



- (12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
(51)¹⁹ C25D 3/32; C25D 7/00; C23C 18/16; (13) B
C23C 18/52



1-0039585

-
- (21) 1-2019-04070 (22) 20/12/2017
(86) PCT/EP2017/083726 20/12/2017 (87) WO2018/122058 05/07/2018
(30) 16207103.9 28/12/2016 EP
(45) 25/04/2024 433 (43) 25/10/2019 379A
(73) ATOTECH DEUTSCHLAND GmbH (DE)
Erasmusstraße 20, 10553 Berlin, Germany
(72) TUNA, Kadir (DE); KILIAN, Arnd (DE).
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)
-

(54) DUNG DỊCH MẠ THIẾC VÀ PHƯƠNG PHÁP LẮNG PHỦ THIẾC HOẶC HỢP KIM THIẾC

(57) Sáng chế đề cập đến dung dịch mạ thiếc chứa các ion thiếc; ít nhất một chất tạo phức được chọn từ nhóm bao gồm các ion pyrophosphat, các ion polyphosphat mạch thẳng và các ion polyphosphat mạch vòng và nitơ và lưu huỳnh chứa chất phụ gia làm ổn định và các ion titan (III) làm chất khử thích hợp để khử các ion thiếc thành thiếc kim loại. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp lắng phủ thiếc hoặc hợp kim thiếc trên bề mặt của nền. Dung dịch mạ thiếc này là đặc biệt thích hợp để sử dụng trong ngành công nghiệp điện tử và bán dẫn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến dung dịch mạ thiếc, cụ thể đến dung dịch mạ thiếc không dùng điện (tự xúc tác), và phương pháp lắng phủ thiếc hoặc hợp kim thiếc lên ít nhất một bề mặt của ít nhất một nền.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Lớp lắng phủ thiếc và hợp kim thiếc trên các bộ phận điện tử như bảng mạch in, nền IC và các lát bán dẫn được sử dụng, *không kể các sản phẩm khác*, dưới dạng sản phẩm hoàn thiện dễ hàn và dễ liên kết trong các bước sản xuất sau đó của các bộ phận điện tử.

Lớp lắng phủ thiếc và hợp kim thiếc thường được tạo ra trên các vùng tiếp xúc với kim loại như các đệm tiếp xúc và các kết cấu đệm. Vùng tiếp xúc thường được làm bằng đồng hoặc hợp kim đồng. Trong trường hợp các đệm tiếp xúc như vậy có thể được tiếp xúc điện để lắng phủ thiếc và các hợp kim thiếc, các lớp như vậy được lắng phủ bằng các phương pháp mạ điện thông thường. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, các vùng tiếp xúc riêng lẻ không thể được tiếp xúc điện. Trong trường hợp như vậy, phương pháp mạ không dùng điện cần được áp dụng. Phương pháp được lựa chọn trong ngành công nghiệp để mạ thiếc và các hợp kim thiếc không dùng điện được sử dụng để mạ nhúng. Nhược điểm chính của loại mạ nhúng này là độ dày hạn chế của lớp lắng phủ thiếc hoặc hợp kim thiếc. Việc mạ nhúng được dựa trên sự trao đổi giữa các ion thiếc và kim loại đồng diện tích tiếp xúc cần được mạ. Với việc mạ nhúng thiếc hoặc các hợp kim thiếc, tốc độ lắng phủ giảm mạnh khi tăng độ dày của lớp thiếc, do sự trao đổi của đồng với thiếc bị cản trở bởi lớp thiếc đang phát triển.

Thông thường, thiếc được lắng phủ với chất tạo phức là thioure trong dung dịch mạ nhúng như vậy. Tuy nhiên, thioure có một số nhược điểm. Đầu tiên, nó hòa tan các ion kim loại ra khỏi bề mặt cần được mạ, đặc biệt là đồng ra khỏi các bề mặt đồng (I) tạo ra bùn cặn không tan, và sau đó, gây ung thư. Cho đến nay, các nỗ lực thay thế nó đã không thành công. Ngoài ra, dung dịch mạ nhúng luôn bị giảm tốc độ mạ theo thời gian vì dung dịch mạ không còn tiếp cận được đến bề mặt mà cần được mạ và do vậy quá trình mạ cuối cùng bị chấm dứt. Do vậy, các khái niệm mới về việc lắng phủ thiếc

hoặc hợp kim thiếc là cần thiết để đáp ứng nhu cầu của ngành công nghiệp ngày nay. Chất tạo phức khác được sử dụng rộng rãi là xyanua cũng có vấn đề vì độc tính của nó và vì lý do về sinh thái.

Trong trường hợp muốn có lớp thiếc hoặc lớp hợp kim thiếc dày hơn và không dùng điện, cần có quy trình mạ không dùng điện loại tự xúc tác. Dung dịch mạ dùng để mạ thiếc hoặc hợp kim thiếc theo kiểu tự xúc tác chứa chất khử (hoá học).

US 2005/077186 A1 đề cập đến dung dịch mạ thiếc theo kiểu điện phân có tính axit bao gồm phức chất béo có nhóm sulfua và nhóm amino mà được liên kết với các nguyên tử cacbon khác. Ngoài ra, các hợp chất lưu huỳnh như vậy được sử dụng trong mạ đồng theo kiểu điện phân (DE 10 2013 226 297 B3 và EP 1 001 054 A2) và mạ thiếc theo kiểu điện phân đã được mô tả trong CN 1804142 A cũng như trong CN 103173807 A.

Dung dịch mạ thiếc tự xúc tác chứa hợp chất thiếc hòa tan trong nước, hợp chất titan hòa tan trong nước và chất tạo phức hữu cơ chứa phospho hóa trị ba được bộc lộ trong WO 2008/081637 A1.

