm cạn hết proton, do đó làm tăng độ pH của lớp khuếch tán. Axit boric đóng vai trò như chất đệm duy trì độ pH tương đối ổn định.

Tuy nhiên, theo Ủy ban Châu Âu (EC), axit boric ở liều lượng cao cho thấy độc tính phát triển đáng kể và khả năng gây quái thai ở bào thai thỏ, chuột cống và chuột nhắt cũng như dị tật tim mạch, biến đổi xương và tổn thương thận nhẹ. Ủy ban Châu Âu đã sửa đổi phân loại axit boric vào nhóm chất độc hại (reprotoxic) 2, R60 (có thể làm giảm

khả năng sinh sản) và R61 (có thể gây hại cho thai nhi). Do đó, các lựa chọn thay thế cho ngành hóa học mạ điện niken áp dụng axit boric được khuyến khích.

Ngoài ra, vì chất lượng của các mối liên kết là rất quan trọng đối với hiệu suất và độ bền của mạch tích hợp được chế tạo nên cần phải điều chỉnh ứng suất bên trong trong các lớp phủ được áp dụng hoặc các via được lắng mà có thể gây ra đứt gãy trong lớp phủ được áp dụng. Ứng suất bên trong trong các lớp phủ có thể gây phồng rộp, bong tróc và giảm độ bền mỏi. Ứng suất bên trong có thể có bản chất là ứng suất kéo, làm cho lớp phủ được áp dụng bị co lại hoặc có bản chất là ứng suất nén, làm cho lớp phủ được áp dụng bị giãn nở. Vết nứt nhỏ và lớn trong phần lắng được áp dụng làm cho các mạch tích hợp bị ăn mòn và cuối cùng làm giảm hiệu suất và độ bền của các mạch tích hợp. Do đó, cần có các phương pháp và chất phụ gia để điều chỉnh ứng suất bên trong trong các lớp phủ được áp dụng. Đôi khi một lớp kim loại có giá trị ứng suất bên trong có thể được bù bằng cách phủ một lớp kim loại khác lên trên với giá trị ứng suất ngược lại, từ đó cho phép giữ ứng suất của toàn bộ khối xếp chồng ở mức trung bình.

Theo đó, cần phải cung cấp một giải pháp cho các vấn đề được mô tả ở trên.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là cung cấp các chế phẩm và quy trình mạ điện để kim loại hóa đồ đầy via và chế tạo liên kết mà bao gồm kim loại không phải đồng. Theo một số phương án, kim loại trong chế phẩm mạ điện có thể là niken. Các chế phẩm mạ điện cũng có thể có lợi là bao gồm một hoặc nhiều chất phân cực/triệt tiêu và một hoặc nhiều chất gia tốc/khử cực.

Mục đích khác của sáng chế là cung cấp các chế phẩm và quy trình mạ điện cho quá trình kim loại hóa đồ đầy via không bao gồm axit boric.

Mục đích khác của sáng chế là cung cấp các chất điều chỉnh ứng suất bên trong trong các chế phẩm và quy trình mạ điện để kim loại hóa đồ đầy via.

Các mục đích và dấu hiệu khác sẽ rõ ràng một phần và một phần được chỉ ra dưới đây.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

HÌNH 1 là đồ thị đo thời gian tĩnh điện theo các ví dụ từ 1 đến 4.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế nói chung đề cập đến chế phẩm và quy trình mạ điện niken để kim loại hóa đồ đầy via trong các linh kiện vi điện tử. Như được trình bày trong bản mô tả sáng chế, theo một phương án, sáng chế đề cập đến quy trình đồ đầy via và rãnh trong linh kiện vi điện tử bằng kim loại không phải đồng để cải thiện độ bền.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, “một” đề cập đến cả dạng số ít và dạng số nhiều trừ khi ngữ cảnh thể hiện rõ ràng.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “khoảng” đề cập đến giá trị có thể đo lường như thông số, số lượng, khoảng thời gian, v.v.. và có nghĩa là bao gồm các mức dao động từ $\pm 15\%$ trở xuống, tốt hơn là các mức dao động $\pm 10\%$ trở xuống, tốt hơn là các mức dao động từ $\pm 5\%$ trở xuống, thậm chí tốt hơn là các mức dao động $\pm 1\%$ trở xuống, và tốt hơn nữa là các mức dao động $\pm 0,1\%$ trở xuống và từ giá trị được nêu cụ thể, cho đến nay các mức dao động này là thích hợp để thực hiện theo sáng chế được mô tả trong bản mô tả này. Hơn nữa, cũng cần phải hiểu rằng giá trị mà đi kèm bổ ngữ “khoảng” đề cập đến bản thân nó như được bộc lộ cụ thể trong bản mô tả này.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, các thuật ngữ “bao gồm” và/hoặc “gồm có” chỉ rõ sự hiện diện của các dấu hiệu, số nguyên, bước, công đoạn, phần tử và/ hoặc thành phần đã nêu, nhưng không loại trừ sự hiện diện hoặc bổ sung của một hoặc nhiều dấu hiệu, số nguyên, bước, công đoạn, phần tử, thành phần và/hoặc nhóm khác của chúng.

Như được sử dụng trong bản mô tả sáng chế, thuật ngữ “axit” dùng để chỉ axit thích hợp bất kỳ, thường là axit Bronsted-Lowry, bao gồm nhưng không giới hạn ở axit vô cơ, axit carboxylic, rượu, thiol, nước, v.v.

“Alkyl” như được sử dụng trong bản mô tả sáng chế, khi đứng một mình hoặc là một phần của nhóm khác, dùng để chỉ hydrocarbon mạch thẳng, mạch nhánh, hoặc mạch vòng, bão hòa hoặc không bão hòa, chứa từ 1 hoặc 2 đến 10 hoặc 20 nguyên tử cacbon, hoặc nhiều hơn. Các ví dụ đại diện của alkyl bao gồm, nhưng không giới hạn ở metyl, etyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, sec-butyl, iso-butyl, tert-butyl, n-pentyl, isopentyl, neopentyl, n-hexyl, 3-methylhexyl, 2,2-dimethylpentyl, 2,3-dimethylpentyl, n-heptyl, n-octyl, n-nonyl, n-dexyl, và các nhóm tương tự. Thuật ngữ “alkyl” được dự tính bao gồm cả alkyl được thế và không được thế trừ khi có quy định khác và các nhóm này có thể được thay thế bằng các nhóm được chọn từ halo (ví dụ, haloalkyl), alkyl, haloalkyl, alkenyl, alkynyl, xycloalkyl, xycloalkylalkyl, aryl, arylalkyl, heteroxyclo, heteroxycloalkyl, hydroxyl,

alkoxy (từ đó tạo ra polyalkoxy như polyetylen glycol), alkenyloxy, alkynyloxy, haloalkoxy, xycloalkoxy, xycloalkylalkyloxy, aryloxy, arylalkyloxy, heteroxyclooxy, eteroxycloalkyloxy, mercapto, alkyl -S(O)_m, haloalkyl -S(O)_m, alkenyl -S(O)_m, alkynyl-S(O)_m, xycloalkyl -S(O)_m, xycloalkylalkyl -S(O)_m, aryl -S(O)_m, arylalkyl -S(O)_m, heteroxyclo-S(O)_m, heteroxycloalkyl -S(O)_m, amino, carboxy, alkylamino, alkenylamino, alkynylamino, haloalkylamino, xycloalkylamino, xycloalkylalkylamino, arylamino, arylalkylamino, heteroxycloamino, heteroxycloalkylamino, amino được thế hai lần, axylamino, axyloxy, este, amit, sulfonamit, ure, alkoxyaxylamino, aminoaxyloxy, nitro hoặc xyano trong đó m= 0, 1, 2 hoặc 3.

Alkyl có thể bão hòa hoặc không bão hòa và do đó thuật ngữ “alkyl” như được sử dụng trong bản mô tả sáng chế bao gồm alkenyl và alkynyl khi nhóm thế alkyl chứa một hoặc nhiều liên kết không bão hòa (ví dụ, một hoặc hai liên kết đôi hoặc ba). Nhóm alkyl có thể tùy ý chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại (ví dụ, một, hai, hoặc ba hoặc nhiều nguyên tử khác loại được chọn độc lập từ O, S và NR', trong đó R' là nhóm thế thích hợp bất kỳ như được mô tả ngay trên đây cho các nhóm thế alkyl), để tạo thành nhóm dị vòng hoặc heteroalkyl mạch thẳng như được mô tả cụ thể dưới đây.

