



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

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

(11)



1-0024223

(51)⁷ C23F 1/18; H05K 3/38; H01L 21/308

(13) B

(21) 1-2018-04026

(22) 08/02/2017

(86) PCT/JP2017/004653 08/02/2017

(87) WO2017/141799 24/08/2017

(30) 2016-030276 19/02/2016 JP; 2017-011841 26/01/2017 JP

(45) 25/06/2020 387

(43) 26/11/2018 368A

(73) MEC COMPANY LTD. (JP)

3-4-1, Kuise Minamishimmachi, Amagasaki-shi, Hyogo 6600822, Japan

(72) MATSUMOTO, Keisuke (JP).

(74) Công ty Luật TNHH WINCO (WINCO LAW FIRM)

(54) CHẤT VI KHẮC ĂN MÒN ĐỒNG VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT BẢNG NỔI DÂY

(57) Sáng chế đề cập đến chất vi khắc ăn mòn có thể tạo ra dạng nhám ít bị ảnh hưởng bởi sự khác biệt về độ kết tinh của đồng và có thể tạo ra dạng nhám có độ bám dính rất tốt với nhựa, v.v. trên đồng điện phân hoặc đồng cán; và phương pháp sản xuất bảng nổi dây bao gồm bước tạo nhám bề mặt đồng bằng cách sử dụng chất vi khắc ăn mòn. Theo sáng chế, chất vi khắc ăn mòn đồng là dung dịch nước có tính axit chứa axit vô cơ, nguồn ion đồng (II), nguồn ion halogenua, và polyme. Polyme này có nhóm chức chứa nguyên tử nitơ. Tốt hơn, nếu chất vi khắc ăn mòn chứa nguồn ion sulfat.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất vi khắc ăn mòn đồng và phương pháp sản xuất bảng nối dây.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Bảng nối dây có nhiều lớp thường được sản xuất bằng cách cán mỏng nền của lớp bên trong, nền này có lớp dẫn điện làm bằng đồng, hợp kim đồng hoặc vật liệu tương tự, với nền của lớp bên trong khác hoặc lá đồng có lớp chất tẩm trước được duy trì ở giữa. Các lớp dẫn điện được nối điện với nhau qua lỗ xuyên được mạ đồng. Để làm gia tăng độ bám dính giữa các lớp dẫn điện và nhựa như lớp chất tẩm trước hoặc môi hàn, cần tạo ra tính không đều tế vi trên bề mặt của các lớp dẫn điện bằng cách sử dụng chất vi khắc ăn mòn (chất tạo nhám). Khi chất vi khắc ăn mòn được cho tiếp xúc với bề mặt kim loại, sự khác biệt về tỷ lệ khắc ăn mòn do sự định hướng tinh thể của các hạt tinh thể kim loại, sự khác biệt về tỷ lệ khắc ăn mòn giữa các hạt tinh thể và phần biên hạt tinh thể của kim loại, và yếu tố tương tự, sẽ tạo ra tính không đều để tạo nhám cho bề mặt này.

Chất vi khắc ăn mòn trên cơ sở axit hữu cơ- (xem tài liệu sáng chế 1), chất vi khắc ăn mòn trên cơ sở axit sulfuric-hydro peroxit- (xem tài liệu sáng chế 2), chất vi khắc ăn mòn trên cơ sở axit clohydric- (xem tài liệu sáng chế 3), và chất tương tự được gọi là chất vi khắc ăn mòn đồng hoặc hợp kim đồng. Nhằm mục đích điều chỉnh dạng nhám, tỷ lệ khắc ăn mòn v.v., halogen, polyme, chất chống ăn mòn, chất hoạt động bề mặt, và chất tương tự được cho thêm vào các chất vi khắc ăn mòn này.

Lá đồng cán và lá đồng điện phân chủ yếu được dùng làm các lớp dẫn điện của bảng mạch in. Như được thể hiện trên Fig.1A và Fig.1B, đồng cán và đồng điện phân có hình dạng bề mặt tế vi khác nhau. Ngoài ra, các đặc tính tinh thể của đồng cán và đồng điện phân khác nhau rõ ràng. Do đó, trong một số trường hợp, khi loại lá đồng khác nhau, dạng nhám được tạo ra trên bề mặt bằng cách xử lý khắc ăn mòn có thể khác nhau. Cụ thể, lá đồng cán có các hạt tinh thể lớn và sự định hướng mặt phẳng tinh thể có tính đồng đều cao làm cho không dễ tạo ra tính không đều. Do đó, với chất vi

khắc ăn mòn thông thường, có thể không tạo ra dạng nhám thích hợp, hoặc trong một số trường hợp, có thể xuất hiện tình trạng tạo nhám không đều trên lá đồng cán, mặc dù có thể tạo ra dạng nhám đồng đều có độ bám dính rất tốt với nhựa trên bề mặt của lá đồng điện phân. Trong trường hợp này, cần phải thay đổi chất vi khắc ăn mòn theo loại lá đồng, khi đó nảy sinh vấn đề như việc quản lý quy trình sẽ phức tạp.

Các tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP 9-41163 A

Tài liệu sáng chế 2: JP 2002-47583 A

Tài liệu sáng chế 3: WO2007/024312

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để khắc phục các vấn đề nêu trên, mục đích của sáng chế là tìm ra chất vi khắc ăn mòn có thể tạo ra dạng nhám ít bị ảnh hưởng bởi sự khác biệt về độ kết tinh của đồng và có thể tạo ra dạng nhám có độ bám dính rất tốt với nhựa hoặc vật liệu tương tự trên mỗi lớp đồng cán và đồng điện phân.

Sáng chế đề cập đến chất vi khắc ăn mòn đồng để tạo nhám bề mặt đồng. Thuật ngữ “đồng” trong bản mô tả này để chỉ cả đồng và hợp kim đồng. Thuật ngữ “lớp đồng” cũng để chỉ lớp đồng của mạch dây dẫn. Chất vi khắc ăn mòn là dung dịch nước có tính axit chứa axit vô cơ, nguồn ion đồng (II), nguồn ion halogenua, nguồn ion sulfat, và polyme. Polyme có mặt trong chất vi khắc ăn mòn là polyme tan trong nước có trọng lượng phân tử trung bình khối lớn hơn hoặc bằng 1000 và có nhóm amino hoặc nhóm amoni bậc bốn trong mạch bên. Tốt hơn, nếu polyme là polyme cation.

Ngoài ra, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất băng nổi dây có lớp đồng. Phương pháp sản xuất băng nổi dây này bao gồm bước tạo nhám bề mặt của lớp đồng bằng cách cho chất vi khắc ăn mòn nêu trên tiếp xúc với bề mặt của lớp đồng (bước xử lý tạo nhám). Trong bước xử lý tạo nhám, tốt hơn nếu cho thêm chất lỏng bổ sung vào chất vi khắc ăn mòn để duy trì thành phần của chất vi khắc ăn mòn này trong khoảng định trước.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Theo sáng chế, có thể tạo ra dạng nhám đồng đều có độ bám dính rất tốt với nhựa hoặc vật liệu tương tự ngay cả trên đồng cán.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1A là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán không được xử lý khắc ăn mòn.

Fig.1B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng điện phân không được xử lý khắc ăn mòn.

Fig.2A là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ theo sáng chế.

Fig.2B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng điện phân được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ theo sáng chế.

Fig.3A là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ theo sáng chế.

Fig.3B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng điện phân được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ theo sáng chế.

Fig.4 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ theo sáng chế.

Fig.5 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ theo sáng chế.

Fig.6 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ theo sáng chế.

Fig.7 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ theo sáng chế.

Fig.8 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ theo sáng chế.

dụ theo sáng chế.

Fig.9 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ theo sáng chế.

Fig.10 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ theo sáng chế.

Fig.11 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ theo sáng chế.

Fig.12A là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 5000 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ theo sáng chế.

Fig.12B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 5000 lần) của bề mặt đồng điện phân được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ theo sáng chế.

Fig.13A là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.13B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng điện phân được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.14A là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.14B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng điện phân được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.15A là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.15B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng

đại: 3500 lần) của bề mặt đồng điện phân được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.16 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.17 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.18 là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.19A là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.19B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng điện phân được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.20A là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.20B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng điện phân được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.21A là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.21B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng điện phân được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.22A là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45° , độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.22B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45°, độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng điện phân được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.23A là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45°, độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.23B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45°, độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng điện phân được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.24A là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45°, độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.24B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45°, độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng điện phân được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.25A là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45°, độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng cán được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Fig.25B là ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (góc chụp: 45°, độ phóng đại: 3500 lần) của bề mặt đồng điện phân được xử lý tạo nhám bằng chất vi khắc ăn mòn của ví dụ so sánh.

Mô tả chi tiết sáng chế

Thành phần của chất vi khắc ăn mòn

Chất vi khắc ăn mòn theo sáng chế được sử dụng để tạo ra hình dạng nhám trên bề mặt đồng. Chất vi khắc ăn mòn này là dung dịch nước có tính axit chứa axit vô cơ, nguồn ion đồng (II), nguồn ion halogenua, nguồn ion sulfat, và polyme. Các thành phần có mặt trong chất vi khắc ăn mòn của sáng chế sẽ được mô tả dưới đây.

Ion đồng (II)

Nguồn ion đồng (II) tạo ra ion đồng (II) trong dung dịch nước. Ion đồng (II) này có tác dụng làm chất oxy hóa để oxy hoá đồng. Các ví dụ về nguồn ion đồng (II) bao gồm các hợp chất đồng halogenua như đồng (II) clorua và đồng (II) bromua; các

muối của axit vô cơ như đồng (II) sulfat và đồng (II) nitrat; các muối của axit hữu cơ như đồng (II) format và đồng (II) axetat; đồng (II) hydroxit; và đồng (II) oxit. Đồng (II) halogenua có thể được sử dụng làm hợp chất có cả chức năng của nguồn ion halogenua và nguồn ion đồng (II) do đồng (II) halogenua tạo ra ion đồng (II) và ion halogenua trong dung dịch nước. Đồng (II) sulfat có thể được sử dụng làm hợp chất có cả chức năng của nguồn ion sulfat và nguồn ion đồng (II) do đồng (II) sulfat tạo ra ion đồng (II) cũng như ion sulfat và ion hydrosulfat trong dung dịch nước. Các nguồn ion đồng (II) có thể được sử dụng ở dạng kết hợp hai hoặc nhiều nguồn này.

Việc làm tăng nồng độ nguồn ion đồng (II) sẽ duy trì tỷ lệ khắc ăn mòn thích đáng và có thể tạo ra dạng nhám đồng đều trên toàn bộ bề mặt ngay cả trên lớp đồng, như đồng cán, có các hạt tinh thể đồng lớn và sự định hướng mặt phẳng tinh thể có tính đồng đều cao. Tốt hơn, nếu nồng độ mol của nguồn ion đồng (II) lớn hơn hoặc bằng 0,05 mol/l. Cần lưu ý rằng nồng độ mol của nguồn ion đồng (II) là nồng độ mol của các nguyên tử đồng có mặt trong nguồn ion đồng (II) và bằng nồng độ ion đồng (II) trong chất khắc ăn mòn. Theo quan điểm ngăn ngừa mức độ khắc ăn mòn quá mức và duy trì khả năng hoà tan của ion đồng khi nồng độ ion đồng tăng lên trong quá trình khắc ăn mòn, tốt hơn nếu nồng độ mol của nguồn ion đồng (II) nhỏ hơn hoặc bằng 3 mol/l. Tốt hơn nữa nếu nồng độ mol của nguồn ion đồng (II) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 2 mol/l, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 1,5 mol/l.

Axit vô cơ

Axit vô cơ có tác dụng hòa tan đồng được oxy hóa bằng ion đồng (II), cũng như có tác dụng điều chỉnh độ pH. Việc làm giảm độ pH của chất vi khắc ăn mòn làm tăng khả năng hoà tan của đồng được oxy hóa và có xu hướng ngăn ngừa sự lắng đọng các thành phần khác khi nồng độ ion đồng trong chất lỏng tăng lên trong quá trình khắc ăn mòn. Theo quan điểm để duy trì độ pH của chất vi khắc ăn mòn ở mức thấp, axit vô cơ được sử dụng. Để làm axit vô cơ, axit mạnh như axit hydrohalic, ví dụ như axit clohydric hoặc axit bromhydric, axit sulfuric, hoặc axit nitric là được ưu tiên. Axit hydrohalic có thể được sử dụng làm hợp chất có cả tác dụng của nguồn ion halogenua và axit. Axit sulfuric có thể được sử dụng làm hợp chất có cả chức năng của nguồn ion sulfat và axit. Do đó, tốt hơn nếu chất vi khắc ăn mòn theo sáng chế chứa axit sulfuric và/hoặc axit hydrohalic làm axit vô cơ. Trong số các axit hydrohalic, axit clohydric (dung dịch nước của hydroclorua) là được ưu tiên.