WO 2009/157334 A1 đề cập đến dung dịch mạ thiếc không dùng điện chứa các chất tạo phức hữu cơ và sulfua hữu cơ. Tuy nhiên, tốc độ mạ của các dung dịch mạ này bị giảm nhanh chóng theo thời gian và dẫn đến tổng tốc độ mạ thấp (xem các ví dụ so sánh). Đây là một nhược điểm lớn của nhiều dung dịch mạ thiếc, cụ thể là dung dịch mạ thiếc không dùng điện, đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

GB 1,436,645 bộc lộ dung dịch mạ thiếc bằng cách nhúng chứa axit vô cơ và thành phần lưu huỳnh như thioure hoặc polysulfua kim loại.

Thông thường, dung dịch mạ thiếc có đặc tính mạ mà bắt đầu bằng tốc độ mạ rất cao, nhưng tốc độ này sau đó giảm đáng kể theo thời gian sử dụng. Trong một số trường hợp, tốc độ mạ đối với một pic sắc nét trong vài phút đầu tiên để sau đó giảm nhanh hơn. Đặc tính như vậy là rất không mong muốn vì nó làm cho rất khó có thể kiểm soát được kết quả mạ như độ đồng nhất và độ dày của lớp thiếc lắng phủ.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là nhằm khắc phục các nhược điểm của các giải pháp kỹ thuật đã biết. Mục đích khác của sáng chế là đề xuất dung dịch mạ thiếc có tốc

độ mạ được cải thiện so với dung dịch mạ thiếc không dùng điện đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Mục đích tiếp theo của sáng chế là đề xuất dung dịch mạ thiếc (đủ) ổn định để không bị mạ dính (ví dụ, trong thời gian ít nhất là 1 giờ sau khi bỏ sung hoặc trong quá trình sử dụng).

Các mục đích nêu trên đạt được bằng dung dịch mạ thiếc theo sáng chế chứa:

- (a) các ion thiếc;
- (b) ít nhất một chất tạo phức được chọn từ nhóm bao gồm các ion pyrophosphat, các ion polyphosphat mạch thẳng và các ion polyphosphat mạch vòng;
- (c) ít nhất một chất phụ gia làm ổn định (độc lập) được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất thiol hữu cơ chứa nitơ và các hợp chất disulfua hữu cơ chứa nitơ; và
- (d) các ion titan (III) làm chất khử thích hợp để khử các ion thiếc thành thiếc kim loại.

Các mục đích nêu trên còn được giải quyết bằng cách sử dụng dung dịch mạ thiếc theo sáng chế để lắng phủ thiếc hoặc hợp kim thiếc lên ít nhất một bề mặt của nền và phương pháp lắng phủ thiếc hoặc hợp kim thiếc lên ít nhất một bề mặt của ít nhất một nền bao gồm các bước sau

- (i) chuẩn bị nền này; và
- (ii) cho ít nhất một bề mặt của nền này tiếp xúc với dung dịch mạ thiếc theo sáng chế theo sáng chế sao cho thiếc hoặc hợp kim thiếc được lắng phủ trên ít nhất một bề mặt của nền này.

Có lợi nếu dung dịch mạ thiếc theo sáng chế cho thấy tốc độ mạ không bị giảm hoặc bị giảm nhỏ nhất theo thời gian, cụ thể trong 15 hoặc 30 phút đầu tiên sử dụng. Hơn nữa, dung dịch mạ thiếc theo sáng chế cho phép tạo ra lớp thiếc hoặc hợp kim thiếc lắng phủ đồng nhất. Độ dày của lớp thiếc hoặc của lớp hợp kim thiếc lắng phủ là không phụ thuộc hoặc rất ít phụ thuộc vào việc nếu hai hoặc nhiều bề mặt có vùng kích thước khác nhau được mạ đồng thời. Khi sử dụng dung dịch mạ thông thường để lắng phủ thiếc một cách đồng thời lên các nền có các vùng kích thước khác nhau, việc mạ này thường dẫn đến việc các bề mặt được phủ không đồng nhất (đặc biệt là về độ dày lớp phủ thiếc hoặc hợp kim thiếc). Sáng chế này đã khắc phục được nhược điểm của

các dung dịch mạ thiếc thông thường mà thường là diện tích bề mặt lớn hơn dẫn đến việc lớp lắng phủ mỏng hơn so với diện tích bề mặt nhỏ hơn.

Ưu điểm tiếp theo của sáng chế là có thể tạo ra dung dịch mạ thiếc có tốc độ mạ lớn hơn đáng kể (xem các ví dụ theo sáng chế 1 và 2 so với các ví dụ so sánh 1 và 2).

Ưu điểm khác của sáng chế là tạo ra được dung dịch mạ thiếc có tốc độ mạ ban đầu đủ cao (ví dụ sau thời gian 5 phút) và tốc độ mạ đủ cao trong khi sử dụng (ví dụ sau thời gian 15 phút hoặc 30 phút).

Một ưu điểm khác của sáng chế là có thể tạo ra lớp lắng phủ thiếc sáng bóng, mà không cần đến chất làm bóng hữu cơ hoặc chất hoạt động bề mặt. Lớp lắng phủ thiếc này còn không có các khuyết tật có thể phát hiện được bằng mắt như các vết cháy hoặc các vết phồng.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong bản mô tả này, trừ khi có quy định khác, tỷ lệ phần trăm là tỷ lệ phần trăm khối lượng (% khối lượng). Hiệu suất được tính theo tỷ lệ phần trăm của hiệu suất theo lý thuyết. Trong bản mô tả này, trừ khi có quy định khác, các nồng độ được tính theo nồng độ thể tích hoặc nồng độ khối lượng của tất cả các dung dịch. Trong bản mô tả này, các thuật ngữ “lắng phủ” và “mạ” được sử dụng thay cho nhau.