“Alkenyl” như được sử dụng trong bản mô tả sáng chế đề cập đến nhóm alkyl như được mô tả ở trên chứa ít nhất một liên kết đôi giữa hai nguyên tử cacbon trong nhóm này. Ngoài ra, alkenyl được thế bằng nhóm hydroxy hoặc nhóm thiol có thể lần lượt được gọi là alkenol hoặc alkenethiol. Các nhóm thế ví dụ bao gồm các nhóm vinyl và alyl.

“Alkenyl” như được sử dụng trong bản mô tả sáng chế đề cập đến nhóm alkyl như được mô tả trên đây chứa ít nhất một liên kết ba giữa hai nguyên tử cacbon trong nhóm này. Ngoài ra, alkynyl được thay thế bằng nhóm hydroxy hoặc nhóm thiol có thể lần lượt được gọi là alkynol hoặc alkynethiol.

“Nhóm dị vòng” hoặc “dị vòng” như được sử dụng trong bản mô tả này một mình hoặc dưới dạng một phần của nhóm khác, dùng để chỉ hệ vòng đơn vòng hoặc hai vòng béo (ví dụ, dị vòng bão hòa hoàn toàn hoặc một phần) hoặc thơm (ví dụ, heteroaryl). Hệ vòng đơn vòng được lấy làm ví dụ là vòng 5 hoặc 6 cạnh bất kỳ chứa 1, 2, 3 hoặc 4 nguyên tử khác loại được chọn độc lập từ oxy, nitơ và lưu huỳnh. Vòng 5 cạnh có từ 0 đến 2 liên kết đôi và vòng 6 cạnh có từ 0 đến 3 liên kết đôi. Các ví dụ đại diện của hệ vòng đơn vòng bao gồm, nhưng không giới hạn ở, azetidin, azepin, aziridin, diazepin, 1,3-dioxolan, dioxan, dithian, furan, imidazol, imidazolin, imidazolidin, isothiazol, isothiazolin, isothiazolidin,

isoxazol, isoxazolin, isoxazolidin, morpholin, oxadiazol, oxadiazolin, oxadiazolidin, oxazol, oxazolin, oxazolidin, piperazin, piperidin, pyran, pyrazin, pyrazol, pyrazolin, pyrazolidin, pyridin, pyrimidin, pyridazin, pyrol, pyrolin, pyrrolidin, tetrahydrofuran, tetrahydrothiophen, tetrazin, tetrazol, thiadiazol, thiadiazolin, thiadiazolidin, thiazol, thiazolin, thiazolidin, thiophen, thiomorpholin, thiomorpholin sulfon, thiopyran, triazin, triazol, trithian, và các hệ vòng tương tự. Hệ vòng hai vòng được ví dụ bằng hệ vòng đơn vòng bất kỳ nêu trên được ngưng tụ với nhóm aryl như được định nghĩa trong bản mô tả này, nhóm xycloalkyl như được định nghĩa trong bản mô tả này, hoặc hệ vòng đơn vòng khác như được định nghĩa trong bản mô tả này. Các ví dụ đại diện của hệ vòng hai vòng bao gồm nhưng không giới hạn ở, ví dụ, benzimidazol, benzothiazol, benzothiadiazol, benzothiophen, benzoxadiazol, benzoxazol, benzofuran, benzopyran, benzothiopyran, benzodioxin, 1,3- benzodioxol, xinolin, indazol, indol, indolin, indolizin, naphtyridin, isobenzofuran, isobenzothiophen, isoindol, isoindolin, isoquinolin, phtalazin, purin, pyranopyridin, quinolin, quinolizin, quinoxalin, quinazolin, tetrahydroisoquinolin, tetrahydroquinolin, thiopyranopyridin, và hệ vòng tương tự. Các vòng này bao gồm các dẫn xuất bậc bốn của chúng và có thể tùy ý được thế bằng các nhóm được chọn từ halo, alkyl, haloalkyl, alkenyl, alkynyl, xycloalkyl, xycloalkylalkyl, aryl, arylalkyl, heteroxyclo, heteroxycloalkyl, hydroxyl, alkoxy, alkenyloxy, alkynyloxy, haloalkoxy, xycloalkoxy, xycloalkylalkyloxy, aryloxy, arylalkyloxy, heteroxyclooxy, heteroxycloalkyloxy, mercapto, alkyl-S(O)_m, haloalkyl-S(O)_m, alkenyl-S(O)_m, alkynyl-S(O)_m, xycloalkyl-S(O)_m, xycloalkylalkyl-S(O)_m, aryl-S(O)_m, arylalkyl-S(O)_m, heteroxyclo-S(O)_m, heteroxycloalkyl-S(O)_m, amino, alkylamino, alkenylamino, alkynylamino, haloalkylamino, xycloalkylamino, xycloalkylalkylamino, arylamino, arylalkylamino, heteroxycloamino, heteroxycloalkylamino, amino được thế hai lần, axylamino, axyloxy, este, amit, sulfonamit, ure, alkoxyaxylamino, aminoaxyloxy, nitro hoặc xyano, trong đó m = 0, 1, 2 hoặc 3.

“Aryl” như được sử dụng trong bản mô tả này một mình hoặc dưới dạng một phần của nhóm khác, dùng để chỉ hệ vòng cacbon đơn vòng hoặc hệ vòng cacbon ngưng tụ hai vòng có một hoặc nhiều vòng thơm. Các ví dụ đại diện của aryl bao gồm, azulenyl, indanyl, indenyl, naphtyl, phenyl, tetrahydronaphtyl, và vòng tương tự. Thuật ngữ “aryl” được dùng để bao gồm cả aryl được thế và không được thế trừ khi có quy định khác và các nhóm này có thể được thế bằng các nhóm tương tự như đã nêu liên quan đến alkyl trên đây.

“Alkoxy” như được sử dụng trong bản mô tả này một mình hoặc dưới dạng một phần của nhóm khác, dùng để chỉ nhóm alkyl, như được định nghĩa trong bản mô tả này (và do đó bao gồm các phiên bản được thể như polyalkoxy), được gắn vào nhóm phân tử gốc thông qua nhóm oxy, -O-. Các ví dụ đại diện của alkoxy bao gồm, nhưng không giới hạn ở, metoxy, etoxy, propoxy, 2-propoxy, butoxy, tert-butoxy, pentyloxy, hexyloxy và tương tự.

“Halo” như được sử dụng trong bản mô tả này để chỉ halogen thích hợp bất kỳ, bao gồm -F, -Cl, -Br, và -I.

Như được sử dụng trong bản mô tả sáng chế, thuật ngữ “khối lượng phân tử” là khối lượng trung bình của phân tử hợp chất so với một phần mười hai của khối lượng cacbon 12 và được tính bằng tổng khối lượng nguyên tử của các nguyên tử cấu thành.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “ion lưỡng tính” là phân tử có hai hoặc nhiều nhóm chức, trong đó ít nhất một nhóm có điện tích dương và một nhóm có điện tích âm và điện tích thực của toàn bộ phân tử bằng không.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “betain” là một loại ion lưỡng tính cụ thể và là hợp chất hóa học trung tính bất kỳ có nhóm chức cation mang điện tích dương không chứa nguyên tử hydro và có nhóm chức anion mang điện tích âm, trong đó nhóm anion không phải là liên kết với nhóm cation. Các nhóm cation ví dụ bao gồm, nhưng không giới hạn ở, các cation amoni và phosphoni bậc một đến bậc bốn. Các nhóm anion được lấy làm ví dụ bao gồm, nhưng không giới hạn ở nhóm carboxylat, sulfonat và sulfat.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến việc cung cấp các chế phẩm và quy trình mạ điện để kim loại hóa đồ đầy vĩa bao gồm kim loại không phải đồng. Theo một số phương án, kim loại được sử dụng để đồ đầy vĩa và rãnh có thể được chọn từ Nhóm VIIIB của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học hoặc cụ thể hơn là từ các kim loại thuộc Nhóm sắt. Niken và Coban là những kim loại được ưu tiên, niken được ưu tiên hơn cả. Hợp kim niken-coban cũng có thể được sử dụng. Các hợp kim niken ví dụ bao gồm NiCo, NiW, NiFe, NiMo, CoRe, NiCoW và NiCoFe. Các hợp kim coban ví dụ bao gồm CoW, CoFe, NiCoW và NiCoFe. Do đó, chế phẩm mạ điện có thể chứa các ion niken và/hoặc coban, một mình hoặc kết hợp với một hoặc nhiều kim loại tạo hợp kim.