Các axit có thể được sử dụng ở dạng hỗn hợp của hai hoặc nhiều axit này, và ngoài axit vô cơ, axit hữu cơ có thể được sử dụng. Theo quan điểm ngăn ngừa sự lắng đọng của các thành phần khác để làm tăng độ ổn định của chất khắc ăn mòn khi nồng độ ion đồng (II) tăng lên, tốt hơn nếu độ pH của chất vi khắc ăn mòn nhỏ hơn hoặc bằng 3, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 2. Tốt hơn, nếu nồng độ axit vô cơ của chất vi khắc ăn mòn được điều chỉnh sao cho độ pH có thể nằm trong khoảng nêu trên.

Ion halogenua

Nguồn ion halogenua tạo ra ion halogenua trong dung dịch nước. Ion halogenua có tác dụng trợ giúp sự hòa tan của đồng để tạo ra độ bám dính với bề mặt lớp đồng rất tốt. Ví dụ về nguồn ion halogenua có thể là các nguồn ion của ion clorua, ion bromua và ion tương tự. Ion clorua được đặc biệt ưu tiên để tạo ra bề mặt lớp đồng một cách đồng đều, có độ bám dính rất tốt. Hai hoặc nhiều loại ion halogenua có thể được đưa vào chất vi khắc ăn mòn.

Ví dụ về nguồn ion halogenua bao gồm các axit hydrohalic như axit clohydric và axit bromhydric; và các muối kim loại như natri clorua, canxi clorua, kali clorua, amoni clorua, kali bromua, natri bromua, đồng clorua, đồng bromua, kẽm clorua, sắt clorua và thiếc bromua. Các nguồn ion halogenua có thể được sử dụng ở dạng kết hợp của hai hoặc nhiều nguồn này. Như đã mô tả trên đây, axit hydrohalic có cả tác dụng làm nguồn ion halogenua và axit, và đồng halogenua có cả tác dụng làm nguồn ion halogenua và nguồn ion đồng (II).

Theo quan điểm thúc đẩy sự tạo ra dạng nhám trên bề mặt của lớp đồng, tốt hơn nếu nồng độ ion halogenua trong chất vi khắc ăn mòn, tức là nồng độ ion halogenua được ion hóa trong chất khắc ăn mòn, lớn hơn hoặc bằng 0,01 mol/l, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,05 mol/l, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,1 mol/l. Mặc dù không có giới hạn cụ thể về giới hạn trên của nồng độ ion halogenua, theo quan điểm về khả năng hoà tan, tốt hơn nếu nồng độ ion halogenua nhỏ hơn hoặc bằng 4 mol/l, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 2 mol/l.

Tốt hơn, nếu nồng độ mol của nguồn ion đồng (II) cao hơn nồng độ mol của nguồn ion halogenua 0,2 lần hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa là cao hơn 0,3 lần hoặc nhiều hơn, và tốt hơn nữa là cao hơn 0,5 lần hoặc nhiều hơn. Bằng cách điều chỉnh tỷ lệ nồng độ của ion đồng (II) và halogen, có thể tạo ra dạng nhám đồng đều có độ bám dính rất tốt với nhựa hoặc vật liệu tương tự trên mỗi lớp đồng điện phân và đồng cán.

Theo quan điểm về tính tương hợp giữa sự tạo ra dạng nhám đồng đều và khả năng hoà tan, tốt hơn nếu nồng độ mol của nguồn ion đồng (II) cao hơn nồng độ mol của nguồn ion halogenua 10 lần hoặc ít hơn, tốt hơn nữa là cao hơn 7 lần hoặc ít hơn, và tốt hơn nữa là cao hơn 5 lần hoặc ít hơn.

Nguồn ion sulfat

Nguồn ion sulfat tạo ra ion sulfat (SO_4^{2-}) và/hoặc ion hydrosulfat (HSO_4^-) trong dung dịch nước. Ví dụ về nguồn ion sulfat bao gồm các hợp chất sulfat như kali sulfat, natri sulfat, canxi sulfat, magie sulfat, đồng (II) sulfat, sắt (III) sulfat, và amoni sulfat, axit sulfuric, và natri hydrosulfat. Như đã mô tả trên đây, đồng (II) sulfat có cả tác dụng làm nguồn ion sulfat và nguồn ion đồng (II), và axit sulfuric có cả tác dụng làm nguồn ion sulfat và axit.

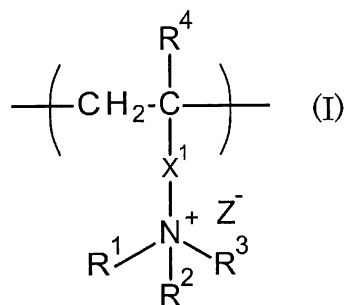
Ngoài ion đồng (II), ion halogenua, và polyme, nhờ sự có mặt của ion sulfat hoặc ion hydrosulfat trong chất vi khắc ăn mòn, có thể tạo ra tính không đều có dạng tế vi thích hợp cho sự bám dính với nhựa hoặc vật liệu tương tự trên bề mặt của đồng. Ngoài ra, nhờ sự có mặt của ion sulfat và ion hydrosulfat, độ pH của chất lỏng có thể được duy trì ở mức thấp để làm tăng độ ổn định của dung dịch nước. Nồng độ nguồn ion sulfat, tức là tổng nồng độ ion sulfat và nồng độ ion hydrosulfat trong chất vi khắc ăn mòn, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,02 mol/l. Tốt hơn, nữa nếu nồng độ nguồn ion sulfat nằm trong khoảng từ 0,05 đến 5 mol/l, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3 mol/l.

Polyme

Chất vi khắc ăn mòn theo sáng chế chứa polyme tan trong nước có trọng lượng phân tử trung bình khối lớn hơn hoặc bằng 1000 và có nhóm amino hoặc nhóm amoni bậc bốn trong mạch bên. Cùng với ion halogenua, polyme có chức năng tạo ra dạng nhám có đặc tính bám dính rất tốt. Có thể tạo ra Tính không đều tế vi theo cách đồng đều trên bề mặt của đồng cán nhờ sự tồn tại đồng thời của ion halogenua với polyme có nhóm amino hoặc nhóm amoni bậc bốn trong mạch bên trong chất vi khắc ăn mòn. Theo quan điểm tạo ra dạng nhám đồng đều, tốt hơn nếu trọng lượng phân tử trung bình khối của polyme lớn hơn hoặc bằng 2000, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 5000. Theo quan điểm về độ tan trong nước, tốt hơn nếu trọng lượng phân tử trung bình khối của polyme nhỏ hơn hoặc bằng 5000000, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 2000000. Trọng lượng phân tử trung bình khối là giá trị thu được của polyetylen glycol bằng

phương pháp phân tích sắc ký thẩm gel (gel permeation chromatography: GPC).

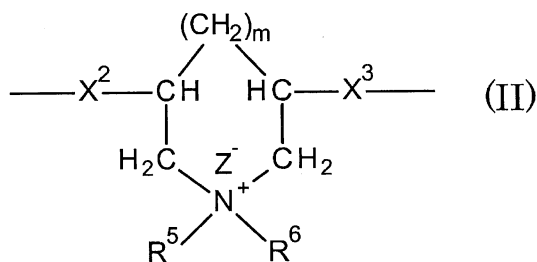
Polyme có nhóm amoni bậc bốn trong mạch bên có thể là, ví dụ, polyme có đơn vị lặp lại được thể hiện bằng công thức (I) sau đây.



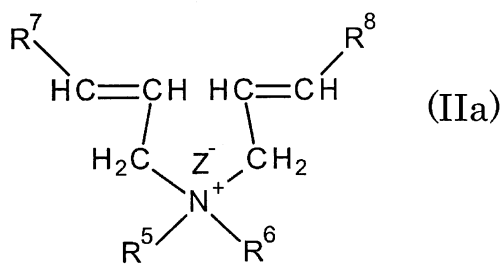
Trong công thức (I), mỗi nhóm từ R^1 đến R^3 độc lập là nhóm hydrocarbon mạch thẳng hoặc mạch vòng tùy ý có nhóm thế, trong đó hai hoặc nhiều nhóm trong số các nhóm từ R^1 đến R^3 có thể được liên kết với nhau để tạo thành cấu trúc vòng. R^4 là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl; X^1 là liên kết đơn hoặc nhóm liên kết hoá trị hai; và Z^- là anion đối.

Các ví dụ cụ thể về polyme có đơn vị lặp lại được thể hiện bằng công thức (I) bao gồm polyme styren loại muối amoni bậc bốn và polyme aminoalkyl (meth)acrylat loại muối amoni bậc bốn.

Polyme có nhóm amoni bậc bốn trong mạch bên có thể là polyme có đơn vị lặp lại trong đó các nguyên tử cacbon trong mạch chính và nhóm amoni bậc bốn trong mạch bên tạo thành cấu trúc vòng, như được thể hiện bằng công thức (II) sau đây.

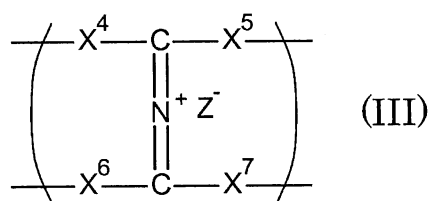


Trong công thức (II), mỗi nhóm R^5 và R^6 là nhóm hydrocarbon mạch thẳng hoặc mạch vòng tùy ý có nhóm thế, trong đó R^5 và R^6 có thể được liên kết với nhau để tạo thành cấu trúc vòng. m là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 2. Mỗi nhóm X^2 và X^3 độc lập là liên kết đơn hoặc nhóm liên kết hoá trị hai. Các ví dụ cụ thể của polyme có đơn vị lặp lại được thể hiện bằng công thức (II) bao gồm polyme dialylamin loại muối amoni bậc bốn thu được bằng cách polyme hoá muối dialyldialkylamoni được thể hiện bằng công thức (IIa).



Trong công thức (IIa), mỗi nhóm R^7 và R^8 độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm hydrocarbon mạch thẳng hoặc mạch vòng tùy ý có nhóm thế, và tốt hơn nếu là nguyên tử hydro.

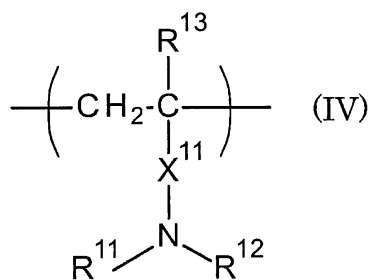
Nhóm amoni bậc bốn trong mạch bên có thể có liên kết đôi giữa nguyên tử nitơ và nguyên tử cacbon, và có thể chứa nguyên tử nitơ của nhóm amoni bậc bốn làm nguyên tử thành phần của vòng. Ngoài ra, hai mạch polyme có thể được tạo liên kết ngang bằng nhóm amoni bậc bốn như trong đơn vị lặp lại được thể hiện bằng công thức (III) sau đây.



Trong công thức (III) trên đây, mỗi nhóm từ X^4 đến X^7 độc lập là liên kết đơn hoặc nhóm liên kết hoá trị hai.

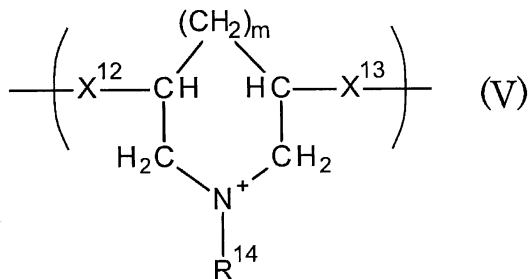
Ví dụ về anion đối Z^- của muối amoni bậc bốn bao gồm Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , CH_3COO^- , PF_6^- , HSO_4^- , và $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$. Khi các nhóm từ X^1 đến X^7 là nhóm liên kết hoá trị hai, các ví dụ cụ thể của chúng bao gồm nhóm metylen, nhóm alkylen có số nguyên tử cacbon nằm trong khoảng từ 2 đến 10, nhóm arylen, nhóm -CONH-R- và nhóm -COO-R- (trong đó R là liên kết đơn, nhóm metylen, nhóm alkylen có số nguyên tử cacbon nằm trong khoảng từ 2 đến 10, hoặc nhóm ete (nhóm alkyloxyalkyl) có số nguyên tử cacbon nằm trong khoảng từ 2 đến 10).

Polyme có nhóm amino trong mạch bên có thể là, ví dụ, polyme có đơn vị lặp lại được thể hiện bằng công thức (IV) sau đây.



Trong công thức (IV), mỗi nhóm R^{11} và R^{12} độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm hydrocarbon mạch thẳng hoặc mạch vòng tùy ý có nhóm thế, trong đó R^{11} và R^{12} có thể được liên kết với nhau để tạo thành cấu trúc vòng. R^{13} là nguyên tử hydro hoặc nhóm methyl, và X^{11} là liên kết đơn hoặc nhóm liên kết hoá trị hai. Nhóm amino có thể là nhóm amino bất kỳ trong số các nhóm amino bậc một, bậc hai, và bậc ba, và có thể tạo thành muối amoni. Anion đối của muối amoni có thể là, ví dụ, anion đã được mô tả trên đây dưới dạng anion đối Z^- của muối amoni bậc bốn.

Polyme có nhóm amino trong mạch bên có thể là polyme có đơn vị lặp lại trong đó các nguyên tử cacbon trong mạch chính và nhóm amino trong mạch bên tạo thành cấu trúc vòng, như được thể hiện bằng công thức (V) sau đây.