Thuật ngữ “nhóm alkyl” theo sáng chế bao gồm các nhóm alkyl mạch nhánh hoặc không phải mạch nhánh có các phần tử cấu trúc vòng và/hoặc không vòng, trong đó các phần tử cấu trúc vòng của các nhóm alkyl cần ít nhất là ba nguyên tử cacbon. Trong bản mô tả này và trong Yêu cầu bảo hộ, nhóm C1-CX-alkyl dùng để chỉ các nhóm alkyl có 1 đến X nguyên tử cacbon (X là số nguyên). Nhóm C1-C8-alkyl ví dụ bao gồm, không kể các nhóm khác, metyl, etyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, iso-pentyl, sec-pentyl, tert-pentyl, neo-pentyl, hexyl, heptyl và octyl. Theo lý thuyết, các nhóm alkyl được thể có thể thu được bằng cách thể ít nhất một hydro bằng nhóm chức. Trừ khi có quy định cụ thể, tốt hơn là nhóm alkyl được chọn từ nhóm C1-C8 alkyl được thể hoặc không được thể, tốt hơn nữa là từ các nhóm C1-C4 alkyl được thể hoặc không được thể vì độ hòa tan trong nước được cải thiện của chúng.

Thuật ngữ “nhóm aryl” theo sáng chế được dùng để chỉ gốc hydrocarbon thơm mạch vòng, ví dụ gốc phenyl hoặc naphthyl, trong đó nguyên tử cacbon trên vòng riêng

lẽ có thể được thế bằng N, O và/hoặc S, ví dụ benzothiazolyl. Hơn nữa, các nhóm aryl tùy ý được thế bằng cách thế nguyên tử hydro trong mỗi trường hợp bằng nhóm chức. Thuật ngữ nhóm C5-CX-aryl dùng để chỉ nhóm aryl có 5 đến X nguyên tử cacbon (tùy ý được thế bằng N, O và/hoặc S) trong nhóm thơm mạch vòng.

Thuật ngữ “nhóm alkanoyl” theo sáng chế được dùng để chỉ gốc hydrocacbon chứa ít nhất một nhóm alkyl và nhóm carbonyl (-C(O)-). Thông thường, nhóm alkanoyl được liên kết bởi nhóm carbonyl này. ví dụ về nhóm alkanoyl là nhóm axetyl (-C(O)-CH₃). Tương tự, “nhóm aroyl” được tạo bởi nhóm aryl và nhóm carbonyl. ví dụ về nhóm aroyl là nhóm benzoyl (-C(O)-Ph).

Trừ khi có quy định cụ thể, các nhóm nêu trên được thế hoặc không được thế. Tốt hơn là, các phần tử thế là các nhóm chức được chọn từ nhóm bao gồm hydroxyl, amino và cacboxyl để cải thiện độ hòa tan trong nước của các chất phụ gia xử lý. Trừ khi có quy định cụ thể, nếu nhiều hơn một gốc cần được chọn từ một số nhóm, mỗi gốc được chọn độc lập với nhau dưới đây. Dấu hoa thị trong các công thức hoá học nhằm làm nổi bật các vị trí liên kết, tức là liên kết hoá học kết thúc bằng dấu hoa thị có nghĩa được liên kết với một thực thể khác (được đại diện bằng dấu hoa thị).

Có lợi nếu dung dịch mạ thiếc theo sáng chế có sự suy giảm tốc độ mạ theo thời gian mà được giảm đến mức tối thiểu so với dung dịch mạ thiếc thông thường đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Lý tưởng là, dung dịch mạ thiếc theo sáng chế cho phép tốc độ mạ không đổi, ít nhất là trong một khoảng thời gian nhất định.

Dung dịch mạ thiếc có sự suy giảm về tốc độ mạ theo thời gian được giảm đến mức tối thiểu, và lý tưởng là dung dịch mạ thiếc có tốc độ mạ không đổi, cho phép kiểm soát quy trình tốt hơn vì thiếc độ dày lắng phủ của lớp thiếc có thể được kiểm soát một cách dễ dàng. Điều này giúp loại bỏ sự cần thiết phải tối ưu hoá chần ngắt nếu muốn việc lắng phủ có được độ dày lắng phủ nhất định của lớp thiếc. Hơn nữa, lớp lắng phủ thiếc được tạo ra với tốc độ mạ không đổi là đồng nhất hơn nhiều (Đặc biệt về độ dày của lớp lắng phủ thiếc hoặc hợp kim thiếc) so với lớp lắng phủ thu được từ dung dịch mạ có tốc độ mạ thay đổi. Do vậy, rất mong muốn tạo ra được dung dịch mạ thiếc có tốc độ mạ không đổi.

Dung dịch mạ thiếc theo sáng chế chứa các ion thiếc. Các nguồn ion thiếc thông thường là các muối thiếc hòa tan trong nước hoặc các phức chất thiếc hòa tan trong

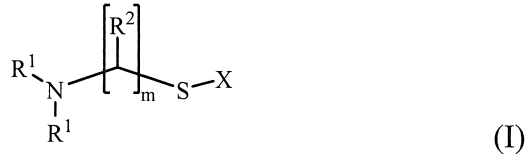
nước. Tốt hơn là, các ion thiếc là các ion thiếc (II) tạo điều kiện thuận lợi cho việc khử về trạng thái kim loại của chúng (so với các ion thiếc (IV)). Tốt hơn nữa, nếu ít nhất một nguồn ion thiếc được chọn từ nhóm bao gồm sulfonat hữu cơ của thiếc ở trạng thái oxy hoá +II như thiếc (II) metan sulfonat; thiếc (II) sulfat; thiếc (II) halogenua như thiếc (II) clorua, thiếc (II) bromua; thiếc (II) pyrophosphat; thiếc (II) polyphosphat mạch thẳng; thiếc (II) polyphosphat mạch vòng và hỗn hợp của chúng. Thậm chí còn tốt hơn nữa là ít nhất một nguồn trong số các ion thiếc được chọn từ nhóm bao gồm thiếc (II) pyrophosphat, thiếc (II) polyphosphat mạch thẳng, thiếc (II) polyphosphat mạch vòng và hỗn hợp của chúng để tránh các anion tiếp theo không mong muốn trong khi mạ thiếc hoặc hợp kim thiếc. Theo cách khác và tốt hơn là, các ion thiếc này có thể được điều chế bằng cách hòa tan thiếc kim loại ở điện cực anot.