Một phương pháp được ưu tiên để kim loại hóa đồ đầy vĩa có thể là mạ điện. Theo một số phương án, kim loại trong chế phẩm mạ điện có thể là niken. Các chế phẩm mạ điện cũng có thể có lợi là bao gồm một chất phân cực (chất triệt tiêu) và chất khử cực (chất gia tốc).

Theo một phương án, sáng chế nói chung đề cập đến chế phẩm mạ điện niken và phương pháp sử dụng chế phẩm mạ điện niken để kim loại hóa các via và rãnh trong chế tạo vi điện tử.

Cụ thể hơn, theo một phương án, sáng chế nói chung liên quan đến chế phẩm mạ điện niken bao gồm nguồn ion niken, và ít nhất một trong số chất phụ gia phân cực và khử cực. Như đã trình bày ở trên, chế phẩm mạ điện niken cũng có thể chứa một hoặc nhiều nguồn ion kim loại tạo hợp kim.

Theo một số phương án được ưu tiên, chế phẩm mạ điện bao gồm:

- a) nguồn ion niken;
- b) một hoặc nhiều chất phụ gia phân cực;
- c) một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực;
- d) ít nhất một axit; và
- e) ít nhất một chất hoạt động bề mặt.

Theo một số phương án được ưu tiên, chế phẩm mạ điện bao gồm:

- a) nguồn ion niken;
- b) một hoặc nhiều chất phụ gia phân cực;
- c) một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực;
- d) ít nhất một axit;
- e) ít nhất một chất hoạt động bề mặt; và
- f) ít nhất một chất đệm.

Theo một số phương án được ưu tiên, chế phẩm mạ điện bao gồm:

- a) nguồn ion niken;
- b) một hoặc nhiều chất phụ gia phân cực;
- c) một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực;
- d) ít nhất một axit;
- e) ít nhất một chất hoạt động bề mặt; và
- f) ít nhất một công chất điều chỉnh ứng suất.

Theo một số phương án được ưu tiên, chế phẩm mạ điện bao gồm:

- a) nguồn ion niken;
- b) một hoặc nhiều chất phụ gia phân cực;
- c) một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực;
- d) ít nhất một axit;

- e) ít nhất một chất hoạt động bề mặt;
- f) ít nhất một chất đệm; và
- g) ít nhất một chất điều chỉnh ứng suất.

Như được mô tả trong bản mô tả này, sáng chế nói chung đề cập đến chế phẩm mạ điện niken bao gồm nguồn ion niken với các ion kim loại tạo hợp kim tùy ý, chất hoạt động bề mặt bổ sung, chất tạo phức, dung môi và chất đệm. Mặc dù có thể cung cấp các nhãn cụ thể cho các thành phần, nhưng người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ có thể hiểu và phân biệt rằng một số thành phần nhất định có thể thực hiện các chức năng đồng thời hoặc thay thế tùy thuộc vào tổng thành phần trong dung dịch mạ điện.

Theo một số phương án, nguồn ion niken được lấy làm ví dụ bao gồm niken axetat, niken carboxylat, niken clorua, niken bromua, niken sulfat, niken sulfamat, niken floborat và niken pyrophosphat.

Theo một số phương án, như được mô tả trong bản mô tả này, chế phẩm mạ điện niken chứa axit hoặc muối của chúng. Các axit được lấy làm ví dụ bao gồm ít nhất một trong số axit oxalic, axit xitric, axit sulfamic, axit axetic, axit salixylic, axit sulfosalixylic, axit succinic, axit phtalic, axit boric, axit tartaric và muối của axit bất kỳ trong số này. Theo một phương án, chế phẩm không chứa axit boric và axit được chọn là axit không phải là axit boric. Điều đáng ngạc nhiên là các tác giả sáng chế này đã phát hiện ra rằng có thể tạo ra chế phẩm mạ điện niken có khả năng cung cấp sự đổ đầy từ dưới lên các via và rãnh mà không cần sử dụng axit boric.

Theo một số phương án, dung dịch mạ điện phân có thể chứa chất hoạt động bề mặt. Chất hoạt động bề mặt được lấy làm ví dụ có thể bao gồm chất hoạt động bề mặt anion, cation và không ion. Theo một số phương án, dung dịch mạ điện phân có thể bao gồm chất hoạt động bề mặt anion như Niaproof® 08 (dung dịch chứa nước của natri 2-ethylhexyl sulfat) hoặc Niaproof® 4 (dung dịch chứa nước của natri tetradecyl sulfat), cả hai đều có bán từ Niacet Corporation. Các chất hoạt động bề mặt khác, bao gồm các chất hoạt động bề mặt không ion như polyetylen glycol ete, rượu etoxylat, alkyl phenol etoxylat, etoxylat axit béo, copolyme etylen oxit-propylen oxit, và glycol este, nonylphenol, nonylphenol được etoxyl hóa và nonoxynol cũng có thể được sử dụng khi thực hiện sáng chế. Các chất hoạt động bề mặt này làm giảm sức căng bề mặt của dung dịch điện phân để cho phép giải phóng sản phẩm phụ hydro. Trong các ứng dụng mạ, các chất hoạt động bề mặt này loại bỏ vết rỗ chủ yếu do vật

chất dạng hạt hoặc bột hydro gây ra đồng thời làm giảm sức căng bề mặt của dung dịch mạ điện.

Quy trình đổ đầy via niken có thể được kiểm soát bằng cách bổ sung hỗn hợp cân bằng giữa các chất phụ gia phân cực (chất triệt tiêu) và khử cực (chất gia tốc). Theo đó, theo một số phương án, sáng chế liên quan đến việc bổ sung một hoặc nhiều chất phân cực kết hợp với một hoặc nhiều chất khử cực vào chất điện phân được sử dụng để mạ điện.

Kỹ thuật điện hóa dựa trên đo thời gian tĩnh điện có thể được sử dụng để sàng lọc loại phụ gia mà có thể được sử dụng để mạ điện niken làm chất phân cực hoặc chất khử cực. Không quan tâm đến lý thuyết hoạt động, cơ chế được đề xuất mà dẫn dắt việc lắng làm đầy via kim loại là dựa trên sự chênh lệch của tốc độ vận chuyển khối lượng phụ gia và tốc độ hấp phụ giữa trường và đáy của via. Theo cơ chế này, sự phân cực catot cao do tốc độ quay cao hơn biểu thị tốc độ lắng trên trường, trong khi phân cực catot thấp hơn ở tốc độ lắng thấp hơn biểu thị tốc độ lắng ở đáy via. Sự chênh lệch lớn hơn giữa tốc độ lắng trên trường và tốc độ lắng ở đáy của via dẫn đến việc đổ đầy via hoàn toàn.

Các chất phân cực được định nghĩa trong bản mô tả này là các phân tử hữu cơ dẫn đến sự biến đổi âm của điện thế lắng kim loại.

Ví dụ về các chất phụ gia phân cực thích hợp (chất triệt tiêu) bao gồm, ví dụ, các phân tử hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm betain dị vòng, alkynol, ankenol và rượu alkyl. Bất kỳ chất nào ở trên cũng đều có thể được thế, thế nhiều lần hoặc không được thế.

Theo một số phương án, chất triệt tiêu có thể là ít nhất một trong số pyridini sulfat, pyridini sulfonat, pyridini sulfamat, pyridini carbamat, pyridini halogenua và pyridini axetat. Các chất triệt tiêu ví dụ có thể bao gồm ít nhất một trong những chất sau: pyridini metyl sulfonat, pyridini etyl sulfonat, pyridini propyl sulfonat, pyridini butyl sulfonat.