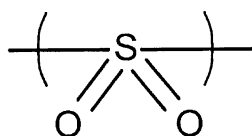
Trong công thức (V) trên đây, R^{14} nguyên tử hydro hoặc nhóm hydrocarbon mạch thẳng hoặc mạch vòng tùy ý có nhóm thế. M là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 2. Mỗi nhóm X^{12} và X^{13} độc lập là liên kết đơn hoặc nhóm liên kết hoá trị hai. Ví dụ cụ thể về polyme có đơn vị lặp lại được thể hiện bằng công thức (V) bao gồm polyme dialylamin thu được bằng cách polyme hoá dialylamin hoặc muối dialylamin.

Khi các nhóm từ X^{11} đến X^{13} trong các công thức (IV) và (V) nêu trên là nhóm liên kết hoá trị hai, các ví dụ cụ thể của chúng bao gồm nhóm đã được mô tả trên đây làm ví dụ cụ thể của các nhóm từ X^1 đến X^7 .

Polyme có nhóm amino hoặc nhóm amoni bậc bốn trong mạch bên có thể là copolyme. Khi polyme là copolyme, copolyme này có thể có đơn vị lặp lại chứa nhóm amino hoặc nhóm amoni bậc bốn và đơn vị lặp lại không chứa cả nhóm amino và nhóm amoni bậc bốn. Không có giới hạn cụ thể về trình tự của các đơn vị lặp lại trong

copolymer. Copolymer có thể là copolymer bất kỳ trong số copolymer xen kẽ, copolymer khối, và copolymer ngẫu nhiên. Khi copolymer là copolymer khối hoặc copolymer ngẫu nhiên, tốt hơn nếu tỷ lệ của các đơn vị lặp lại chứa nhóm amino hoặc nhóm amoni bậc bốn so với đơn vị monome của toàn bộ polymer toàn phần lớn hơn hoặc bằng 20% mol, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 30% mol, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 40% mol.

Đơn vị lặp lại trong copolymer có thể không có cả nhóm amino và nhóm amoni bậc bốn. Ví dụ về đơn vị lặp lại bao gồm các cấu trúc có nguồn gốc từ axit (meth)acrylic, alkyl (meth)acrylat, aminoalkyl (meth)acrylat, dẫn xuất styren, lưu huỳnh dioxit, và chất tương tự. Tốt hơn, nếu polymer có cấu trúc có nguồn gốc từ dialylamin loại muối amoni bậc bốn-được thể hiện bằng công thức chung (II) trên đây và polymer có cấu trúc có nguồn gốc từ dialylamin được thể hiện bằng công thức chung (IV) trên đây có đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ lưu huỳnh dioxit được thể hiện bằng công thức sau dưới dạng đơn vị lặp lại của copolymer.



Polymer có cả nhóm amino và nhóm amoni bậc bốn trong mạch bên. Polymer này có thể được sử dụng ở dạng hỗn hợp của hai hoặc nhiều polymer của chúng, trong đó polymer có nhóm amino trong mạch bên và polymer có nhóm amoni bậc bốn trong mạch bên có thể được sử dụng ở dạng hỗn hợp.

Theo quan điểm để tạo ra bề mặt lớp đồng có độ bám dính rất tốt, tốt hơn nếu nồng độ của polymer nêu trên trong chất vi khắc ăn mòn nằm trong khoảng từ 0,002 đến 2 g/l, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,005 đến 1 g/l, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,008 đến 0,5 g/l, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,2 g/l. Tốt hơn, nếu hàm lượng ion đồng (II) trong chất vi khắc ăn mòn cao hơn nồng độ của polymer nêu trên từ 50 đến 20000 lần, tốt hơn nữa là cao hơn từ 100 đến 10000 lần, và tốt hơn nữa là cao hơn từ 200 đến 6000 lần, tính theo tỷ lệ trọng lượng.

Các chất phụ gia khác

Chất vi khắc ăn mòn theo sáng chế có thể được điều chế dễ dàng bằng cách hoà tan các thành phần nêu trên trong nước trao đổi ion hoặc môi trường tương tự. Chất vi khắc ăn mòn này có thể chứa các thành phần khác với các thành phần đã mô tả trên

đây. Ví dụ, chất hoạt động bề mặt không ion làm chất chống tạo bọt có thể được thêm vào và chất tạo phức như pyridin có thể được thêm vào để cải thiện độ ổn định hòa tan của đồng. Ngoài ra, các chất phụ gia khác nhau có thể được thêm vào, nếu cần. Khi các chất phụ gia này được thêm vào, nồng độ các chất phụ gia trong chất vi khắc ăn mòn nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 20% trọng lượng.

Khi hydro peroxit có mặt trong chất vi khắc ăn mòn, sự hòa tan của đồng nhờ khả năng oxy hoá của hydro peroxit tăng lên, điều này có thể ức chế sự tạo thành dạng nhám trên lớp đồng có các hạt tinh thể lớn và sự định hướng mặt phẳng tinh thể có tính đồng đều cao, như đồng cán. Ngoài ra, chất vi khắc ăn mòn không chứa hydro peroxit có ưu điểm là sự kiểm soát nồng độ của dung dịch và sự loại bỏ nước thải được đơn giản hóa. Do đó, tốt nhất nếu nồng độ hydro peroxit trong chất vi khắc ăn mòn bằng không. Mặt khác, hydro peroxit có thể có mặt trong nguyên liệu ban đầu v.v. với lượng vi lượng. Tốt hơn, nếu nồng độ hydro peroxit trong chất vi khắc ăn mòn nhỏ hơn hoặc bằng 0,1% trọng lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 0,01% trọng lượng.

Cách sử dụng chất vi khắc ăn mòn

Chất vi khắc ăn mòn theo sáng chế có thể được sử dụng rộng rãi để tạo nhám bề mặt lớp đồng, v.v.. Tính không đều được tạo ra đồng đều trên bề mặt đồng được xử lý, tạo ra độ bám dính tốt với các nhựa của lớp chất tẩy trước, lớp chống mạ, lớp chống khắc ăn mòn, lớp chống hàn, lớp chống kết tủa điện cực, lớp phủ bảo vệ và lớp tương tự. Chất vi khắc ăn mòn cũng tạo ra khả năng hàn rất tốt cho bề mặt, và do đó đặc biệt hữu ích để sản xuất các bảng nối dây khác nhau bao gồm cả bảng nối dây dùng cho mảng lưới tiếp xúc kiểu chân cắm (pin grid array: PGA) và bảng nối dây dùng cho mảng lưới tiếp xúc kiểu chân bi (ball grid array: BGA). Chất này cũng hữu ích để xử lý bề mặt của khung chì.

Trong chất vi khắc ăn mòn theo sáng chế, sự khác biệt về dạng nhám do độ kết tinh khác nhau của đồng gây ra là nhỏ, vì thế có thể tạo ra dạng nhám có độ bám dính rất tốt với nhựa hoặc vật liệu tương tự trên cả đồng điện phân và đồng cán. Do đó, ngay cả khi lá đồng dùng làm vật thể xử lý là khác nhau, không cần thay đổi chất khắc ăn mòn, và chính chất khắc ăn mòn này có thể được sử dụng lặp lại nhiều lần.

Phương pháp tạo ra bảng nối dây

Trong quá trình sản xuất bảng nối dây, chất vi khắc ăn mòn nêu trên được cho tiếp xúc với bề mặt của lớp đồng để tạo nhám bề mặt của nó. Khi sản xuất bảng nối

dây có nhiều lớp đồng, một trong số các lớp đồng này có thể được xử lý bằng chất vi khắc ăn mòn nêu trên, hoặc theo cách khác, hai hoặc nhiều lớp trong số các lớp đồng có thể được xử lý bằng chất vi khắc ăn mòn nêu trên. Trong khi chất vi khắc ăn mòn thông thường chủ yếu được sử dụng để tạo nhám bề mặt của lá đồng điện phân, chất vi khắc ăn mòn nêu trên có thể tạo ra dạng nhám đồng đều trên bề mặt của mỗi lớp đồng điện phân và đồng cán. Do đó, chất vi khắc ăn mòn theo sáng chế cũng có thể được sử dụng thích hợp để tạo nhám lớp đồng trong đó có bề mặt cần được xử lý (bề mặt được cho tiếp xúc với chất vi khắc ăn mòn) được làm bằng đồng cán.

Trong quá trình xử lý tạo nhám, không có giới hạn cụ thể về phương pháp cho chất vi khắc ăn mòn tiếp xúc với bề mặt của lớp đồng, và các ví dụ về phương pháp này bao gồm phương pháp trong đó chất vi khắc ăn mòn được phun lên bề mặt của lớp đồng cần được xử lý và phương pháp trong đó lớp đồng cần được xử lý được nhúng trong chất vi khắc ăn mòn. Khi chất vi khắc ăn mòn được phun, tốt hơn nếu tiến hành khắc ăn mòn với nhiệt độ chất vi khắc ăn mòn nằm trong khoảng từ 10 đến 40°C và áp suất phun nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,3MPa trong thời gian từ 5 đến 120 giây. Khi lớp đồng được nhúng, tốt hơn nếu tiến hành khắc ăn mòn với nhiệt độ chất vi khắc ăn mòn nằm trong khoảng từ 10 đến 40°C trong thời gian từ 5 đến 120 giây. Ngoài ra, khi lớp đồng được nhúng trong chất vi khắc ăn mòn, tốt hơn nếu thổi không khí vào chất vi khắc ăn mòn bằng cách sục khí hoặc phương pháp tương tự sao cho ion đồng (I) được tạo ra trong chất vi khắc ăn mòn bằng cách khắc ăn mòn đồng được oxy hóa thành ion đồng (II). Khi chất vi khắc ăn mòn gần như không chứa hydro peroxit, sự loại bỏ nước thải của chất vi khắc ăn mòn sau khi sử dụng là dễ dàng, và việc xử lý loại bỏ có thể được thực hiện bằng phương pháp đơn giản thông thường bằng cách sử dụng, ví dụ, chất làm trung hòa, chất kết tụ polyme hoặc chất tương tự.

Không có giới hạn cụ thể về lượng khắc ăn mòn trong quá trình xử lý tạo nhám. Theo quan điểm về việc tạo ra tính không đều một cách đồng đều trên bề mặt đồng bất kể độ kết tinh của đồng, tốt hơn nếu lượng khắc ăn mòn lớn hơn hoặc bằng 0,05μm, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,1μm. Khi lượng khắc ăn mòn quá lớn, có thể xuất hiện sự ngắt điện do việc khắc ăn mòn hoàn toàn lớp đồng gây ra hoặc sự tăng điện trở do sự giảm diện tích mặt cắt ngang của đường dẫn điện gây ra. Do đó, tốt hơn nếu lượng khắc ăn mòn nhỏ hơn hoặc bằng 5μm, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 3μm.

Thuật ngữ “lượng khắc ăn mòn” dùng để chỉ lượng khắc ăn mòn trung bình

(lượng được hòa tan) theo hướng độ dày, và được tính theo trọng lượng và tỷ trọng của đồng được hòa tan bằng chất vi khắc ăn mòn, và diện tích nhô lên phía trước của bề mặt đồng.

Tốt hơn, nếu rửa bề mặt lớp đồng đã tạo nhám bằng dung dịch nước có tính axit để loại bỏ muối được tạo ra sau khi xử lý tạo nhám. Axit clohydric, dung dịch nước axit sulfuric, dung dịch nước axit nitric và dung dịch tương tự có thể được sử dụng làm dung dịch nước có tính axit dùng để rửa. Axit clohydric là được ưu tiên do nó ít ảnh hưởng đến dạng nhám và có tính năng loại bỏ muối cao. Theo quan điểm về tính năng loại bỏ muối, tốt hơn nếu nồng độ axit của dung dịch nước có tính axit nằm trong khoảng từ 0,3 đến 35% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 10% trọng lượng. Không có giới hạn cụ thể về phương pháp rửa, và các ví dụ về phương pháp này bao gồm phương pháp trong đó dung dịch nước có tính axit được phun vào bề mặt lớp đồng đã tạo nhám và phương pháp trong đó lớp đồng đã tạo nhám được nhúng trong dung dịch nước có tính axit. Khi dung dịch nước có tính axit được phun, tốt hơn nếu tiến hành rửa với nhiệt độ của dung dịch nước có tính axit nằm trong khoảng từ 15 đến 35°C và áp suất phun nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,3MPa trong thời gian từ 3 đến 30 giây. Khi lớp đồng được nhúng, tốt hơn nếu tiến hành rửa với nhiệt độ dung dịch nước có tính axit nằm trong khoảng từ 15 đến 35°C trong thời gian từ 3 đến 30 giây.