Tốt hơn là, tổng nồng độ của các ion thiếc trong dung dịch mạ thiếc theo sáng chế nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,2 mol/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,04 đến 0,09 mol/L và thậm chí còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,07 mol/L. Các nồng độ nằm ngoài các khoảng trên có thể được áp dụng tùy thuộc vào các trường hợp. Tuy nhiên, nếu các nồng độ nhỏ hơn khoảng nêu trên, thì có thể cần thời gian mạ lâu hơn và các nồng độ lớn hơn khoảng nêu trên, thì trong một số trường hợp, có thể dẫn đến việc mạ dính.

Dung dịch mạ thiếc theo sáng chế còn chứa ít nhất một chất phụ gia làm ổn định được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất thiol hữu cơ chứa nitơ và các hợp chất disulfua hữu cơ chứa nitơ. Ít nhất một chất phụ gia làm ổn định chứa ít nhất một nguyên tử nitơ nguyên và ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh tạo ra gốc thiol hoặc gốc disulfua. Nguyên tử lưu huỳnh tạo ra gốc thiol hoặc nguyên tử lưu huỳnh tạo ra gốc disulfua được liên kết với nguyên tử cacbon của nhóm hydrocacbon (ví dụ nhóm alkyl, nhóm alkanediyl, nhóm aryl hoặc nhóm arendiyl) mà cũng liên kết với ít nhất một nguyên tử nitơ.

Tốt hơn là, ít nhất một chất phụ gia làm ổn định được chọn từ nhóm bao gồm:

- các hợp chất có công thức (I)

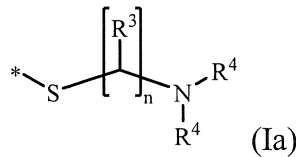


trong đó

m là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3;

mỗi R^1 độc lập được chọn từ hydro, nhóm alkyl, nhóm aryl, nhóm alkanoyl và nhóm aroyl;

mỗi R^2 độc lập được chọn từ hydro, nhóm alkyl, nhóm aryl và nhóm cacboxyl ($-\text{CO}_2\text{H}$);



X được chọn từ hydro và

với mỗi R^3 độc lập được chọn từ hydro, nhóm alkyl, nhóm aryl và nhóm cacboxyl;

mỗi R^4 độc lập được chọn từ hydro, nhóm alkyl, nhóm aryl, nhóm alkanoyl và nhóm aroyl; và n là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3;

- các hợp chất có công thức (II)



trong đó

mỗi A độc lập được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử cacbon, nguyên tử nitơ nguyên và nguyên tử lưu huỳnh;

b là số nguyên nằm trong khoảng từ 3 đến 4;

nguyên tử cacbon (được mô tả trong công thức (II); nguyên tử cacbon này được liên kết với nhóm thiol và nằm giữa nguyên tử nitơ nguyên và A), tất cả A và N trong công thức (II) tạo ra vòng được thế hoặc không được thế;

trong đó vòng nêu trên (vòng được tạo ra bởi nguyên tử cacbon, tất cả A và N được mô tả trong công thức (II)) còn được tạo vòng với một vòng tiếp theo, mà được thế hoặc không được thế, bão hoà hoặc không bão hoà, hoặc vòng nêu trên (vòng được tạo ra bởi nguyên tử cacbon, tất cả A và N được mô tả trong công thức (II)) không được tạo vòng với các vòng tiếp theo bất kỳ;

và trong đó vòng nêu trên (vòng được tạo ra bởi nguyên tử cacbon, tất cả A và N được mô tả trong công thức (II)) là bão hoà hoặc không bão hoà.

Các hợp chất có công thức (I) và (II) đều là các hợp chất thiol hữu cơ chứa nito hoặc các hợp chất disulfua hữu cơ chứa nito đều có kiểu cấu trúc chung là có ít nhất một nguyên tử nito nguyên và ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh được liên kết bởi một nhóm hydrocacbon.

Tốt hơn là, mỗi R^1 trong các hợp chất có công thức (I) độc lập được chọn từ hydro và nhóm alkanoyl. Tốt hơn là, mỗi R^2 trong các hợp chất có công thức (I) độc lập được chọn từ hydro và nhóm cacboxyl. Tốt hơn là, R^3 trong công thức (Ia) trong các hợp chất có công thức (I) độc lập được chọn từ hydro và nhóm cacboxyl. Tốt hơn là, mỗi R^4 trong công thức (Ia) trong các hợp chất có công thức (I) độc lập được chọn từ hydro và nhóm alkanoyl. Tốt hơn là, n trong các hợp chất có công thức (I) là 2. Tốt hơn là, m trong các hợp chất có công thức (I) là 2. Tốt hơn là, trong trường hợp khi X được chọn có công thức (Ia) tạo ra hợp chất disulfua hữu cơ chứa nito có công thức (I), thì R^1 và R^2 trong công thức (I) và R^3 và R^4 trong công thức (Ia) được chọn là giống nhau để dễ tổng hợp.

Tốt hơn nữa, nếu R^3 độc lập được chọn từ hydro và nhóm cacboxyl, mỗi R^4 độc lập được chọn từ hydro và nhóm alkanoyl; và n là 2. Thậm chí còn tốt hơn nữa là các hợp chất có công thức (I) được chọn từ nhóm bao gồm xysteamin, xystamin, xystin, xystein và hỗn hợp của chúng. Các hợp chất có công thức (I) dường như cho phép có được tốc độ mạ đặc biệt cao.

Trong các hợp chất có công thức (II), nguyên tử lưu huỳnh (mà được mô tả như trong công thức (II)) được liên kết qua nguyên tử cacbon mà cũng mang nguyên tử nito nguyên (mà được mô tả như trong công thức (II)). Các hợp chất có công thức (II) có ít nhất một nguyên tử lưu huỳnh trên ngoài vòng.