Theo một số phương án, ít nhất một chất triệt tiêu có thể là phosphoniphosphoni alkyl sulfat, phosphoniphosphoni alkyl sulfonat, phosphoni alkyl sulfamat, phosphoni alkyl carbamat, phosphoni alkyl halogenua, phosphoni alkyl axetat, phosphoni metyl sulfonat, phosphoni etyl sulfonat, phosphoni propyl sulfonat, phosphoni butyl sulfonat.

Theo một số phương án, ít nhất một chất triệt tiêu có thể là pyridini metyl carboxylat, pyridini etyl carboxylat, pyridini propyl carboxylat, pyridini butyl carboxylat, amoni metyl carboxylat, amoni etyl carboxylat, amoni propyl carboxylat, amoni butyl carboxylat,

phosphoni metyl carboxylat, phosphoni etyl carboxylat, phosphoni propyl carboxylat, phosphoni butyl carboxylat, pyridini metyl sulfat, pyridini etyl sulfat, pyridini propyl sulfat, pyridini butyl sulfat, amoni metyl sulfat, amoni etyl sulfat, amoni propyl sulfat, amoni butyl sulfat, phosphoni metyl sulfat, phosphoni etyl sulfat, phosphoni propyl sulfat, phosphoni butyl sulfat, pyridini metyl sulfamat, pyridini etyl sulfamat, pyridini propyl sulfamat, pyridini butyl sulfamat, amoni metyl sulfamat, amoni etyl sulfamat, amoni propyl sulfamat, amoni butyl sulfamat, phosphoni metyl sulfamat, phosphoni etyl sulfamat, phosphoni propyl sulfamat, phosphoni butyl sulfamat, pyridini metyl axetat, pyridini etyl axetat, pyridini propyl axetat, pyridini butyl axetat, amoni metyl axetat, amoni etyl axetat, amoni propyl axetat, amoni butyl axetat, phosphoni metyl axetat, phosphoni etyl axetat, phosphoni propyl axetat, phosphoni butyl axetat..

Theo một số phương án, ít nhất một bộ triệt tiêu có thể là rượu alkoxyl hóa, alkynol alkoxyl hóa, alkenol alkoxyl hóa, rượu alkyl alkoxyl hóa, C1-C20 alkynol alkoxyl hóa. C1-C20 alkenol alkoxyl hóa. C1-C20 rượu alkyl alkoxyl hóa, alkyl diol, metyl diol, etyl diol, propyl diol, buytyl diol, pentyl diol, etendiol, propendiol, butendiol, pentendiol, rượu alkyl metoxyl hóa, rượu alkyl etoxyl hóa, rượu alkyl propoxyl hóa, rượu alkyl butoxyl hóa, alkenol metoxyl hóa, alkenol etoxyl hóa, alkenol propoxyl hóa, alkenol butoxyl hóa, alkynol metoxyl hóa, alkynol etoxyl hóa, alkynol propoxyl hóa, alkynol butoxyl hóa, etynol metoxyl hóa, etynol etoxyl hóa, etynol propoxyl hóa, etynol butoxyl hóa, propynol metoxyl hóa, propynol etoxyl hóa, propynol propoxyl hóa, propynol butoxyl hóa, rượu propargyl metoxyl hóa, rượu propargyl etoxyl hóa, rượu propargyl propoxyl hóa, rượu propargyl butoxyl hóa, butynol metoxyl hóa, butynol etoxyl hóa, butynol propoxyl hóa, butynol butoxyl hóa, pentynol metoxyl hóa, pentynol etoxyl hóa, pentynol propoxyl hóa, pentynol butoxyl hóa.

Theo một số phương án, ít nhất một chất triệt tiêu có thể là ion lưỡng tính. Theo một số phương án, ít nhất một chất triệt tiêu là betain. Các betain có thể được thể hoặc không được thể. Các nhóm thể tùy ý có thể là hydroxy, alkyl, alkynyl, alkenyl và halogenua. Theo một số phương án, ít nhất một chất triệt tiêu có thể là alkyl betain, betain mạch vòng, aryl betain, betain dị vòng và betain hydroxyl hóa. Theo một số phương án, ít nhất một chất triệt tiêu có thể là vinyl betain, propargyl betain và vinyl betain dị vòng .

Các betain điển hình có thể bao gồm (carboxymetyl)trimetylamoni hydroclorua, (formylmetyl)trimetylamoni clorua, 1,1'-

[thiobis(mercaptophosphinothioyliden)]bispyridini, bis(muối nội), phức hệ P4S10-pyridin, N-(3-sulfopropyl)-N-metacroyloxyetyl- N,N-dimethylamoni betain, (N,N-dimethylmyristylamonio)axetat, trigonellin hydroclorua, (lauryldimethylamonio)axetat, [2-(metacroyloxy)etyl]dimetyl-(3-sulfopropyl)amoni hydroxit, N-metylnorpapaverin, 3-(1-pyridinio)-1-propansulfonat, N-(trimethylamin-borancarbonyl)prolin metyl este, hydroxysulfopropyl pyridini betain, sulfopropyl vinyl pyridini betain.

Các chất phân cực được định nghĩa trong bản mô tả này là các phân tử mà dẫn đến sự chuyển dịch dương của điện thế lắng kim loại. Ví dụ về các chất phụ gia khử cực thích hợp (chất gia tốc) bao gồm, ví dụ các hợp chất lưu huỳnh hữu cơ. Tốt hơn nữa là, các chất phụ gia khử cực được chọn từ nhóm bao gồm các sulfimit, sulfonat và sulfat. Các ví dụ cụ thể về chất phụ gia khử cực bao gồm, nhưng không giới hạn ở các hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh, sulfonat thơm và béo, benzen, dibenzen, naphtalen, toluen sulfonamit, sulfonimit, chẳng hạn như axit benzen sulfonic, muối natri của axit 1,3,6-naphtalen sulfonic, p-toluen sulfonamit, o-benzoic sulfonimit, axit thiophen-2-sulfonic, axit benzen sulfinic và các chất tương tự, các chất này có thể sử dụng một mình hoặc kết hợp.

Một hoặc nhiều chất phụ gia phân cực và một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực có trong chế phẩm với tỷ lệ từ khoảng 100:1 đến khoảng 1:100, tốt hơn là từ khoảng 100:1 đến khoảng 1:1. Ví dụ, theo một số phương án, tỷ lệ của chất gia tốc và chất triệt tiêu có thể nằm trong khoảng từ 100:1 đến 1:1 theo % khối lượng. Theo một số phương án, tỷ lệ giữa chất gia tốc và chất triệt tiêu có thể được chọn từ các tỷ lệ 90:1, 80:1, 70:1, 60:1, 50:1, 40:1, 30:1, 20:1, 15:1, 10:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1,5:1. Theo một số phương án, tỷ lệ giữa chất triệt tiêu và chất gia tốc có thể được chọn từ các tỷ lệ 90:1, 80:1, 70:1, 60:1, 50:1, 40:1, 30:1, 20:1, 15:1, 10:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1,5:1. Tỷ lệ của một hoặc nhiều chất phụ gia phân cực với một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực có thể phụ thuộc một phần vào tỷ số hướng của các chi tiết được mạ. Ví dụ, theo một phương án, các chi tiết có tỷ số hướng nằm trong khoảng từ 1:3 đến khoảng 3:1 có thể yêu cầu tỷ lệ chất phụ gia (chất phụ gia phân cực và chất phụ gia khử cực) nằm trong khoảng từ 1:5 đến khoảng 10:1.

Một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực có trong chất điện phân ở nồng độ từ khoảng 100 mg/L đến khoảng 1000 mg/L, tốt hơn là đối với một số dạng cấu trúc hình học từ khoảng 150 mg/L đến khoảng 500 mg/L, hoặc khoảng 300 mg/L. Đối với các dạng cấu trúc hình học khác – tốt hơn là trong khoảng từ 500 mg/L đến khoảng 1000 mg/L hoặc khoảng 750 mg/L.