Khi chất vi khắc ăn mòn được sử dụng liên tục, tốt hơn nếu tiến hành xử lý tạo nhám trong khi cho thêm chất lỏng bổ sung. Nồng độ của các thành phần trong chất vi khắc ăn mòn trong quá trình xử lý có thể được duy trì thích hợp bằng cách tiến hành xử lý tạo nhám trong khi cho thêm chất lỏng bổ sung vào chất vi khắc ăn mòn. Chất lỏng bổ sung là dung dịch nước chứa axit vô cơ, nguồn ion đồng (II), nguồn ion halogenua, nguồn ion sulfat, và polyme nêu trên. Lượng cho thêm của chất lỏng bổ sung và thời điểm cho thêm chất lỏng bổ sung này có thể được thiết lập thích hợp theo khoảng kiểm soát nồng độ của mỗi thành phần hoặc thông số tương tự. Các thành phần trong chất lỏng bổ sung tương tự với các thành phần có mặt trong chất vi khắc ăn mòn đã mô tả trên đây. Nồng độ của các thành phần trong chất lỏng bổ sung được điều chỉnh thích hợp theo nồng độ ban đầu của chất vi khắc ăn mòn cần được sử dụng để xử lý hoặc chất tương tự.

Sau khi xử lý bằng chất vi khắc ăn mòn, có thể tiến hành việc xử lý bằng dung

dịch nước chứa azol hoặc dung dịch rượu để cải thiện thêm độ bám dính với nhựa. Ngoài ra, sau khi xử lý bằng chất vi khắc ăn mòn theo sáng chế, có thể tiến hành việc xử lý oxy hoá được gọi là xử lý oxit màu nâu hoặc oxit màu đen.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ của sáng chế được mô tả cùng với các ví dụ so sánh. Sáng chế cần được hiểu là không bị giới hạn phạm vi bởi các ví dụ dưới đây.

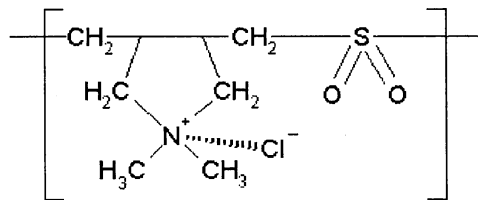
Xử lý bằng chất vi khắc ăn mòn

Lớp nền có lá đồng cán (lá HA được sản xuất bởi công ty JX Nippon Mining & Metals Corporation) được sử dụng làm tấm thử nghiệm. Chất vi khắc ăn mòn (25°C) được thể hiện trong Bảng 1 được phun lên lá đồng của tấm thử nghiệm nêu trên trong các điều kiện gồm áp suất phun bằng 0,1MPa, và việc khắc ăn mòn được thực hiện với thời gian khắc ăn mòn được điều chỉnh sao cho lượng khắc ăn mòn của đồng được thiết lập bằng 0,5µm. Sau đó, tấm thử nghiệm được rửa bằng nước, và bề mặt đã khắc ăn mòn được nhúng trong axit clohydric ở nhiệt độ 25°C (nồng độ hydroclorua: 3,5% trọng lượng) trong 15 giây, và sau đó được rửa bằng nước và làm khô.

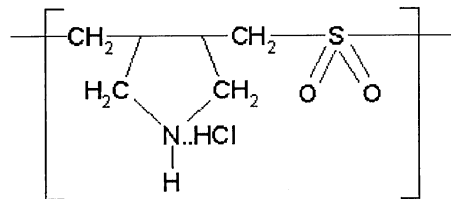
Tấm thử nghiệm khác được chuẩn bị bằng cách tạo ra lớp mạ đồng dày 18µm trên tấm mỏng mạ đồng được tấm nhựa epoxy trên vải sợi thủy tinh trong đó lá đồng điện phân có độ dày 35µm đã được tạo lớp mỏng trên cả hai mặt của lớp nền cách điện (được sản xuất bởi công ty Hitachi Chemical Company, Ltd., tên thương mại: MCL-E-67, 10cm × 10cm, độ dày 0,2mm). Bằng cách sử dụng tấm thử nghiệm này, việc khắc ăn mòn, tẩy gỉ bằng axit, rửa bằng nước, và làm khô được thực hiện theo cách giống như cách như đã mô tả trên đây khi sử dụng các chất khắc ăn mòn của ví dụ 1, 2, 11 và ví dụ so sánh 3, 4.

Phần mô tả chi tiết của các polyme từ A đến E được thể hiện trong Bảng 1 là như sau. Các polyme này được sử dụng sao cho nồng độ polyme trong chất khắc ăn mòn sẽ là lượng trộn được thể hiện trong Bảng 1. Lượng còn lại là các thành phần trộn của mỗi chất khắc ăn mòn được thể hiện trong Bảng 1 là nước trao đổi ion.

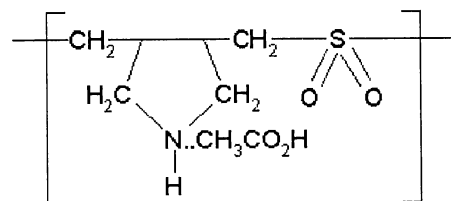
Polyme A: copolyme xen kẽ của dialyldialkylamoni (amoni bậc bốn) và hydroclorua-lưu huỳnh dioxit có đơn vị lặp lại được thể hiện dưới đây và có trọng lượng phân tử trung bình khối bằng khoảng 5000.



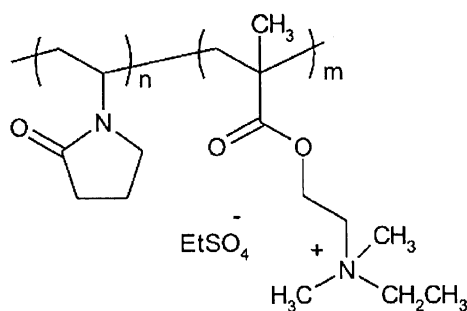
Polyme B: copolyme xen kẽ của dialylamin (amin bậc hai) hydroclorua và lưu huỳnh dioxit có đơn vị lặp lại được thể hiện dưới đây và có trọng lượng phân tử trung bình khối bằng khoảng 5000.



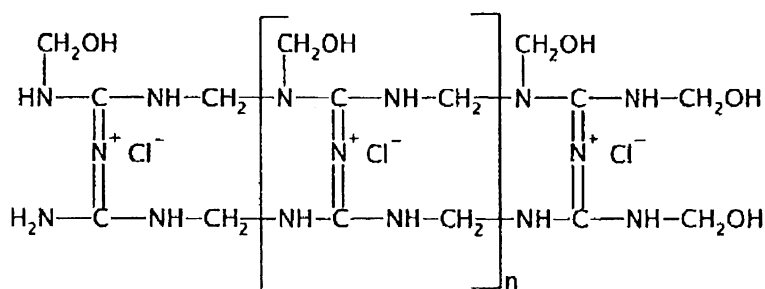
Polyme C: copolyme xen kẽ của dialylamin (amin bậc hai) axetat và lưu huỳnh dioxit có đơn vị lặp lại được thể hiện dưới đây và có trọng lượng phân tử trung bình khối bằng khoảng 5000



Polyme D: copolyme ngẫu nhiên của vinylpyrrolidon và N,N-dimetyl aminoethylmethacrylamit diethylsulfat có cấu trúc được thể hiện dưới đây và trọng lượng phân tử trung bình khối bằng khoảng 800000.



Polyme E: polyme ngưng tụ của dixyandiamit-formaldehyt có cấu trúc được thể hiện dưới đây



Đánh giá tính đồng đều của mức độ tạo nhám bằng cách quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét

Quan sát bề mặt lớp đồng của tấm thử nghiệm đã được xử lý nêu trên bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) (Model: JSM-7000F, được sản xuất bởi công ty JEOL Ltd.). Các ảnh quan sát được bằng SEM được thể hiện trên các hình vẽ từ Fig.2 đến Fig.17. Mỗi liên quan giữa các ví dụ và ví dụ so sánh và ảnh quan sát được bằng SEM được thể hiện trong Bảng 1. Trong bảng 1, mức độ đánh giá dạng nhám của bề mặt đồng cán theo các tiêu chuẩn được thể hiện cùng nhau dưới đây. Fig.1A và Fig.1B là các hình ảnh tương ứng của đồng cán và đồng điện phân quan sát được bằng SEM trước khi xử lý khắc ăn mòn.

Tiêu chuẩn đánh giá

- 1: không tạo ra tính không đều trên bề mặt
- 2: tạo ra tính không đều trên bề mặt nhưng không tạo nhám
- 3: tạo ra tính không đều và bề mặt được tạo nhám nhưng mức độ không đều lớn và có tính không đều trong mặt phẳng
- 4: tạo ra tính không đều tế vi trên toàn bộ bề mặt
- 5: tạo ra tính không đều tế vi với sự đồng nhất trong mặt phẳng rất tốt trên toàn bộ bề mặt

Bảng 1

	Trộn lẫn		Nồng độ ion			Khắc ăn mòn đồng cán		Ảnh chụp mức độ khắc ăn mòn đồng điện phân bằng SEM
	Các thành phần	Lượng trộn (g/l)	Đồng (mol/l)	Halogen (mol/l)	Axit sulfuric (mol/l)	Mức độ đánh giá	Ảnh chụp bằng SEM	
Ví dụ	Axit clohydric 35%	63	0,55	0,60	0,55	5	Fig.2A	Fig.2B

1	Đồng (II) sulfat pentahydrat	138						
	Polyme A	0,006						
Ví dụ 2	Axit clohydric 35%	63						
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	138	0,55	0,60	0,55	4	Fig.3A	Fig.3B
	Polyme A	0,156						
Ví dụ 3	Axit clohydric 35%	63						
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	138	0,55	0,60	0,55	4	Fig.4	
	Polyme A	0,240						
Ví dụ 4	Axit clohydric 35%	38						
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	82,8	0,33	0,36	0,33	5	Fig.5	
	Polyme A	0,031						
Ví dụ 5	Axit clohydric 35%	20						
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	138	0,55	0,19	0,55	5	Fig.6	
	Polyme A	0,048						
Ví dụ 6	Axit clohydric 35%	160						
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	138	0,55	1,53	0,55	5	Fig.7	
	Polyme A	0,048						
Ví dụ 7	Axit clohydric 35%	63						
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	138	0,55	0,60	0,55	5	Fig.8	
	Polyme B	0,120						
Ví dụ 8	Axit clohydric 35%	63						
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	138	0,55	0,60	0,55	5	Fig.9	
	Polyme C	0,100						
Ví dụ 9	Axit clohydric 35%	63						
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	138	0,55	0,60	0,55	5	Fig.10	
	Polyme D	0,040						
Ví dụ	Axit clohydric 35%	63	0,55	0,60	0,55	4	Fig.11	

10	Đồng (II) sulfat pentahydrat	138						
	Polyme E	0,010						
Ví dụ 11	Axit sulfuric 62,5%	50	0,55	0,42	0,66	5	Fig.12A	Fig.12B
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	85						
	Đồng (II) clorua dihydrat	36						
	Polyme A	0,048						
Ví dụ so sánh 1	Axit clohydric 35%	63	0,55	0,60	0,55	2	Fig.13A	Fig.13B
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	138						
Ví dụ so sánh 2	Axit axetic	60	0,23	1,32	0,00	2	Fig.14A	Fig.14B
	Đồng (II) clorua dihydrat	40						
	Amoni axetat	80						
	Natri clorua	50						
	Polyme D	0,003						
Ví dụ so sánh 3	Axit sulfuric 62,5%	188	0,54	0,00	1,74	2	Fig.15A	Fig.15B
	Hydro peroxit 35%	15						
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	134						
	NaOH	0,65						
	5-nitrobenzotriazol	0,40						
	Axit cresolsulfonic	0,57						
Ví dụ so sánh 4	Axit sulfuric 62,5%	188	0,54	0,00	1,74	1	Fig.16	
	Hydro peroxit 35%	15						
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	134						
	Polyme A	0,048						
Ví dụ so sánh 5	Axit sulfuric 62,5%	47	0,55	0,00	0,55	1	Fig.17	
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	63						
	Đồng oxit	24						
	Polyme A	0,048						

Trong ví dụ so sánh 2, chất vi khắc ăn mòn trên cơ sở axit hữu cơ được sử

dụng, dạng nhám được tạo ra theo cách đồng đều trên bề mặt của lớp đồng điện phân (Fig.14B); tuy nhiên, bề mặt của đồng cán không được tạo nhám (Fig.14A). Trong ví dụ so sánh 3, chất vi khắc ăn mòn trên cơ sở axit sulfuric-hydro peroxit cũng được sử dụng, dạng nhám được tạo ra theo cách đồng đều trên bề mặt của đồng điện phân (Fig.15B); tuy nhiên, bề mặt của đồng cán không được tạo nhám (Fig.15A).

Trái lại, trong ví dụ 1, chất vi khắc ăn mòn chứa axit clohydric, đồng sulfate, và polyme được sử dụng, dạng nhám có độ bám dính rất tốt với nhựa được tạo ra theo cách đồng đều trên bề mặt của mỗi lớp đồng cán (Fig.2A) và đồng điện phân (Fig.2B). Trong ví dụ 2, dạng nhám cũng có độ bám dính rất tốt với nhựa được tạo ra theo cách đồng đều trên các bề mặt của cả lớp đồng cán (Fig.3A) và đồng điện phân (Fig.3B). Trong các ví dụ từ 3 đến 6, lượng trộn của axit clohydric, đồng sulfate, và polyme được thay đổi, dạng nhám cũng được tạo ra theo cách đồng đều trên bề mặt của đồng cán. Trong ví dụ 11, chất vi khắc ăn mòn chứa axit sulfuric, đồng sulfate, đồng clorua, và polyme được sử dụng, dạng nhám cũng được tạo ra theo cách đồng đều trên các bề mặt của cả lớp đồng cán (Fig.12A) và đồng điện phân (Fig.12B) theo cùng cách như trong các ví dụ 1 và 2.