Đối với vòng được thể hoặc không được thể được tạo ra bởi nguyên tử cacbon, tất cả A và N trong công thức (II) là vòng có năm hoặc sáu cạnh. Đối với vòng được thể hoặc không được thể được tạo ra bởi nguyên tử cacbon, tốt hơn là tất cả A và N trong công thức (II) là không bão hoà, tốt hơn nữa là thom để cải thiện tốc độ mạ không đổi.

Đối với vòng được tạo ra bởi nguyên tử cacbon, tất cả A và N trong công thức (II) có thể tạo vòng với một vòng tiếp theo, mà được thể hoặc không được thể. Vòng

tiếp theo này là bão hoà hoặc không bão hoà, tốt hơn là không bão hoà, tốt hơn nữa là thơm, thậm chí còn tốt hơn nữa là dẫn xuất benzen tương ứng (do vậy tạo ra vòng benzen được tạo ra bởi nguyên tử cacbon, tất cả A và N trong công thức (II) như benzothiazol). Cụ thể, vòng được thể hoặc không được thể được tạo ra bởi nguyên tử cacbon, tất cả A và N trong công thức (II) là vòng năm hoặc sáu cạnh hoặc dẫn xuất vòng benzen của chúng.

Tốt hơn là, A ở cạnh nguyên tử cacbon mang nhóm thiol ngoài vòng và nguyên tử nitơ nguyên được mô tả trong công thức (II) được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử cacbon và các nguyên tử lưu huỳnh. Trong một số trường hợp, điều này sẽ cải thiện tốc độ mạ không đổi. Tốt hơn nữa, nếu A ở cạnh nguyên tử cacbon mang nhóm thiol ngoài vòng và nguyên tử nitơ nguyên được mô tả trong công thức (II) được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử cacbon và các nguyên tử lưu huỳnh và tất cả các A khác đều được chọn là nguyên tử cacbon. Theo một phương án của sáng chế, tất cả hoặc hầu như A được chọn là nguyên tử cacbon.

Tốt hơn nữa, nếu vòng được thể hoặc không được thể được tạo ra bởi nguyên tử cacbon, tất cả A và N trong công thức (II) được chọn từ nhóm bao gồm pyrol, imidazol, triazol, tetrazol, pyridin, pyridazin, pyrimidin, pyrazin, triazin, thiazolin, thiazol, thiazin, thiadiazol và các dẫn xuất được tạo vòng benzen của chúng như benzothiazol, benzimidazol, indol và các hợp chất tương tự.

Thậm chí còn tốt hơn nữa là các hợp chất có công thức (II) được chọn từ nhóm bao gồm 2-mercaptopyridin, 2-mercaptobenzothiazol, 2-mercapto-2-thiazolin và hỗn hợp của chúng. Các hợp chất có công thức (II) dường như cho phép tốc độ mạ hầu như không đổi.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, ít nhất một chất làm ổn định được chọn từ nhóm bao gồm xysteamin, xystamin, xystin, xystein, 2-mercaptopyridin, 2-mercaptobenzothiazol, 2-mercapto-2-thiazolin và hỗn hợp của chúng.

Các hợp chất nêu trên có thể được sử dụng làm chất phụ gia làm ổn định duy nhất hoặc dưới dạng hỗn hợp của hai hoặc nhiều hợp chất này mà độc lập được chọn như nêu trên. Theo một phương án của sáng chế, ít nhất một chất phụ gia làm ổn định là hợp chất có công thức (I). Theo phương án khác của sáng chế, ít nhất một chất phụ gia làm ổn định là ít nhất một hợp chất có công thức (II). Theo phương án tiếp theo khác

của sáng chế, ít nhất một chất phụ gia làm ổn định là ít nhất một hợp chất có công thức (I) và ít nhất một hợp chất có công thức (II).

Tổng nồng độ của tất cả các chất phụ gia làm ổn định trong dung dịch mạ thiếc theo sáng chế tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 100mmol/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 20mmol/L, thậm chí còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 10mmol/L và thậm chí còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 6 đến 8mmol/L. Các nồng độ nằm ngoài các khoảng trên có thể được áp dụng tùy thuộc vào các trường hợp. Tuy nhiên, nếu các nồng độ thấp hơn các khoảng nêu trên, thì tác dụng tích cực của sáng chế có thể không được phát huy đủ và các nồng độ lớn hơn các khoảng nêu trên, thì theo một số trường hợp, sẽ không có thêm lợi ích gì trong khi chỉ làm tăng chi phí.

Dung dịch mạ thiếc theo sáng chế còn chứa ít nhất một chất tạo phức (trong lĩnh vực này, còn được gọi là chất tạo chelat) được chọn từ nhóm bao gồm các ion pyrophosphat, các ion polyphosphat mạch thẳng và các ion polyphosphat mạch vòng. Hỗn hợp của hai hoặc nhiều trong số các chất tạo phức này có thể được sử dụng thích hợp. Các nguồn thích hợp đối với các ion pyrophosphat, các ion polyphosphat mạch thẳng và các ion polyphosphat mạch vòng là các hợp chất hòa tan trong nước tương ứng và các phức chất như muối và các axit. Các nguồn được ưu tiên là các muối tương ứng như các muối kiềm (ví dụ natri, kali), các muối hydro (ví dụ hydro natri pyrophosphat), muối amoni, và các axit tương ứng như pyroaxit phosphoric, tripolyaxit phosphoric và axit trimetalphosphoric và hỗn hợp của chúng.