Thành phần làm phân cực sự lắng kim loại và làm cho tốc độ lắng kim loại chậm hơn ở gần lỗ hở của chi tiết via có thể được đưa vào dung dịch mạ điện ở nồng độ từ khoảng 1 ppm đến khoảng 2000 ppm. Theo một phương án, thành phần ngăn chặn tốc độ lắng niken gần lỗ hở của chi tiết via có thể được thêm vào chế phẩm lắng niken điện phân ở nồng độ từ khoảng 1 đến khoảng 1000 ppm hoặc cao hơn, tốt hơn là từ khoảng 100 ppm đến khoảng 500 ppm.

Sự đổ đầy từ dưới lên vào via và rãnh được cho là xảy ra do sự chênh lệch tốc độ vận chuyển chất phụ gia và tốc độ hấp phụ trên bề mặt (thường được gọi là “trường”) so với đáy của via hoặc rãnh. Nồng độ của một hoặc nhiều chất phân cực trên trường có thể lớn hơn nhiều so với ở đáy của các via và rãnh nơi mà sự đối lưu của chất điện phân bị hạn chế bởi hình học do tốc độ vận chuyển và hấp phụ của nó. Ngược lại, nồng độ của một hoặc nhiều chất khử cực ở đáy via và rãnh có thể cao hơn ở trên trường vì các phân tử chất khử cực phải cạnh tranh với các phân tử chất phân cực để hấp phụ.

Hóa chất mạ điện niken hữu ích cho việc đổ đầy via có thể là loại bất kỳ trong số những chất được người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này biết đến, bao gồm, ví dụ, dung dịch niken Watts (hỗn hợp sulfat/clorua), dung dịch niken Barrett (sulfamat), tất cả sulfat, tất cả clorua, sulfonat axit hữu cơ, phosphonat, floborat và hỗn hợp của chúng.

Ngoài ra, chế phẩm mạ điện niken có thể chứa phụ gia chống rỉ (chất làm ướt). Các chất phụ gia chống rỉ phù hợp bao gồm các chất hoạt động bề mặt anion như natri lauryl etoxy sulfat, natri lauryl etoxy sulfonat, và các hợp chất tương tự khác. Phụ gia chống rỉ là hữu ích để tránh rỉ do sự bám của bột khí và bột khí hydro.

Như được mô tả ở đây, chế phẩm mạ điện niken có thể chứa ít nhất một chất đệm. Tốt hơn là, ít nhất một chất đệm được thêm vào chế phẩm mạ điện niken ngoài ít nhất một axit trong chế phẩm. Các chất đệm thích hợp bao gồm, nhưng không giới hạn ở các muối của axit hữu cơ hoặc vô cơ yếu như các phtalat, xitrat, axetat, succinat, oxalat, tartrat, phosphat, borat, và các chất tương tự.

Theo một số phương án, chất điện phân có thể được gia nhiệt ở 20° đến 70°C. Tốt hơn là từ 40° đến 60°C. Theo một số phương án, chất điện phân có thể được lắc bằng cách khuấy, siêu âm (sonication) hoặc các phương pháp khác.

Theo một số phương án, độ pH của chế phẩm mạ điện là nằm trong khoảng từ 2 đến 5, tốt hơn là trong khoảng từ 3 đến 4,5

Theo một số phương án, mật độ dòng điện có thể từ 0,5 ASD đến 30 ASD. Tốt hơn nữa là, mật độ dòng điện có thể từ 1 đến 5 ASD cho một số ứng dụng. Theo một số phương án, mật độ dòng điện có thể là 5 ASD.

Theo một số phương án, thời gian mạ có thể từ 1 phút đến 60 phút đối với một số ứng dụng. Tốt hơn nữa là, thời gian mạ có thể từ 1 phút đến 45 phút tùy thuộc vào yêu cầu của ứng dụng. Chuyên gia trong ngành sẽ biết thời gian mạ và mật độ dòng điện có thể được điều chỉnh để đạt được độ dày mục tiêu.

Không giới hạn bởi lý thuyết hoạt động, việc đổ đầy via sử dụng chất phụ gia niken có thể diễn ra dựa vào CDA hấp phụ phụ thuộc đối lưu. Đối với đồng, được cho là có chung điểm tương đồng với niken, cơ chế đổ đầy phức tạp vì các phương pháp lắng như vậy sử dụng ba loại phụ gia hữu cơ (chất gia tốc, chất triệt tiêu và chất làm phẳng) để đổ đầy via nhỏ từ dưới lên. Hiệu suất đổ đầy của các dung dịch mạ đồng không nhất thiết phụ thuộc độc lập vào nồng độ phụ gia riêng lẻ mà có thể bị ảnh hưởng bởi sự tương tác giữa các chất phụ gia này. Ví dụ, một số nghiên cứu chỉ ra rằng các chức năng nội tại và tương tác giữa các chất phụ gia bị ảnh hưởng khi có mặt các ion clorua.

Sự hấp phụ của các ion clorua trên catot phụ thuộc vào điện thế vì các điện tích âm của chúng. Do đó, đối lưu, chứ không phải khuếch tán và di chuyển, có thể chịu trách nhiệm chính trong việc vận chuyển các ion clorua đến catot trong quá trình mạ. Các chức năng cụ thể của các chất phụ gia hữu cơ này phụ thuộc vào độ phủ bề mặt của các ion clorua trên catot. Chất triệt tiêu và chất làm phẳng có thể chỉ hoạt động với độ phủ bề mặt cao của các ion clorua, nhưng chất gia tốc hoạt động với độ phủ bề mặt thấp của các ion clorua. Theo đó, đối lưu cưỡng bức mạnh dẫn đến sự lắng kim loại tương đối chậm vì các loại ức chế chiếm ưu thế trong phản ứng catot trong điều kiện có độ phủ ion clorua cao; đối lưu cưỡng bức yếu dẫn đến sự lắng kim loại tương đối nhanh vì các loại tăng tốc chiếm ưu thế trong phản ứng catot trong điều kiện có độ phủ ion clorua thấp.

Tương tự như vậy, đối với dung dịch mạ niken, tỷ lệ chất phụ gia, có thể ảnh hưởng đến hiệu suất của chế phẩm mạ điện. Theo một số phương án, tỷ lệ giữa chất gia tốc và chất triệt tiêu có thể được điều chỉnh để đạt được mức đổ đầy tối ưu đối với các kích thước và các tỷ số hướng khác nhau của via.

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến việc cung cấp các chế phẩm và quy trình mạ điện để chế tạo các liên kết niken không bao gồm axit boric. Khái niệm này và các phương án dưới đây được dự tính rõ ràng là sẽ được sử dụng kết hợp với bất kỳ

phương án nào ở trên. Do đó, trong khi chế phẩm mạ điện có thể chứa, và tốt hơn là chứa một axit, thì axit được chọn từ các axit khác có thể được sử dụng thích hợp trong quá trình mạ điện. Các ví dụ không giới hạn bao gồm natri hoặc kali tetraborat, sulfosalixylicat, axetat, succinat, tartrat, phtalat, xitrat, axit sulfosalixylic, axit salixylic, axit axetic, axit succinic và axit phtalic.

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến việc cung cấp chất điều chỉnh ứng suất bên trong/tác nhân kiểm soát ứng suất trong các chế phẩm và quy trình mạ điện để kim loại hóa đồ đầy vĩa. Khái niệm này và các phương án dưới đây được dự tính rõ ràng là sẽ được sử dụng kết hợp với phương án bất kỳ ở trên.

Theo một số phương án, sáng chế nói chung đề cập đến việc bổ sung anion vào dung dịch mạ điện bằng chất phụ gia riêng biệt hoặc sử dụng halogenua kim loại làm muối để điều chỉnh ứng suất bên trong dựa trên những gì mong muốn. Theo một số phương án, anion có thể là ion halogenua. Ví dụ, clorua có thể được sử dụng để biến đổi ứng suất bên trong từ ứng suất nén cao thành ứng suất kéo trung bình đến thấp, điều này có thể được mong muốn để bù đắp cho lớp kim loại chịu nén cao khác trong khối xếp chồng kim loại. Ví dụ về các chất điều chỉnh ứng suất thích hợp bao gồm, nhưng không giới hạn ở clorua, bromua, sulfonat, salixylat, sulfosalixylat, sulfonimit, và các chất tương tự, như kali clorua. Chất điều chỉnh ứng suất có thể được bao gồm trong chế phẩm mạ điện ở nồng độ nằm trong khoảng từ 5 đến khoảng 100 g/L, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến khoảng 75 g/L.