Trong các ví dụ từ 7 đến 10, loại polyme được thay đổi, dạng nhám cũng được tạo ra theo cách đồng đều trên bề mặt của đồng cán (các hình vẽ từ Fig.8 đến Fig.11). Trái lại, trong ví dụ so sánh 1 không sử dụng polyme, quan sát được sự tạo nhám không đều trên bề mặt của đồng cán, và dạng nhám không đồng đều (Fig.13A). Trong ví dụ so sánh 4 và 5, bề mặt của đồng cán không được tạo nhám (Fig.16 và Fig.17), mặc dù chất vi khắc ăn mòn chứa cả polyme A, giống với polyme được sử dụng trong các ví dụ từ 1 đến 6 và ví dụ 11, được sử dụng trong mỗi ví dụ so sánh này.

Ví dụ so sánh về sự thay đổi polyme

Khi sử dụng chất khắc ăn mòn có thành phần được thể hiện trong Bảng 2, tiến hành xử lý khắc ăn mòn trên các tấm thử nghiệm có lá đồng cán và tấm thử nghiệm có lá đồng điện phân. Tính đồng đều của mức độ tạo nhám được đánh giá bằng cách quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét. Các ảnh quan sát bằng SEM được thể hiện trên các hình vẽ từ Fig.18 đến Fig.25. Mỗi liên quan giữa các ví dụ so sánh này và ảnh quan sát bằng SEM được thể hiện trong Bảng 2. Chi tiết về các polyme từ F đến I được thể hiện trong Bảng 2 là như sau.

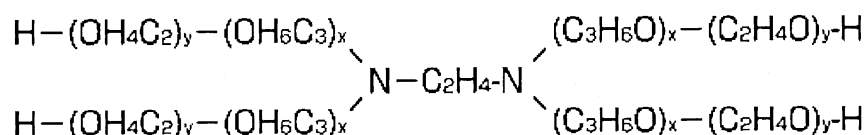
Polyme F: poly(oxyetylenoxypropylen (5E.O., 5P.O.))glycol monoete (trọng

lượng phân tử trung bình khối bằng khoảng 510)

Polyme G: polyetylenimin (trọng lượng phân tử trung bình khối bằng khoảng 70000)

Polyme H: polyetylenimin (trọng lượng phân tử trung bình khối bằng khoảng 300)

Polyme I: sản phẩm cộng polyme khối polyoxyetylen-polyoxypropylen của etylendiamin được thể hiện bằng công thức sau



Bảng 2

	Trộn lẫn		Khắc ăn mòn đồng cán		Ảnh chụp mức độ khắc ăn mòn đồng điện phân bằng SEM
	Các thành phần	Lượng trộn (g/l)	Mức độ đánh giá	Ảnh chụp bằng SEM	
Ví dụ so sánh 6	Axit clohydric 35%	63	1	Fig.18	
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	138			
	Polyme F	0,200			
Ví dụ so sánh 7	Axit clohydric 35%	63	3	Fig.19A	Fig.19B
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	138			
	Polyme G	0,010			
Ví dụ so sánh 8	Axit clohydric 35%	63	3	Fig.20A	Fig.20B
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	138			
	Polyme G	0,050			
Ví dụ so sánh 9	Axit clohydric 35%	63	2	Fig.21A	Fig.21B
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	138			
	Polyme G	0,200			
So sánh Ví dụ 10	Axit clohydric 35%	63	2	Fig.22A	Fig.22B
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	138			
	Polyme H	0,010			
So sánh Ví dụ 11	Axit clohydric 35%	63	1	Fig.23A	Fig.23B
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	138			
	Polyme H	0,050			
So sánh	Axit clohydric 35%	63	2	Fig.24A	Fig.24B

Ví dụ 12	Đồng (II) sulfat pentahydrat	138			
	Polyme I	0,010			
So sánh Ví dụ 13	Axit sulfuric 62,5%	47	1	Fig.25A	Fig.25B
	Đồng (II) sulfat pentahydrat	63			
	Polyme I	0,500			

Trong ví dụ so sánh 6, chất khắc ăn mòn chứa polyme (chất hoạt động bề mặt không ion) không chứa cả nhóm amino và nhóm amoni bậc bốn được sử dụng, dạng nhám không được tạo ra trên bề mặt của đồng cán (Fig.18).

Trong mỗi ví dụ so sánh 7 và 8, chất khắc ăn mòn chứa polyetylenimin (polyme có nhóm cation amino trong mạch chính) có trọng lượng phân tử cao được sử dụng, bề mặt của đồng cán được tạo nhám, nhưng tính không đều lớn và quan sát được mức độ tạo nhám không đều (Fig.19A và Fig.20A). Trong ví dụ so sánh 9, nồng độ polyme tăng lên đến 0,2 g/l, tính không đều được tạo ra trên bề mặt, nhưng bề mặt này không được tạo nhám (Fig.21A).

Trong mỗi ví dụ so sánh từ 10 đến 12, chất khắc ăn mòn chứa polyetylenimin có trọng lượng phân tử thấp được sử dụng, với nồng độ polyme bất kỳ, dạng nhám được tạo ra trên cả bề mặt của đồng cán (Fig.22A và Fig.23A) hoặc đồng điện phân (Figs. 22B và Fig.23B) là không đủ. Từ các kết quả này, rõ ràng là không thể tạo ra dạng nhám có độ bám dính rất tốt với nhựa trên bề mặt của đồng cán ngay cả trong trường hợp polyme có nhóm amino được sử dụng, polyme này không có nhóm amino trong mạch bên.

Trong mỗi ví dụ so sánh 12 và 13, chất khắc ăn mòn chứa polyme (chất hoạt động bề mặt không ion) có nhóm amino bậc ba trong mạch chính được sử dụng, dạng nhám không được tạo ra trên cả bề mặt của đồng cán (Fig.24A và Fig.25A) hoặc trên bề mặt của đồng điện phân (Fig.24B và Fig.25B).

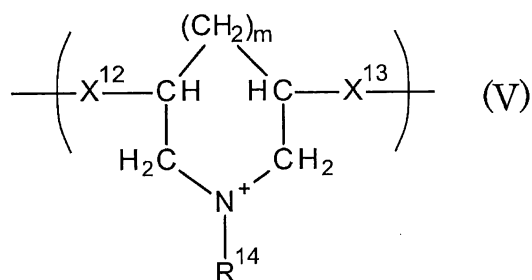
Từ các kết quả trên đây, rõ ràng là dung dịch nước chứa axit vô cơ, ion đồng (II), ion halogenua, ion sulfat, và polyme có nhóm amoni bậc bốn hoặc nhóm amino trong mạch bên có thể tạo ra tính không đều tế vi một cách đồng đều trên bề mặt của đồng cán cũng như đồng điện phân.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất vi khắc ăn mòn đồng dùng để tạo nhám bề mặt đồng, trong đó:

chất vi khắc ăn mòn này là dung dịch nước có tính axit chứa: axit vô cơ; nguồn ion đồng (II); nguồn ion halogenua; nguồn ion sulfat; và polyme, trong đó:

polyme này là polyme tan trong nước có trọng lượng phân tử trung bình khối lớn hơn hoặc bằng 1000, và được chọn từ nhóm chỉ bao gồm: polyme có nhóm amoni bậc bốn trong mạch bên, và polyme có đơn vị lặp lại được thể hiện bằng công thức (V) sau đây:



trong đó trong công thức (V), R^{14} là nguyên tử hydro hoặc nhóm hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch vòng tùy ý có nhóm thế; m là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 2; mỗi nhóm X^{12} và X^{13} độc lập là liên kết đơn hoặc nhóm liên kết hoá trị hai.

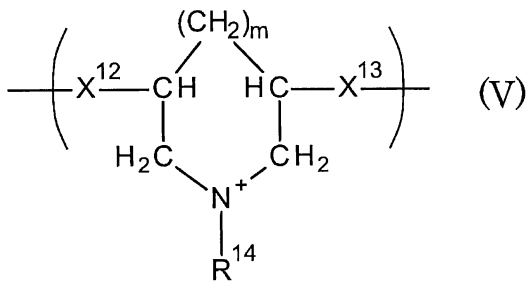
2. Chất vi khắc ăn mòn theo điểm 1, trong đó nồng độ mol của nguồn ion đồng (II) lớn hơn hoặc bằng 0,05 mol/l.
3. Chất vi khắc ăn mòn theo điểm 1 hoặc 2, trong đó nồng độ mol của nguồn ion halogenua nằm trong khoảng từ 0,01 đến 4 mol/l.
4. Chất vi khắc ăn mòn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó nồng độ mol của nguồn ion đồng (II) cao hơn nồng độ mol của nguồn ion halogenua 0,2 lần hoặc nhiều hơn.
5. Chất vi khắc ăn mòn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó nồng độ mol của nguồn ion sulfat lớn hơn hoặc bằng 0,02 mol/l.

6. Chất vi khắc ăn mòn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó axit vô cơ là ít nhất một axit được chọn từ nhóm chỉ bao gồm axit sulfuric và axit hydrohalic.
7. Chất vi khắc ăn mòn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó nồng độ polyme nằm trong khoảng từ 0,002 đến 1 g/l.
8. Phương pháp sản xuất bảng nổi dây có lớp đồng, trong đó phương pháp này bao gồm bước xử lý tạo nhám bằng cách cho chất vi khắc ăn mòn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7 tiếp xúc với bề mặt của lớp đồng để tạo nhám cho bề mặt này.
9. Phương pháp sản xuất bảng nổi dây theo điểm 8, trong đó bề mặt của lớp đồng được cho tiếp xúc với chất vi khắc ăn mòn là đồng cán.
10. Phương pháp sản xuất bảng nổi dây theo điểm 8 hoặc 9, trong đó:

chất lỏng bổ sung được cho thêm vào chất vi khắc ăn mòn trong bước xử lý tạo nhám,

chất lỏng bổ sung này là dung dịch nước có tính axit chứa axit vô cơ, nguồn ion halogenua, và polyme, và

polyme trong chất lỏng bổ sung là polyme tan trong nước có trọng lượng phân tử trung bình khối lớn hơn hoặc bằng 1000, và được chọn từ nhóm bao gồm: polyme có nhóm amoni bậc bốn trong mạch bên, và polyme có đơn vị lặp lại được thể hiện bằng công thức (V) sau đây:



trong đó trong công thức (V), R^{14} là nguyên tử hydro hoặc nhóm

hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch vòng tùy ý có nhóm thế; m là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 2; mỗi nhóm X^{12} và X^{13} độc lập là liên kết đơn hoặc nhóm liên kết hoá trị hai.