Tổng nồng độ của tất cả các chất tạo phức trong dung dịch mạ thiếc theo sáng chế tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3,5 mol/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 2 mol/L và thậm chí còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,15 đến 1,5 mol/L, thậm chí còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 1,2 mol/L và được ưu tiên hơn là nằm trong khoảng từ 0,25 đến 1,0 mol/L và được ưu tiên nhất là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0 mol/L. Các nồng độ nằm ngoài các khoảng trên có thể được áp dụng tùy thuộc vào các trường hợp cụ thể. Tuy nhiên, nếu các nồng độ thấp hơn các khoảng nêu trên, thì độ ổn định của dung dịch mạ thiếc theo sáng chế có thể là không đủ dẫn đến việc mạ dính và các nồng độ cao hơn các khoảng nêu trên, trong một số trường hợp có thể làm giảm tốc độ mạ của dung dịch mạ thiếc theo sáng chế.

Các chất tạo phức thực hiện các chức năng khác nhau trong dung dịch mạ thiếc theo sáng chế. Thứ nhất là, chúng có tác dụng làm chất đệm cho độ pH của dung dịch này. Thứ hai là, chúng ngăn ngừa sự kết tủa của các ion thiếc và thứ ba là làm giảm nồng độ của các ion thiếc tự do (tức là, các ion thiếc không được tạo phức). Cụ thể, vì hai lý do cuối cùng này, đây là một phương án được ưu tiên của sáng chế, mà ít nhất một chất tạo phức được sử dụng với lượng mol dư so với các ion thiếc. Tốt hơn là, tỷ lệ mol giữa tất cả các chất tạo phức được chọn từ nhóm bao gồm các ion pyrophosphat, các ion polyphosphat mạch thẳng và các ion polyphosphat mạch vòng với các ion thiếc ít nhất là 1/1. Tốt hơn nữa, nếu tỷ lệ mol giữa tất cả các chất tạo phức được chọn từ nhóm bao gồm các ion pyrophosphat, các ion polyphosphat mạch thẳng và các ion polyphosphat mạch vòng với các ion thiếc nằm trong khoảng từ 2/1 đến 25/1, thậm chí còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,5 đến 20/1, thậm chí còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5/1 đến 15/1, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 7,5/1 đến 12,5/1.

Dung dịch mạ thiếc theo sáng chế là dung dịch mạ thiếc không dùng điện (tự xúc tác). Trong bản mô tả này, các thuật ngữ “dung dịch mạ thiếc không dùng điện” và “dung dịch mạ thiếc tự xúc tác” được sử dụng thay cho nhau. Theo sáng chế, mạ không dùng điện được dùng để chỉ sự lắng phủ tự xúc tác với sự trợ giúp của chất khử (hoá học) (trong bản mô tả này được gọi là “chất khử”). Nó khác với dung dịch mạ không dùng điện và mạ nhúng. Dung dịch mạ không dùng điện và mạ nhúng không là không cần bổ sung chất khử (hoá học) nhưng dựa trên sự trao đổi của các ion kim loại trong dung dịch này với các thành phần kim loại của nền, ví dụ đồng (*nêu trên*). Do vậy, có sự khác biệt cơ bản giữa hai loại dung dịch mạ này.

Do vậy, dung dịch mạ thiếc theo sáng chế không dùng điện chứa ít nhất một chất khử thích hợp để khử các ion thiếc thành thiếc kim loại. Các ion titan (III) được sử dụng làm ít nhất một chất khử. Các ion titan (III) có thể được bổ sung dưới dạng các hợp chất titan (III) hòa tan trong nước. Các hợp chất titan (III) được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm titan (III) clorua, titan (III) sulfat, titan (III) iodua, và titan(III) metan sulfonat. Theo cách khác, dung dịch mạ thiếc theo sáng chế có thể được bổ sung nguồn ion titan (IV) hoặc hỗn hợp chứa các ion titan (III) và titan (IV) và được hoạt hoá trước khi sử dụng bằng cách khử điện hóa các ion titan (IV) thành các ion titan (III) như được mô tả trong US 6,338,787. Cụ thể, buồng tái sinh như được mô tả trong WO 2013/182478 A2,

ví dụ trên Fig.1 của tài liệu này, và phương pháp được mô tả trong tài liệu này cũng có thể được sử dụng cho mục đích này.

Tốt hơn là, tổng nồng độ của tất cả chất khử trong dung dịch mạ thiếc không dùng điện (tự xúc tác) theo theo sáng chế tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,02 mol/L đến 0,2 mol/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,04 mol/L đến 0,15 mol/L và thậm chí còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,08 mol/L.

Bất ngờ, tác giả sáng chế có đã phát hiện ra rằng sự kết hợp của các chất tạo phức nêu trên với các chất phụ gia làm ổn định được mô tả trên đây cho phép có được các tác dụng có lợi được mô tả trong bản mô tả này như duy trì tốc độ mạ của dung dịch mạ thiếc theo sáng chế trong khi sử dụng và theo thời gian. Hơn nữa, sự kết hợp nêu trên cho phép thu được tốc độ mạ lớn hơn sau thời gian 5 phút hoặc 10 phút hoặc 20 phút hoặc 30 phút sử dụng so với các chất phụ gia làm ổn định và/hoặc các chất tạo phức khác.

Dung dịch mạ thiếc theo sáng chế là dung dịch nước. Điều này có nghĩa là dung môi phổ biến là nước. Các dung môi khác mà có thể trộn lẫn với nước như dung môi hữu cơ phân cực bao gồm rượu, glycol và glycol ete tùy ý được bổ sung. Để bảo vệ môi trường, tốt hơn là chỉ sử dụng nước (tức là, nước có mặt với lượng lớn hơn 99 % tổng khối lượng dung môi, tốt hơn nữa là hơn 99,9% tổng khối lượng dung môi).

Dung dịch mạ thiếc theo sáng chế thường có độ pH trung tính hoặc kiềm. Do đó, độ pH của dung dịch mạ thiếc theo sáng chế thường bằng 7 hoặc lớn hơn. Tốt hơn là, độ pH của dung dịch mạ thiếc theo sáng chế nằm trong khoảng từ 7 đến 9, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 7,5 đến 8,5 và thậm chí còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 8,0 đến 8,3. Độ pH nằm trong khoảng này cho phép dung dịch mạ thiếc ổn định với việc duy trì tốc độ mạ được tốt hơn hoặc, lý tưởng là, có tốc độ mạ không đổi.