Theo các phương án, trong đó kim loại được lắng là niken, ion halogenua có thể được sử dụng làm chất phụ gia cho chất điện phân gốc niken sulfat hoặc niken sulfamat hoặc làm ion đối cho niken như một phần của muối niken để tạo nên chất điện phân.

Lượng ứng suất bên trong có thể được đo bằng kỹ thuật bất kỳ mà người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực đã biết. Ví dụ, các dải thử nghiệm chất lắng được chấp thuận bởi Tiêu chuẩn ASTM B975 được sử dụng rộng rãi để đo ứng suất bên trong của các lớp phủ và màng lắng trên nền.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Trong các ví dụ sau đây, các chế phẩm mạ điện được lấy làm ví dụ được nghiên cứu để đồ đầy vĩa bằng cách mạ điện niken. Mức độ đồ đầy theo các phương án được lấy làm ví dụ được chụp lại bằng mặt cắt ngang SEM của vĩa.

Ví dụ 1: Chế phẩm điện phân niken ví dụ được điều chế bao gồm các thành phần sau:

MacDermid Enthone Nickel Sulfamate LIQ 20 đậm đặc (150 g/L Ni) - 485 mL/L

Axit sulfamic - 1,7 g/L

Axit boric - 30 g/L

Dung dịch niken bromua - 55 mL/L

Niaproof® 08 - 0,5 g/L

MacDermid Enthone Brightener 63 (chất gia tốc hoặc chất khử cực) - 3 mL/L

Độ pH của chất điện phân được điều chỉnh đến 4,0 bằng cách sử dụng dung dịch axit sulfamic 50 g/L và chất điện phân được gia nhiệt đến 55°C. Một mẫu thử nghiệm 2 cm x 2 cm với các via có đường kính 23 micron sâu 30 micron với một lớp hạt đồng và chất cản quang được tạo mẫu được dán vào một giá đỡ mẫu thử nghiệm bằng thép không gỉ, được nhúng vào chất điện phân và được mạ điện trong 10 phút ở mật độ dòng điện 5 ASD và với điện cực quay với tốc độ quay 100 vòng/phút (revolutions per minute – rpm). Chất cản quang được loại bỏ, và mặt cắt ngang SEM chứng minh rằng via được đổ đầy khoảng 50%.

Ví dụ 2: Chất điện phân tương tự như trong Ví dụ 1 được điều chế với việc bổ sung 2 mL/L Hợp chất S2, betain dị vòng (chất phân cực) có khối lượng phân tử nhỏ hơn 500. Chất cản quang được loại bỏ, và mặt cắt ngang SEM chứng minh rằng via được đổ đầy khoảng 60%.

Ví dụ 3: Chất điện phân tương tự như trong Ví dụ 1 được điều chế với việc bổ sung 4 mL/L Hợp chất S2. Chất cản quang được loại bỏ, và mặt cắt ngang SEM chứng minh rằng via được đổ đầy khoảng 100%.

Ví dụ 4: Chất điện phân tương tự như trong Ví dụ 1 được điều chế bằng cách bổ sung 8 mL/L Hợp chất S2. Chất cản quang được loại bỏ, và mặt cắt ngang SEM cho thấy 100% via được đổ đầy với chỗ lồi quá tải nhỏ ở trên bề mặt trên cùng của chúng.

Hình 4 minh họa biểu đồ đo thời gian tĩnh điện theo các Ví dụ 1 đến 4. Biểu đồ thể hiện một thử nghiệm tĩnh điện về việc đưa vào Hợp chất S2 ở các nồng độ khác nhau và với tốc độ quay điện cực khác nhau. Thử nghiệm được tiến hành ở 55°C ở 5 ASD. Đối với mỗi ví dụ, điện cực được quay ở tốc độ 200 và 1000 vòng/phút, và sự chênh lệch điện thế giữa quay nhanh và quay chậm được ghi nhận trong hình. Trong ví dụ 1, mà chứa chất gia

tốc, nhưng không có S2, sự chênh lệch điện thế là -7 mV, điều này cho thấy sự khử cực và có thể được coi là có khả năng chỉ ra rằng mẫu này sẽ dẫn đến sự tăng trưởng bảo giác. Các ví dụ 2-4, mà có nồng độ S2 tăng chứng tỏ tác động ngược lại, trong đó chênh lệch điện thế là dương. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ hiểu rằng phân tích điện hóa học này là một dấu hiệu cho sự đổ đầy từ dưới lên. Theo đó, không bị giới hạn bởi lý thuyết hoạt động, kết quả này cung cấp dấu hiệu cho thấy việc bổ sung S2 minh họa cho việc đổ đầy từ dưới lên.

Ví dụ 5: Chất điện phân tương tự như trong Ví dụ 1 được điều chế bằng cách bổ sung 1 mL/L Hợp chất S3, alkynol. Chất cản quang được loại bỏ, và mặt cắt ngang SEM cho thấy 25% via đã được đổ đầy.

Ví dụ 6: Chất điện phân tương tự như trong Ví dụ 1 được tạo thành với 2 mL/L Hợp chất S4, alkenol. Chất cản quang được loại bỏ, và mặt cắt ngang SEM cho thấy 45% via đã được đổ đầy.

Ví dụ 7: Chất điện phân tương tự như trong Ví dụ 1 được tạo thành với 20 mL/L Hợp chất S5, betain dị vòng hydroxyl hóa. Chất cản quang được loại bỏ, và mặt cắt ngang SEM cho thấy 100% via đã được đổ đầy.

Ví dụ 8: Chất điện phân tương tự như trong Ví dụ 1 được điều chế với 20 mL/L Hợp chất S6, betain dị vòng vinyl. Chất cản quang được loại bỏ, và mặt cắt ngang SEM cho thấy 100% via đã được đổ đầy.

Ví dụ so sánh 1: Chất điện phân tương tự như trong Ví dụ 1 được điều chế ngoại trừ Hợp chất S1/A1, aryl sulfamid, được loại bỏ khỏi chế phẩm điện phân. Chất cản quang được loại bỏ, và mặt cắt SEM cho thấy không có via nào được đổ đầy đến mức độ đáng kể bất kỳ.

Ví dụ so sánh 2: Chất điện phân tương tự như trong Ví dụ 1 được điều chế ngoại trừ Hợp chất S1/A1, aryl sulfamid, được loại bỏ khỏi chế phẩm điện phân, và thay vào đó 4 mL/L của Hợp chất S2, betain dị vòng, đã được thêm vào chế phẩm. Chất cản quang được loại bỏ, và mặt cắt SEM cho thấy không có via nào được đổ đầy đến mức độ đáng kể bất kỳ.

Ví dụ 9: Chất điện phân tương tự như trong Ví dụ 1 được điều chế, ngoại trừ 40 g/L kali tetraborat được sử dụng thay cho axit boric. Độ pH được điều chỉnh đến 4,0 bằng axit sulfamic và dung dịch được gia nhiệt đến 55°C. Ứng suất bên trong được xác định theo Tiêu chuẩn ASTM B975 và được phát hiện là ứng suất nén -99,6 MPa.

Ví dụ 10: Chất điện phân tương tự như trong Ví dụ 9 được điều chế, ngoại trừ 64 g/L kali clorua được thêm vào. Độ pH được điều chỉnh đến 4,0 bằng axit sulfamic và dung dịch được đun nóng đến 55°C. Ứng suất bên trong được xác định theo Tiêu chuẩn ASTM B975 và được phát hiện là ứng suất kéo 35,9 MPa.

Như minh họa bởi ví dụ 9 và 10, việc bổ sung 64 g/L kali clorua vào chất điện phân đã đảo ngược sự phân cực của ứng suất bên trong từ ứng suất nén thành ứng suất kéo.