Fig.1A

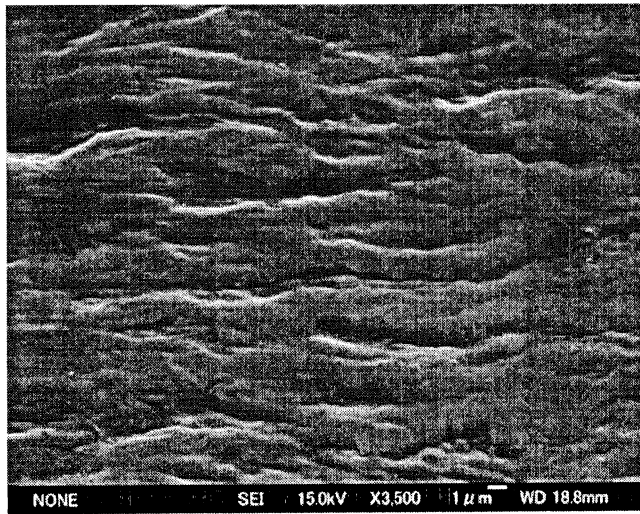


Fig.1B

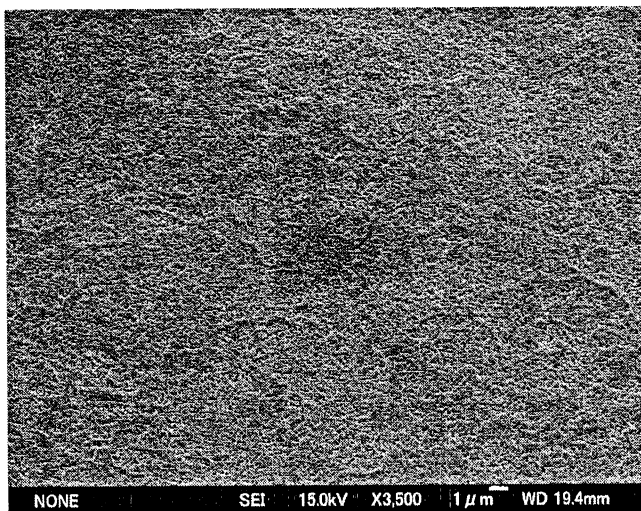


Fig.2A

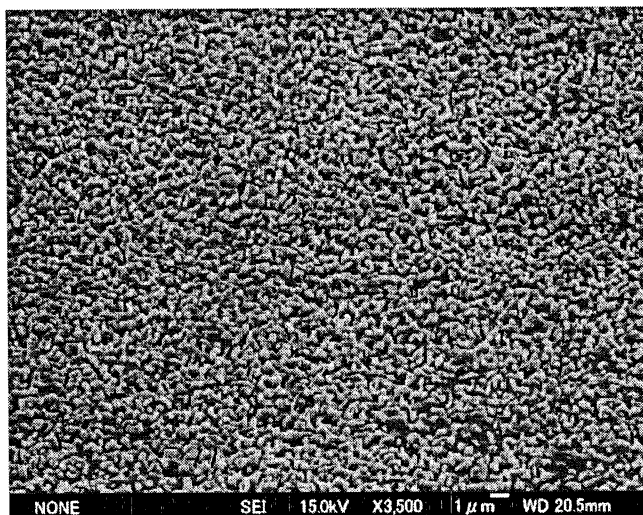


Fig.2B

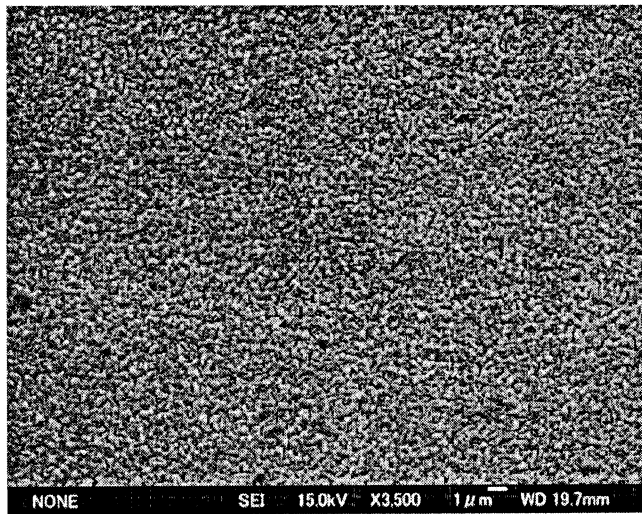


Fig.3A

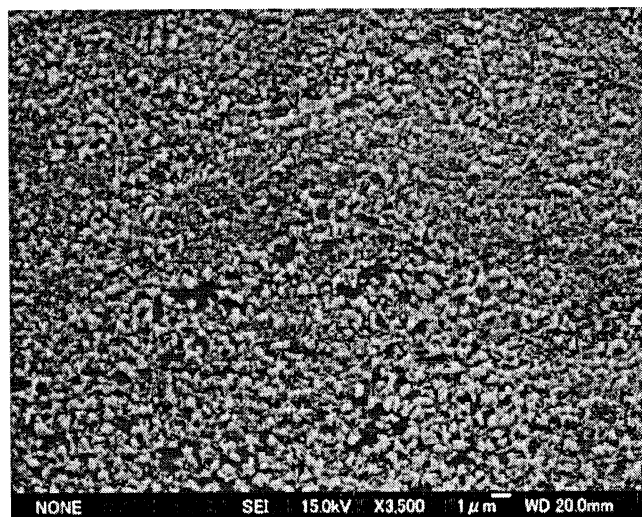


Fig.3B

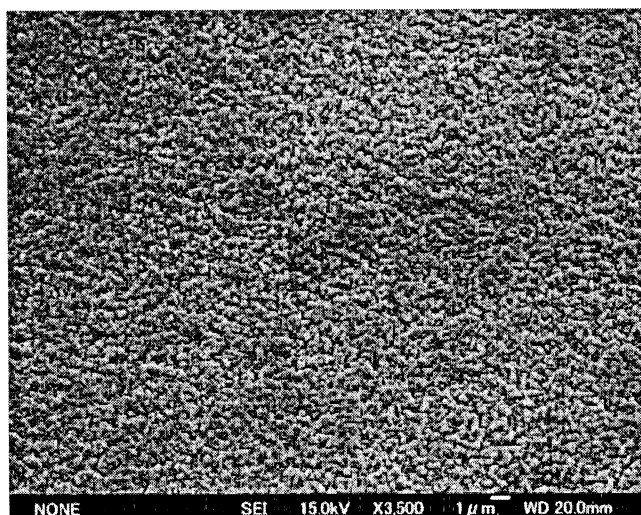


Fig.4

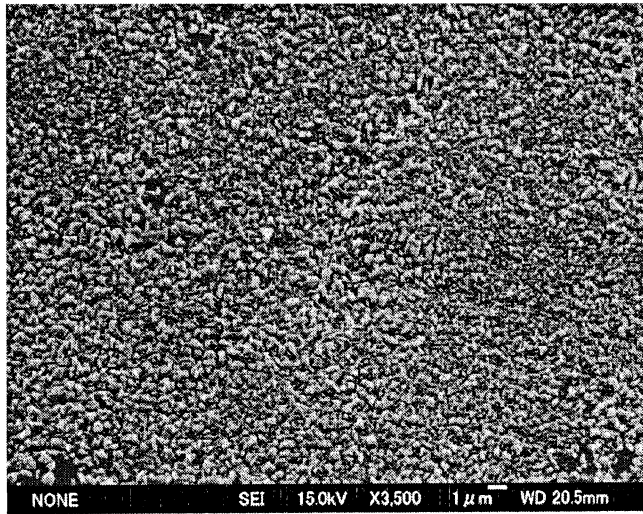


Fig.5

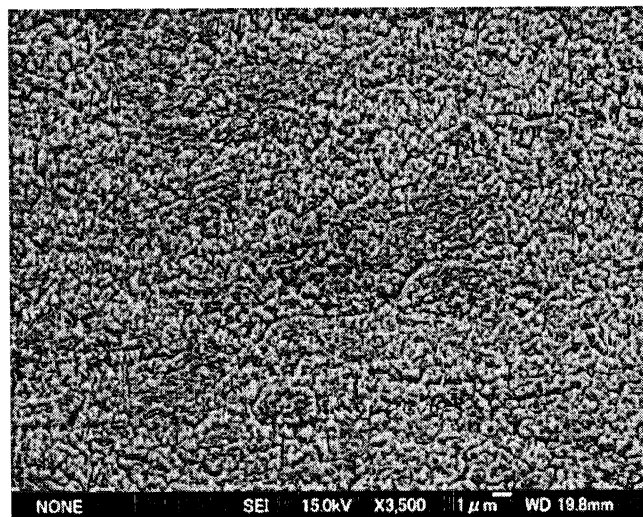


Fig.6

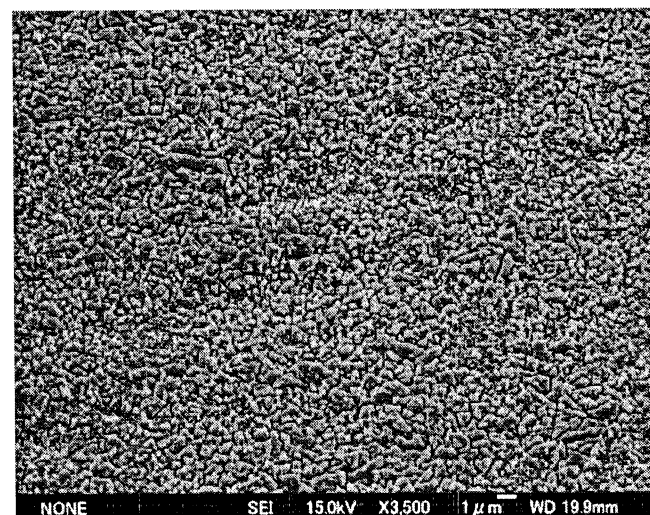


Fig.7

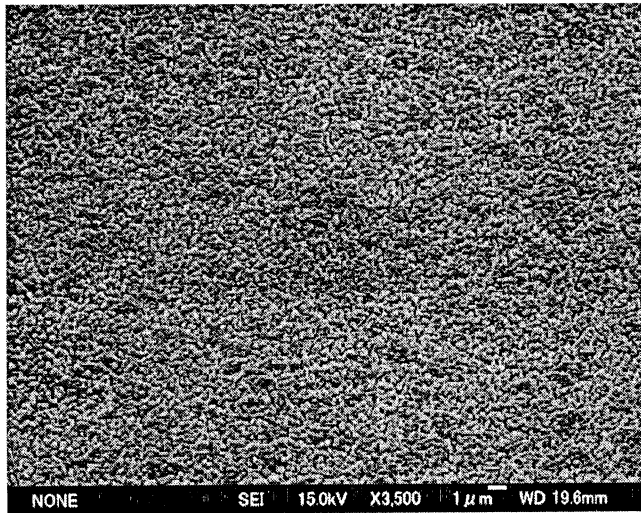


Fig.8

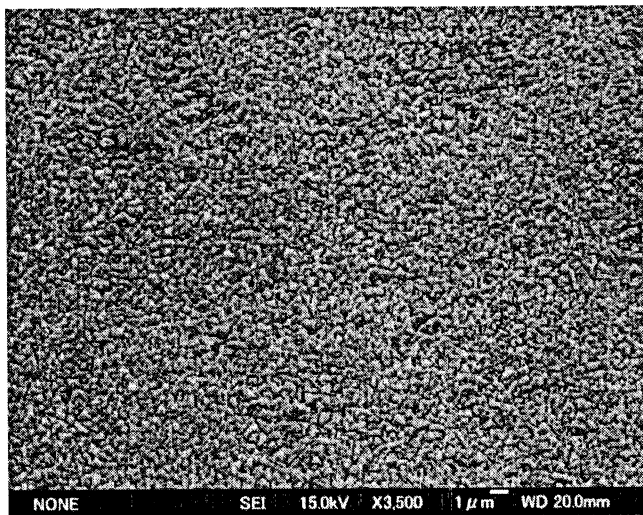


Fig.9

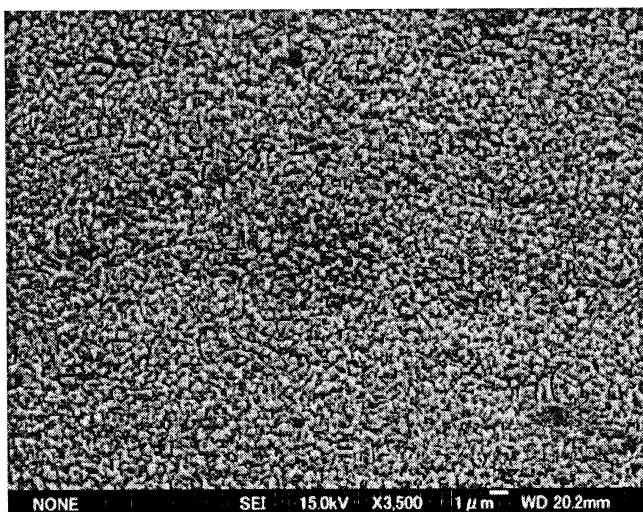


Fig.10

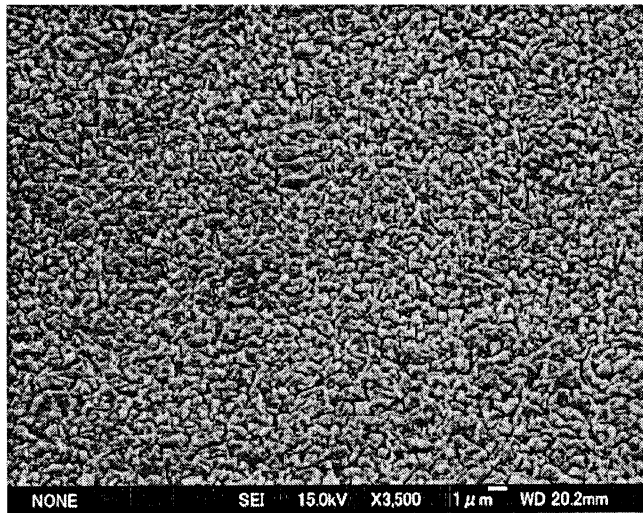