Tùy ý, dung dịch mạ thiếc theo sáng chế chứa: ít nhất một chất điều chỉnh độ pH. Chất điều chỉnh độ pH này là axit, bazơ hoặc hợp chất đệm. Các axit được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm các axit vô cơ và các axit hữu cơ. Tốt hơn là, các axit vô cơ được chọn từ nhóm bao gồm axit phosphoric, axit clohydric, axit sulfuric, axit nitric, và hỗn hợp của chúng. Các axit hữu cơ thường là axit cacboxylic như axit formic, axit axetic, axit malic, axit lactic và các axit tương tự và hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, các hợp chất đệm là axit boric và/hoặc các hợp chất đệm trên cơ sở phosphat. Ít nhất một

chất điều chỉnh độ pH thường được sử dụng để điều chỉnh độ pH của dung dịch mạ thiếc theo sáng chế nằm trong các khoảng nêu trên.

Tùy ý, dung dịch mạ thiếc theo sáng chế còn chứa: ít nhất một loại trong số các ion kim loại dễ khử ngoài các ion thiếc này. Theo sáng chế, thuật ngữ “các ion kim loại dễ khử” được dùng để chỉ các ion kim loại mà có thể được khử về trạng thái kim loại tương ứng của chúng trong các điều kiện nêu trên (ví dụ các điều kiện mạ thông thường và các điều kiện cụ thể được nêu trong bản mô tả này). Ví dụ, các ion kim loại kiềm và các ion kim loại kiềm thổ thường không thể được khử về trạng thái kim loại tương ứng của chúng trong các điều kiện được áp dụng. Ngoài các ion thiếc này, nếu các ion kim loại dễ khử tiếp theo như vậy có mặt trong dung dịch mạ thiếc, thì hợp kim thiếc sẽ được lắng phủ khi sử dụng dung dịch mạ thiếc theo sáng chế. Thông thường, hợp kim thiếc được sử dụng dưới dạng sản phẩm hoàn thiện để hàn hoặc để liên kết trên các vùng tiếp xúc là các hợp kim thiếc-bạc, các hợp kim thiếc-bismut, các hợp kim thiếc-niken và các hợp kim thiếc-đồng. Do vậy, tốt hơn là ngoài các ion thiếc này, các loại ion kim loại dễ khử tiếp theo thích hợp được chọn từ nhóm bao gồm các ion bạc, các ion đồng, các ion bismut và các ion niken.

Nguồn các ion bạc, các ion bismut, các ion đồng và các ion niken tùy ý được chọn từ các hợp chất bạc bismut, đồng và niken hòa tan trong nước. Hợp chất bạc hòa tan trong nước được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm bạc nitrat, bạc sulfat, bạc oxit, bạc axetat, bạc xitrat, bạc lactat, bạc phosphat, bạc pyrophosphat và bạc metan sulfonat. Hợp chất bismut hòa tan trong nước được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm bismut nitrat, bismut oxit, bismut metan sulfonat, bismut axetat, bismut cacbonat, bismut clorua và bismut xitrat. Hợp chất đồng hòa tan trong nước được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm đồng sulfat, đồng alkylsulfonat như đồng metan sulfonat, đồng halogenuas như đồng clorua, đồng oxit và đồng cacbonat. Hợp chất niken hòa tan trong nước được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm niken clorua, niken sulfat, niken axetat, niken xitrat, niken phosphat, niken pyrophosphat và niken metan sulfonat.

Ngoài các ion thiếc này, tốt hơn là nồng độ của ít nhất một loại ion kim loại dễ khử tiếp theo nằm trong khoảng từ 0,01 g/L đến 10 g/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,02 g/L đến 5 g/L.

Theo một phương án của sáng chế, dung dịch mạ thiếc theo sáng chế hầu như không chứa thêm các ion kim loại dễ khử ngoài các ion thiếc này. Điều này có nghĩa là lượng của các ion kim loại dễ khử tiếp theo là 1% mol hoặc nhỏ hơn tính theo lượng của các ion thiếc. Tốt hơn là, các ion kim loại dễ khử chỉ là các ion thiếc có mặt trong dung dịch mạ thiếc. Sau đó, thiếc tinh khiết sẽ được lắng phủ từ dung dịch mạ thiếc này.

Tốt hơn là, dung dịch mạ thiếc theo sáng chế không chứa các hợp chất hữu cơ phospho như nitrilotris(metylen phophonat) (NTMP), đặc biệt là các hợp chất hữu cơ phospho. trong đó các nguyên tử phospho trong các hợp chất này ở trạng thái oxy hoá +III. Các tác giả sáng chế có đã phát hiện ra rằng các hợp chất này đôi khi có ảnh hưởng bất lợi đến tốc độ mạ và làm tăng mức độ suy giảm về tốc độ mạ theo thời gian và trong khi sử dụng dung dịch mạ thiếc chứa các hợp chất hữu cơ phospho như vậy.

Tốt hơn là, dung dịch mạ thiếc theo sáng chế không chứa thioure vì nó có độc tính cấp tính và có xu hướng hoà tan các ion kim loại ra khỏi bề mặt kim loại, ví dụ các ion đồng ra khỏi bề mặt đồng (I). Thioure còn làm tăng mức độ suy giảm về tốc độ mạ theo thời gian và khi sử dụng dung dịch mạ thiếc chứa hợp chất này.

Tốt hơn là, dung dịch mạ thiếc theo sáng chế không chứa ion xyanua (CN^-) vì nó có độc tính. Theo một phương án của sáng chế, dung dịch mạ thiếc theo sáng chế chỉ chứa các chất tạo phức được chọn từ nhóm bao gồm các ion pyrophosphat, các ion polyphosphat mạch thẳng và các ion polyphosphat mạch vòng.

Tốt hơn là, dung dịch mạ thiếc theo sáng chế không chứa polysulfua như kiềm polysulfua để tránh sự giải phóng của hydrosulfua.