Ví dụ 11: Chất điện phân tương tự như trong Ví dụ 1 đã được điều chế ngoại trừ thay vì axit boric 30 g/L, axit sulfosalixylic 45 g/L đã được thêm vào. 12 mL/L Hợp chất S2 cũng được thêm vào. Một mẫu thử nghiệm 1,3 cm x 1,3 cm với các via có đường kính ~ 20 micron ~ sâu 8 micron với lớp hạt đồng và chất cản quang được tạo mẫu được dán vào giá đỡ mẫu thử nghiệm bằng thép không gỉ, nhúng vào chất điện phân và mạ điện trong 3 phút ở mật độ dòng điện 5 ASD ở tốc độ quay 50 vòng/phút. Chất cản quang được loại bỏ, và mặt cắt ngang SEM chứng minh rằng via được đổ đầy khoảng 100%. Ứng suất bên trong được xác định theo Tiêu chuẩn ASTM B975 và phát hiện là ứng suất nén -74,9 MPa.

Ví dụ 12: Chất điện phân tương tự như trong Ví dụ 1 đã được điều chế. Một mẫu thử nghiệm 3,0 cm x 3,0 cm với các lỗ có đường kính ~ 20 micron trong chất cản quang được lót bằng một lớp hạt đồng PVD được dán vào giá đỡ mẫu thử nghiệm bằng thép không gỉ, nhúng vào chất điện phân và mạ điện trong 3 phút ở mật độ dòng điện 5 ASD ở tốc độ quay 20 vòng/phút. Chất cản quang được loại bỏ, và mặt cắt ngang SEM cho thấy các trụ niken dày 3 micron phù hợp cho các ứng dụng UBM.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm mạ điện niken để đổ đầy các chi tiết lỗm và tạo thành các lớp chắn khuếch tán trong linh kiện vi điện tử bao gồm:
 - a) nguồn ion niken;
 - b) 100 đến 500 ppm một hoặc nhiều chất phụ gia phân cực, trong đó một hoặc nhiều chất phụ gia phân cực này bao gồm các betain dị vòng được thế, được thế nhiều lần, hoặc không được thế, hoặc các alkenol hoặc các hỗn hợp của chúng;
 - c) 100 mg/L đến 750 mg/L một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực, trong đó một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực này bao gồm các sulfimit, sulfonat, sulfat, hoặc các hỗn hợp của chúng; và
 - d) 50 g/L đến 100 g/L chất điều chỉnh ứng suất, trong đó chất điều chỉnh ứng suất được chọn từ nhóm bao gồm các clorua, bromua, sulfonat, salixylat, sulfosalixylat, và sulfonimit;trong đó chế phẩm mạ điện niken này được tạo cấu hình để đổ đầy từ dưới lên các chi tiết lỗm trong các linh kiện vi điện tử.
2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này còn bao gồm axit được chọn từ nhóm bao gồm axit oxalic, axit xitric, axit sulfamic, axit axetic, axit salixylic, axit sulfosalixylic, axit succinic, axit phthalic, axit boric, axit tartaric và các muối của axit bất kỳ trong số các axit này.
3. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chế phẩm này không chứa axit boric.
4. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chế phẩm này có chứa axit boric.
5. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó nguồn ion niken được chọn từ nhóm bao gồm niken axetat, niken carboxylat, niken clorua, niken bromua, niken sulfat, niken sulfamat, niken floborat, và niken pyrophosphat.

6. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chế phẩm này còn bao gồm kim loại tạo hợp kim được chọn từ nhóm bao gồm sắt, coban, vonfram, và hỗn hợp của một hoặc nhiều kim loại này.
7. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chế phẩm này còn bao gồm chất hoạt động bề mặt, trong đó chất hoạt động bề mặt này là chất hoạt động bề mặt anion, cation hoặc không ion.
8. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó tỷ lệ giữa một hoặc nhiều chất phụ gia phân cực và một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực là nằm trong khoảng từ 100:1 đến 1:100.
9. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chế phẩm này còn chứa chất đệm, trong đó chất đệm này bao gồm muối của axit hữu cơ hoặc vô cơ yếu được chọn từ nhóm bao gồm các phtalat, xitrat, axetat, succinat, oxalat, tartrat, phosphat, borat và hỗn hợp của một hoặc nhiều muối này.
10. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó độ pH của chế phẩm mạ điện nằm trong khoảng từ 2 đến 5.
11. Phương pháp đồ đầy các chi tiết lỗm và tạo thành các lớp chắn khuếch tán trong linh kiện vi điện tử, phương pháp này bao gồm các bước:
 - cho nền bao gồm các via và/hoặc rãnh tiếp xúc với chế phẩm mạ điện, trong đó chế phẩm mạ điện này bao gồm:
 - a. nguồn ion niken;
 - b. một hoặc nhiều chất phụ gia phân cực, trong đó một hoặc nhiều chất phụ gia phân cực này bao gồm các betain dị vòng được thế, được thế nhiều lần, hoặc không được thế, hoặc các alkenol hoặc các hỗn hợp của chúng; và
 - c. một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực, trong đó một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực này bao gồm các sulfimit, sulfonat, sulfat, hoặc các hỗn hợp của chúng;

trong đó các via và/hoặc rãnh được tiếp xúc với chế phẩm mạ điện trong một khoảng thời gian đủ để đổ đầy ít nhất một phần các via và/hoặc rãnh bằng cách đổ đầy từ dưới lên các chi tiết lõm;

trong đó chế phẩm mạ điện được tạo cấu hình để đổ đầy từ dưới lên các chi tiết via và/hoặc rãnh.

12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó nền được tiếp xúc với chế phẩm mạ điện trong thời gian từ 1 đến 60 phút.
13. Phương pháp theo điểm 11, trong đó chế phẩm mạ điện niken được gia nhiệt đến nhiệt độ từ 20°C đến 70°C.
14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 đến 13, trong đó chế phẩm mạ điện niken được lắng.
15. Phương pháp theo điểm 11, trong đó chế phẩm còn chứa kim loại tạo hợp kim được chọn từ nhóm bao gồm sắt, coban, vonfram, và hỗn hợp của một hoặc nhiều kim loại này.
16. Phương pháp theo điểm 11, trong đó chế phẩm còn chứa chất hoạt động bề mặt, trong đó chất hoạt động bề mặt này là chất hoạt động bề mặt anion, cation hoặc không ion.
17. Phương pháp theo điểm 11, trong đó chế phẩm còn chứa chất đệm, trong đó chất đệm này bao gồm muối của axit hữu cơ hoặc vô cơ yếu được chọn từ nhóm bao gồm các phthalat, xitrat, axetat, succinat, oxalat, tartrat, phosphat, borat và hỗn hợp của một hoặc nhiều muối này.
18. Phương pháp theo điểm 11, trong đó các via và/hoặc rãnh có tỷ số hướng nằm trong khoảng từ 1:3 đến khoảng 3:1 và tỷ lệ giữa chất phụ gia phân cực và chất phụ gia khử cực là nằm trong khoảng từ 1:5 đến 10:1.

19. Phương pháp theo điểm 11, trong đó chế phẩm mạ điện bao gồm chất điều chỉnh ứng suất, trong đó chất điều chỉnh ứng suất này có khả năng đảo ngược sự phân cực của ứng suất bên trong của niken mạ điện từ ứng suất nén thành ứng suất kéo hoặc từ ứng suất kéo thành ứng suất nén, trong đó ứng suất bên trong của niken mạ điện được xác định bằng Tiêu chuẩn ASTM B975.
20. Phương pháp theo điểm 19, trong đó chất điều chỉnh ứng suất được chọn từ nhóm bao gồm các bromua, sulfonat, salixylat, sulfosalixylat, và sulfonimit.
21. Phương pháp theo điểm 11, trong đó chế phẩm mạ điện có chứa axit, trong đó axit này được chọn từ nhóm bao gồm axit oxalic, axit xitric, axit sulfamic, axit salixylic, axit sulfosalixylic, axit succinic, axit phtalic, axit tartaric, và các muối của axit bất kỳ trong số các axit này.
22. Phương pháp theo điểm 21, trong đó axit bao gồm axit sulfamic.
23. Phương pháp theo điểm 21, trong đó chế phẩm mạ điện niken không chứa axit boric.
24. Chế phẩm mạ điện niken để đổ đầy các chi tiết lỗ và tạo thành các màng chắn khuếch tán trong linh kiện vi điện tử, chế phẩm mạ điện niken này bao gồm:
- a) nguồn ion niken;
 - b) ít nhất một axit;
 - c) một hoặc nhiều chất phụ gia phân cực, trong đó một hoặc nhiều chất phụ gia phân cực này bao gồm các betain dị vòng được thế, được thế nhiều lần, hoặc không được thế, hoặc các alkenol hoặc các hỗn hợp của chúng;
 - d) một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực, trong đó một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực này bao gồm các sulfimit, sulfonat, sulfat, hoặc các hỗn hợp của chúng;
 - e) ít nhất một chất hoạt động bề mặt;
 - f) ít nhất một chất đệm; và
 - g) chất điều chỉnh ứng suất, trong đó chất điều chỉnh ứng suất này được chọn từ nhóm bao gồm các bromua, sulfonat, salixylat, sulfosalixylat, và sulfonimit;

trong đó chế phẩm mạ điện niken được tạo cấu hình để đổ đầy từ dưới lên các chi tiết lõm trong các linh kiện vi điện tử.