Fig.11

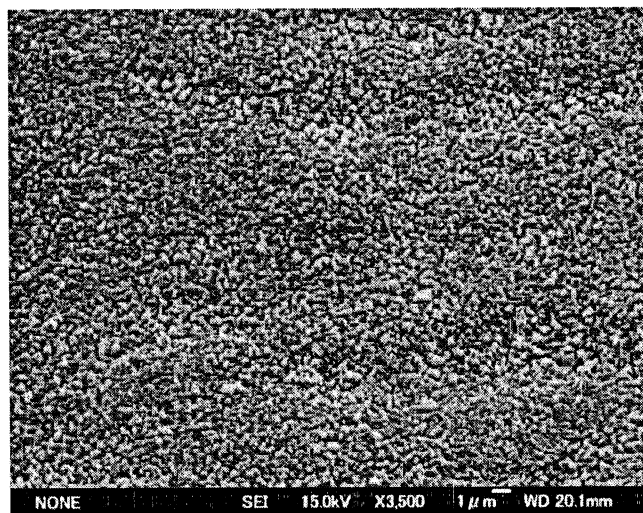


Fig.12A

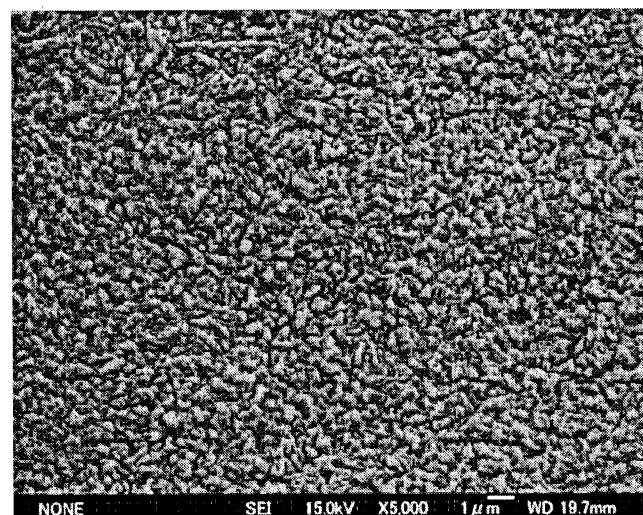


Fig.12B

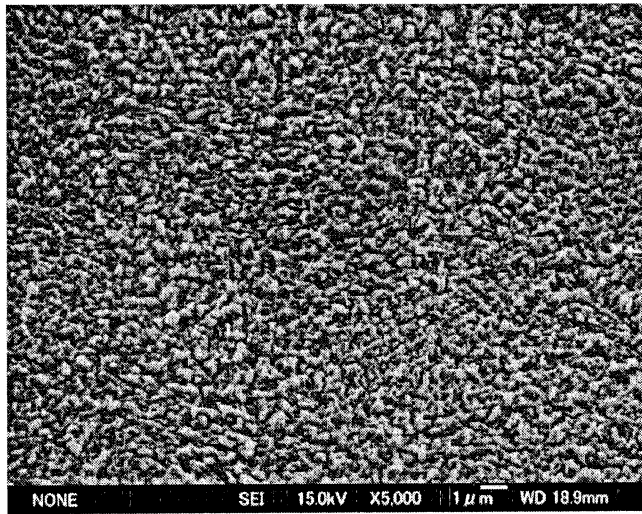


Fig.13A

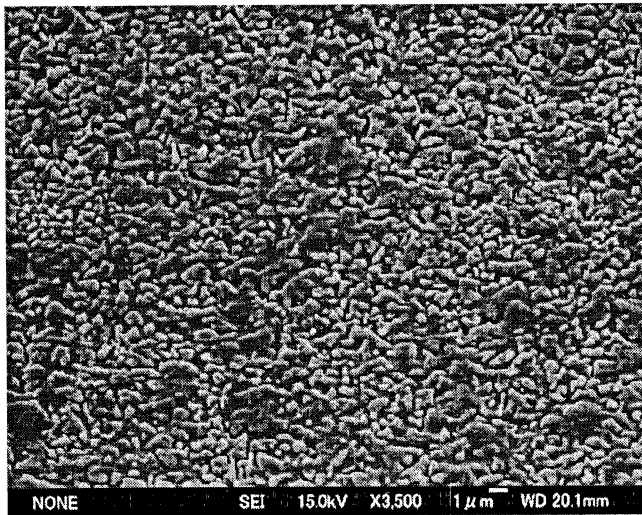


Fig.13B

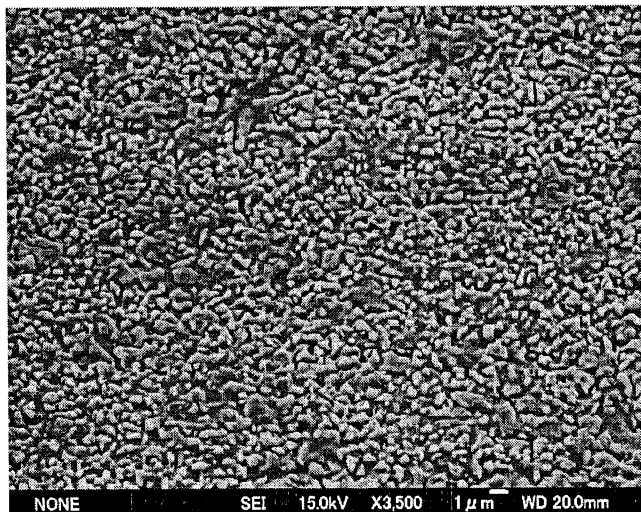


Fig.14A

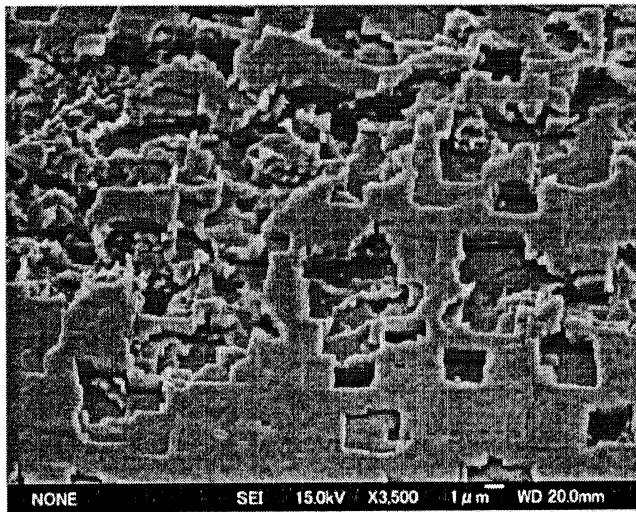


Fig.14B

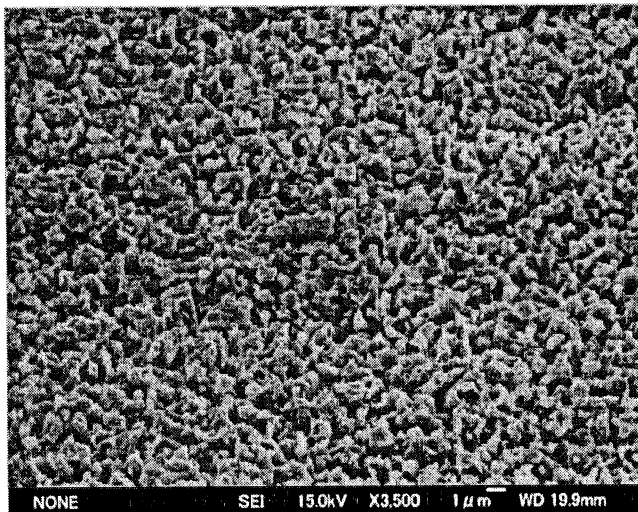


Fig.15A

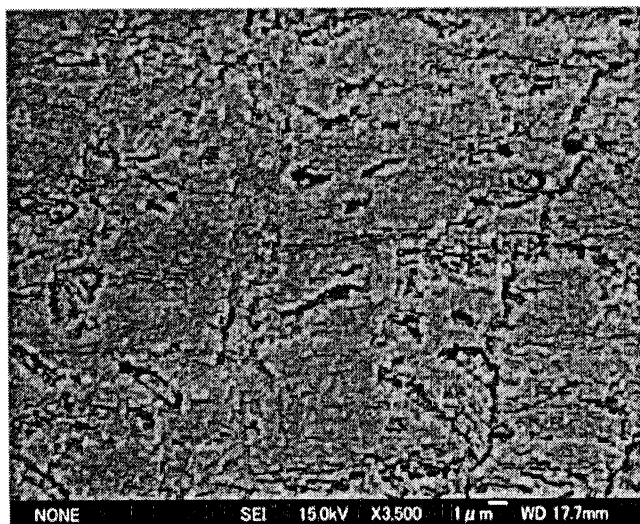


Fig.15B

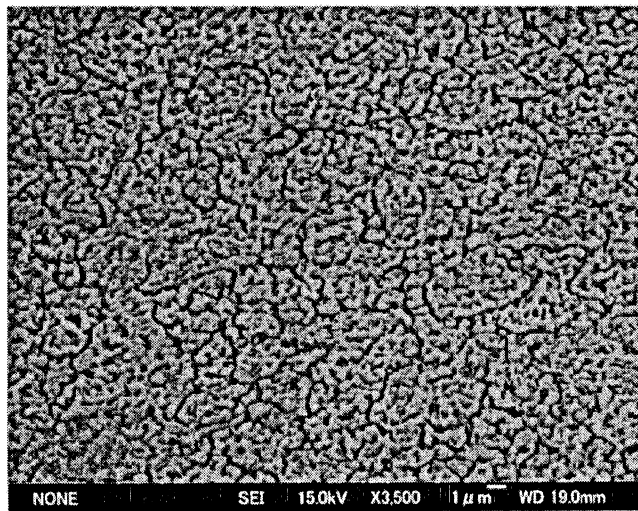


Fig.16

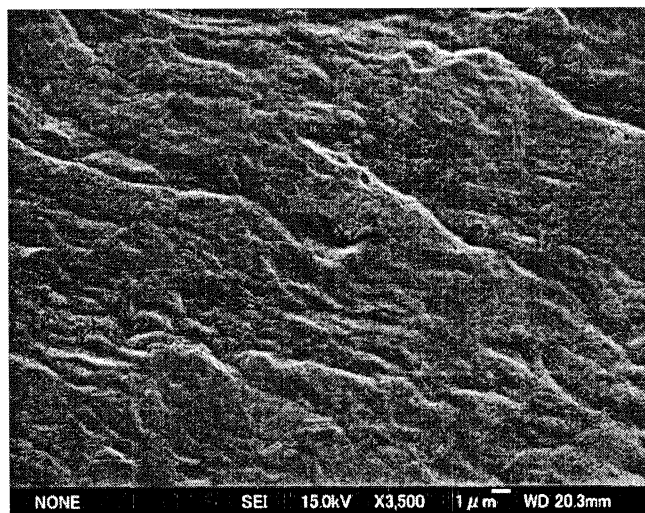


Fig.17

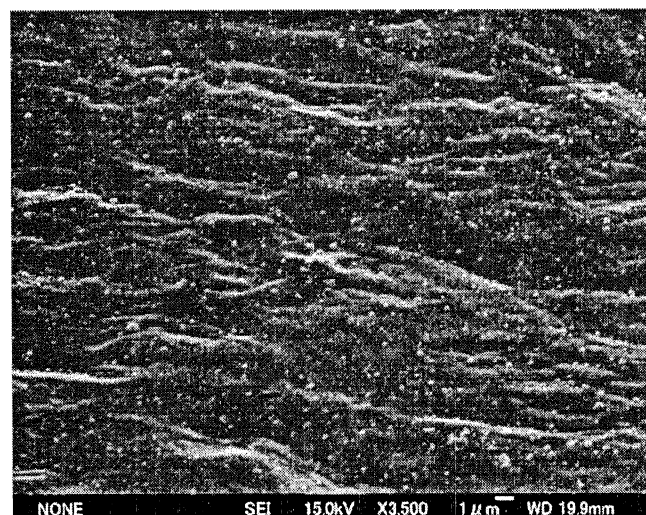


Fig.18

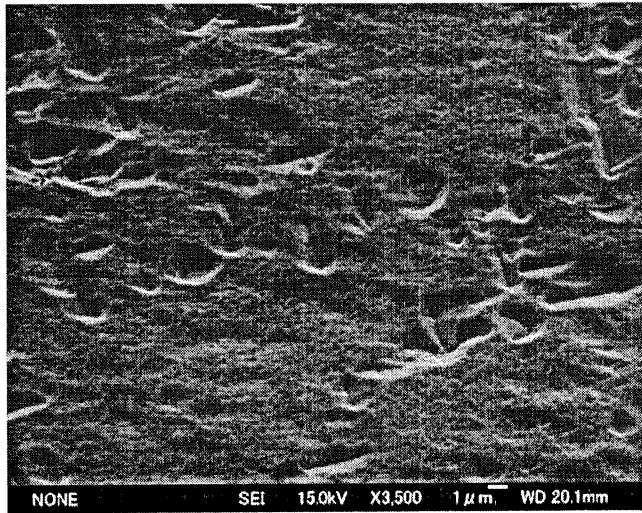


Fig.19A

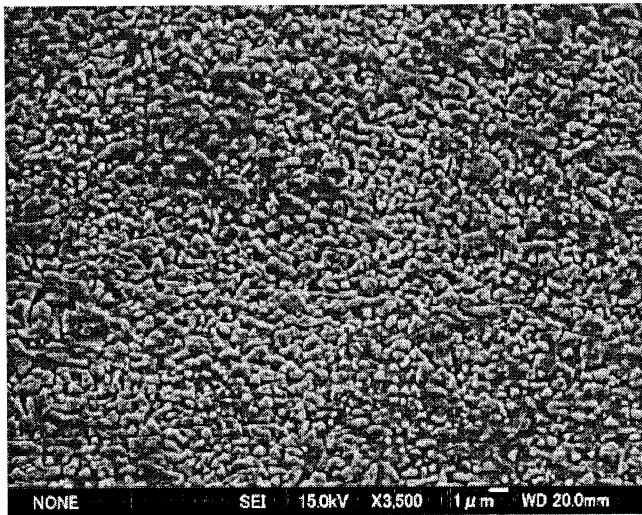


Fig.19B

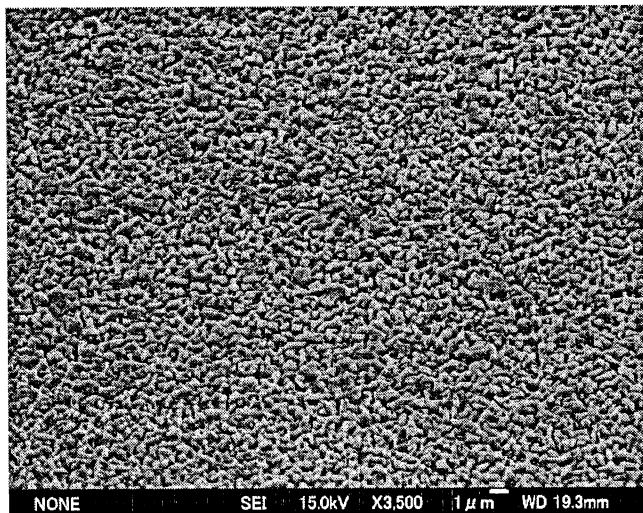


Fig.20A

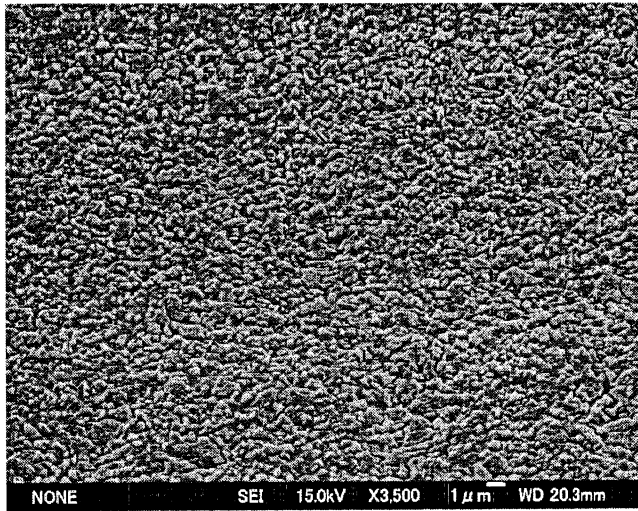


Fig.20B

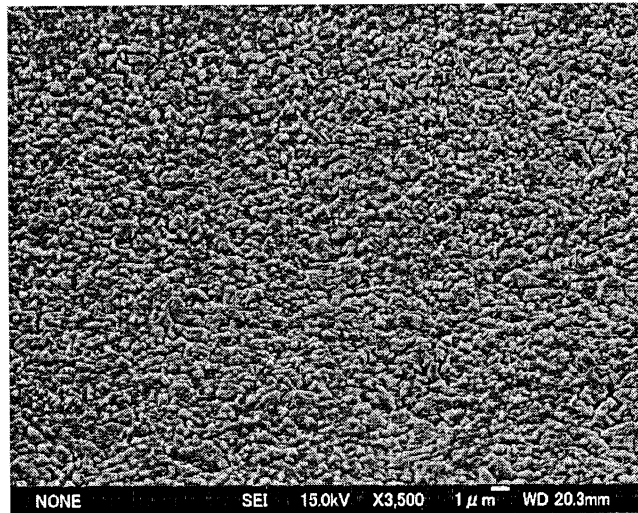


Fig.21A

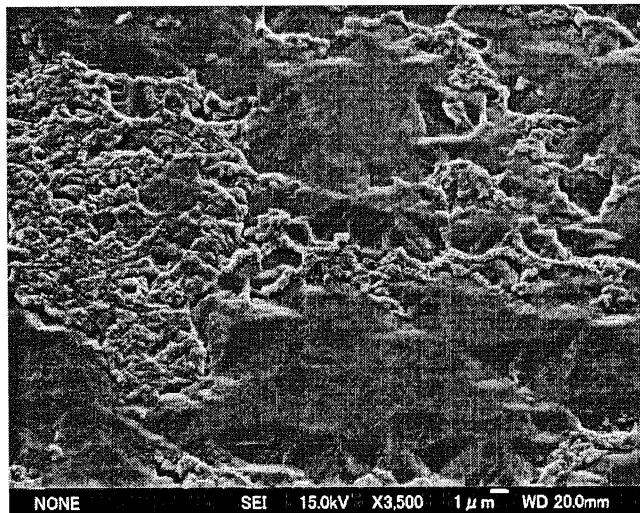


Fig.21B

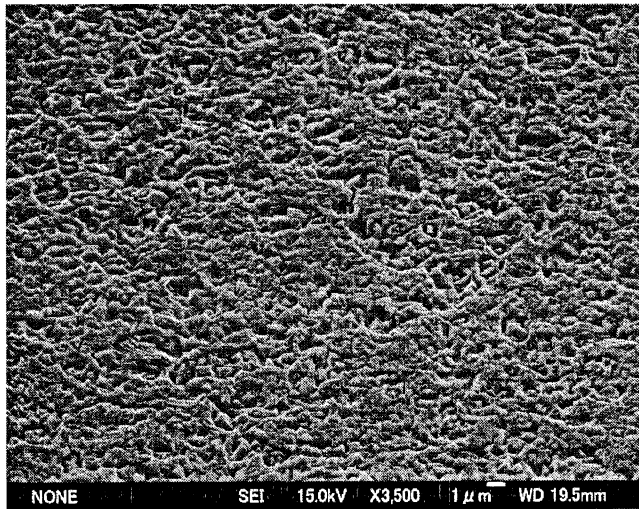


Fig.22A

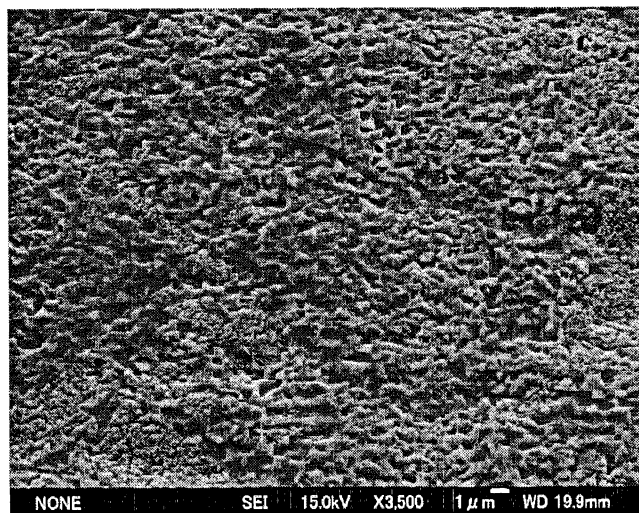


Fig.22B

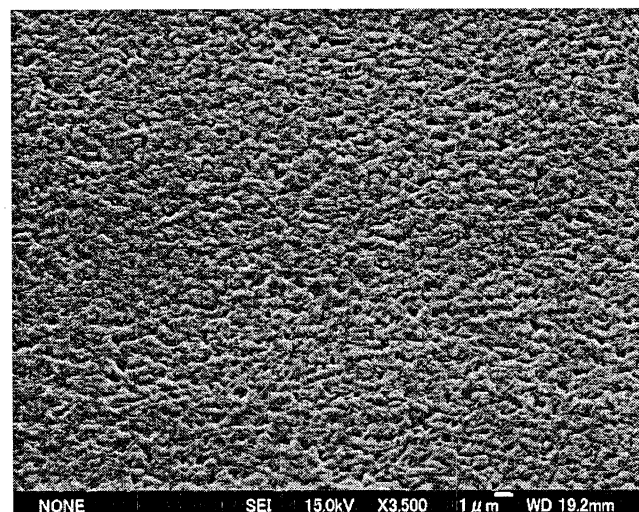


Fig.23A

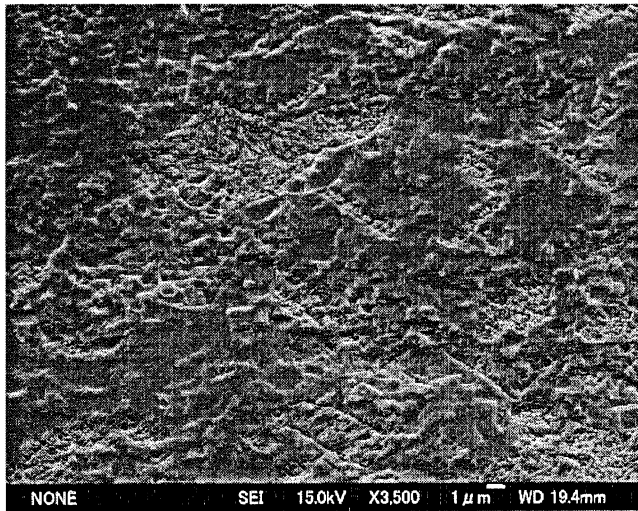


Fig.23B

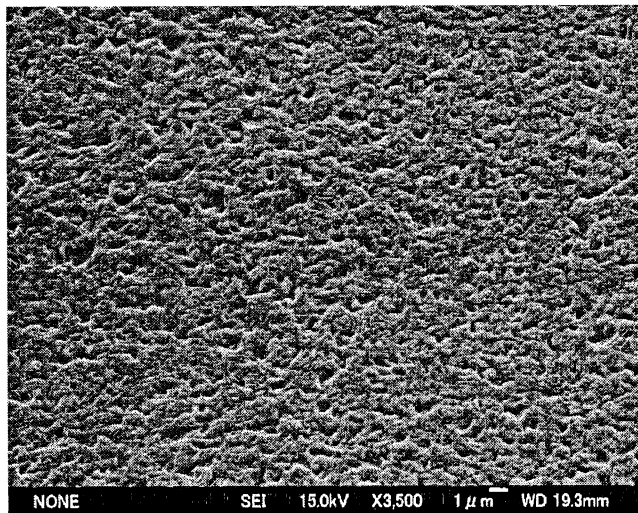


Fig.24A

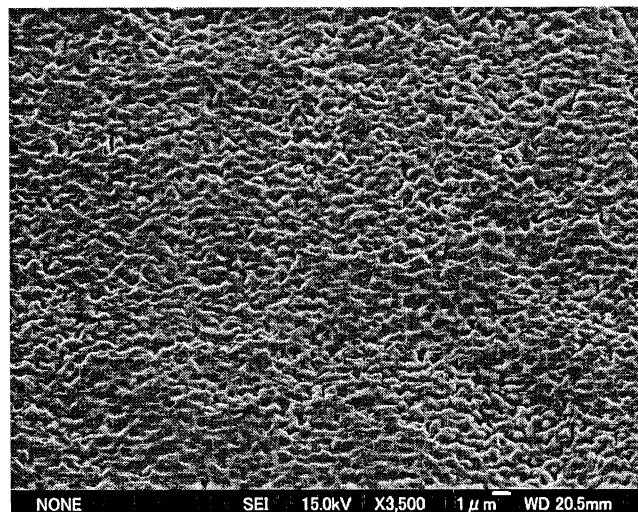


Fig.24B

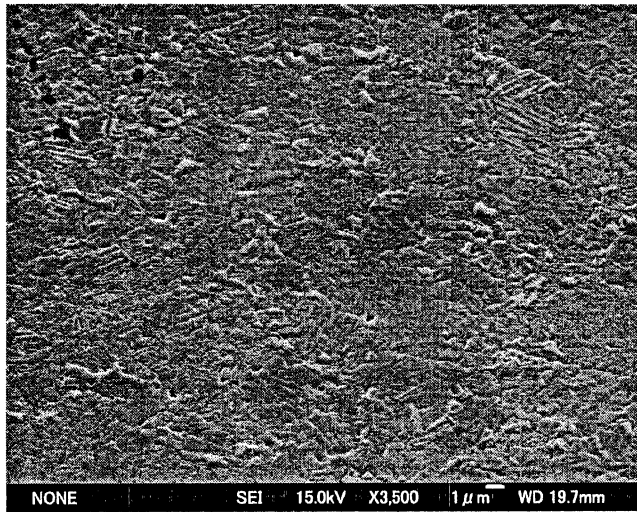


Fig.25A

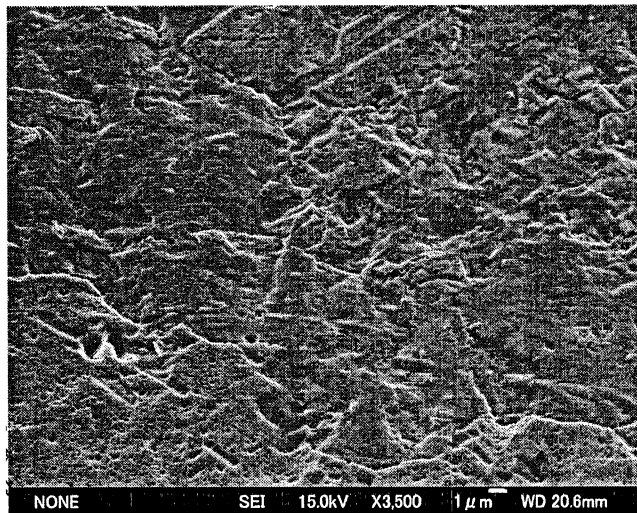


Fig.25B