25. Chế phẩm mạ điện niken theo điểm 24, trong đó tỷ lệ giữa chất phụ gia phân cực và chất phụ gia khử cực là nằm trong khoảng từ 1:5 đến 10:1.

26. Chế phẩm mạ điện niken để đổ đầy các chi tiết lõm và tạo thành các màng chắn khuếch tán trong các linh kiện vi điện tử, chủ yếu bao gồm:

- a) nguồn ion niken;
- b) ít nhất một axit, trong đó ít nhất một axit này được chọn từ nhóm bao gồm axit oxalic, axit xitric, axit sulfamic, axit salixylic, axit sulfosalixylic, axit succinic, axit phtalic, axit tartric, và các muối của axit bất kỳ trong số các axit này;
- c) một hoặc nhiều chất phụ gia phân cực, trong đó một hoặc nhiều chất phụ gia phân cực này bao gồm các betain dị vòng được thế, được thế nhiều lần, hoặc không được thế, hoặc các alkenol hoặc các hỗn hợp của chúng;
- d) một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực, trong đó một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực này bao gồm các sulfimit, sulfonat, sulfat, hoặc các hỗn hợp của chúng;
- e) ít nhất một chất hoạt động bề mặt;
- f) ít nhất một chất đệm;
- g) chất điều chỉnh ứng suất, trong đó chất điều chỉnh ứng suất này được chọn từ nhóm bao gồm các clorua, bromua, sulfonat, salixylat, sulfosalixylat, và sulfonimit; và
- h) nước cân bằng,
trong đó chế phẩm mạ điện niken này được tạo cấu hình để đổ đầy từ dưới lên các chi tiết lõm trong các linh kiện vi điện tử; và
trong đó chế phẩm mạ điện niken này ít nhất về cơ bản là không có axit boric.

27. Chế phẩm mạ điện niken theo điểm 26, trong đó tỷ lệ giữa chất phụ gia phân cực và chất phụ gia khử cực là nằm trong khoảng từ 1:5 đến 10:1.

28. Chế phẩm mạ điện niken để đổ đầy các chi tiết lỗ hoặc tạo thành màng chắn khuếch tán trong việc chế tạo liên kết niken màng chắn, chủ yếu bao gồm:

- a) nguồn ion niken;
- b) ít nhất một axit, trong đó ít nhất một axit này được chọn từ nhóm bao gồm axit oxalic, axit xitric, axit sulfamic, axit salixylic, axit sulfosalixylic, axit succinic, axit phtalic, axit tartric, và các muối của axit bất kỳ trong số các axit này;
- c) một hoặc nhiều chất phụ gia phân cực, trong đó một hoặc nhiều chất phụ gia phân cực này bao gồm các betain dị vòng được thế, được thế nhiều lần, hoặc không được thế, hoặc các alkenol hoặc các hỗn hợp của chúng;
- d) một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực, trong đó một hoặc nhiều chất phụ gia khử cực này bao gồm các sulfimit, sulfonat, sulfat, hoặc các hỗn hợp của chúng;

và

- e) ít nhất một chất hoạt động bề mặt;
- f) ít nhất một chất đệm; và
- h) nước cân bằng,

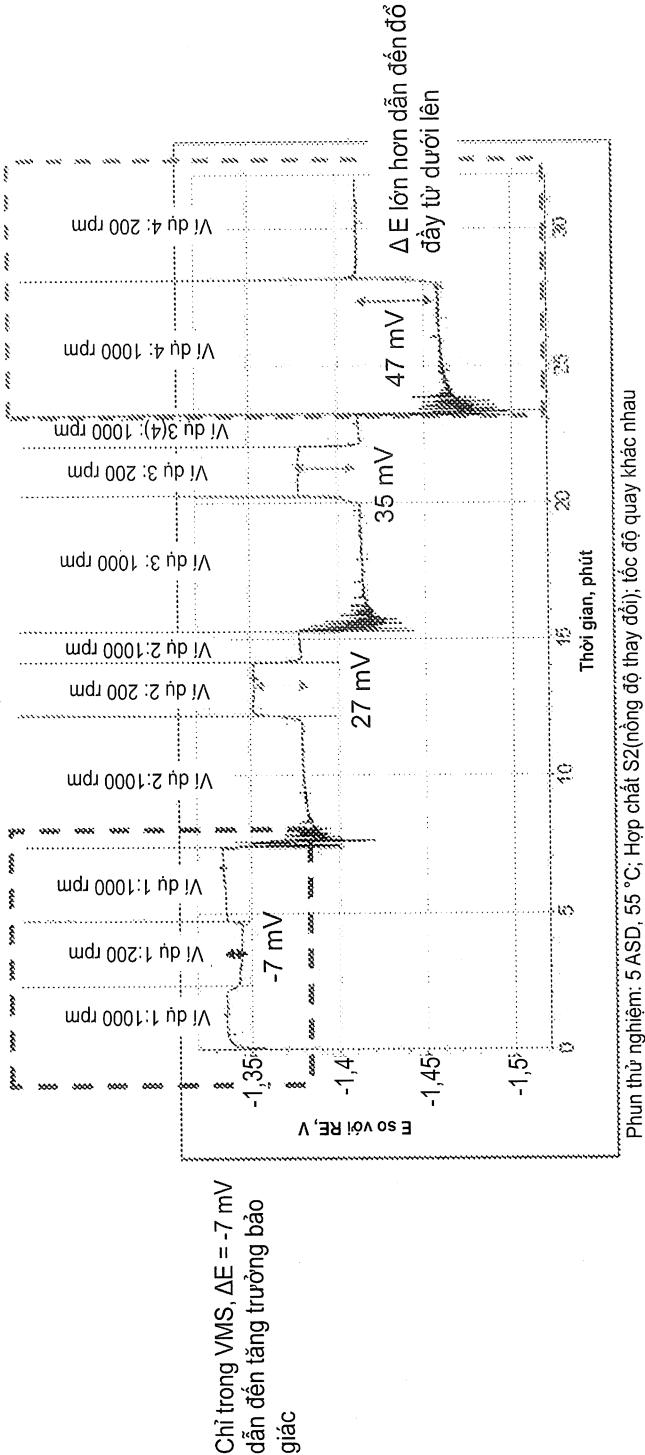
trong đó tỷ lệ giữa chất phụ gia phân cực và chất phụ gia khử cực là nằm trong khoảng từ 1:5 đến 10:1; và

trong đó chế phẩm mạ điện niken này được tạo cấu hình để đổ đầy từ dưới lên các chi tiết lỗ.

29. Phương pháp đổ đầy các chi tiết lỗ hoặc tạo thành màng chắn khuếch tán trong các linh kiện vi điện tử bao gồm bước cho nền có chứa các via và/hoặc rãnh tiếp xúc với chế phẩm mạ điện theo điểm 28 trong một khoảng thời gian đủ để đổ đầy ít nhất một phần các via và/hoặc rãnh;

trong đó các via và/hoặc rãnh này có tỷ số hướng nằm trong khoảng từ 1:3 đến 3:1.

VÍ DỤ 1 – 4



Hình 1