Tùy ý, dung dịch mạ thiếc theo sáng chế chứa ít nhất một chất chống oxy hoá. Có lợi nếu, ít nhất một chất chống oxy hoá ức chế việc oxy hóa các ion thiếc (II) thành các ion thiếc (IV). Tốt hơn là, ít nhất một chất chống oxy hoá là hợp chất thơm được hydroxyl hóa như catechol, resorcinol, hydroquinon, pyrogallol, α - hoặc β -naphthol, phloroglucinol hoặc hợp chất trên cơ sở đường như axit ascorbic và sorbitol. Các chất chống oxy hoá này thường được sử dụng với tổng nồng độ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1 g/L.

Tùy ý, dung dịch mạ thiếc theo sáng chế chứa ít nhất một chất hoạt động bề mặt. Ít nhất một chất hoạt động bề mặt cải thiện việc thấm ướt nên bằng dung dịch mạ thiếc theo sáng chế và do vậy tạo điều kiện thuận lợi cho việc lắng phủ thiếc. Điều này còn

giúp cho việc lắng phủ lớp thiếc lắng phủ nhẵn. Các chất hoạt động bề mặt hữu ích có thể được xác định bởi chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này bằng các thử nghiệm thông thường. Các chất hoạt động bề mặt này thường được sử dụng với tổng nồng độ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 20 g/L.

Dung dịch mạ thiếc theo sáng chế có thể được điều chế bằng cách hoà tan tất cả các thành phần trong ít nhất một dung môi, tốt hơn là trong nước vì các lý do nêu trên. Phương pháp điều chế lựa chọn khác mà đặc biệt là hữu ích là như sau:

Thứ nhất, dung dịch chứa các ion thiếc (II) và chất tạo phức trong dung môi được điều chế, tốt hơn là trong nước. Thứ hai, dung dịch chứa chất tạo phức và muối titan (IV), thường là titan (IV) alkoxyolat vì độ hòa tan của nó, được axit hóa bằng axit (tốt hơn là axit vô cơ) như axit phosphoric. Sau đó, dung dịch này được đun nóng đến nhiệt độ cao để loại bỏ tất cả các thành phần dễ bay hơi như rượu và các chất tương tự. Sau khi khử, tốt hơn là bằng cách sử dụng phương pháp điện phân với dòng điện ở catot không đổi, các ion titan (IV) thành các ion titan (III), thực hiện việc trộn hai dung dịch này và bổ sung các thành phần tiếp theo như các chất phụ gia làm ổn định vào.

Ở bước (i) của phương pháp theo sáng chế, nền được chuẩn bị. Nền này có ít nhất một bề mặt thích hợp cần được xử lý bằng dung dịch mạ thiếc theo sáng chế. Tốt hơn là, ít nhất một bề mặt nêu trên được chọn từ các bề mặt bao gồm đồng, niken, coban, vàng, paladi, vonfram, tantan, titan, platin, các hợp kim và hỗn hợp bất kỳ của chúng. Các bề mặt này được cấu thành bởi các vật liệu nêu trên hoặc chỉ chứa vật liệu nêu trên, tốt hơn là với lượng ít nhất là 50 % khối lượng, tốt hơn nữa là ít nhất là 90 % khối lượng. Các nền này được tạo ra toàn bộ bằng các vật liệu được nêu trên đây hoặc chúng chỉ có một hoặc nhiều bề mặt được làm bằng các vật liệu kể trên. Theo sáng chế, cũng có thể xử lý nhiều hơn một bề mặt một cách đồng thời hoặc sau đó.

Tốt hơn nữa, nếu ít nhất một bề mặt được chọn từ nhóm bao gồm các bề mặt được cấu thành bởi (hoặc chứa) đồng, niken, coban, vàng, paladi, platin, các hợp kim và hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Cụ thể, các nền thường được sử dụng trong ngành công nghiệp điện tử và dụng cụ bán dẫn có một hoặc nhiều bề mặt nêu trên được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế. Các nền như vậy bao gồm, *không kể các nền khác*, bảng mạch in, nền IC, màn

hình phẳng, tấm wafer, các bộ phận kết nối, bảng mạch kiểu lưới bóng (Ball Grid Array (BGA)), và các nền tương tự.

Tùy ý, ít nhất một nền được thực hiện một hoặc nhiều các bước xử lý sơ bộ. Các bước xử lý sơ bộ là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các bước xử lý sơ bộ có thể là, ví dụ, bước làm sạch, bước khắc ăn mòn và bước hoạt hóa. Các bước làm sạch thường sử dụng các dung dịch nước chứa một hoặc nhiều chất hoạt động bề mặt và được sử dụng để loại bỏ các tạp chất, ví dụ, loại bỏ ra khỏi ít nhất một bề mặt của ít nhất một nền mà gây bất lợi cho việc lắng phủ mạ thiếc. Các bước khắc ăn mòn thường sử dụng axit các dung dịch, tùy ý chứa một hoặc nhiều chất oxy hóa như hydro peroxit, để làm tăng diện tích bề mặt của ít nhất một bề mặt của ít nhất một nền. Các bước hoạt hóa thường cần cần đến việc lắng phủ chất xúc tác kim loại quý, thông thường nhất là paladi, trên ít nhất một bề mặt của ít nhất một nền để làm cho ít nhất một bề mặt nêu trên dễ tiếp nhận việc lắng phủ thiếc hơn. Đôi khi, bước hoạt hóa diễn ra trước bước nhúng đầu tiên hoặc diễn ra sau bước nhúng thêm sau đó, cả hai bước này đều đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Theo bước (ii) của phương pháp theo sáng chế, ít nhất một bề mặt cần được xử lý của nền được cho tiếp xúc với dung dịch mạ thiếc theo sáng chế. Bằng cách cho ít nhất một bề mặt của nền tiếp xúc với dung dịch mạ thiếc theo sáng chế, thiếc hoặc hợp kim thiếc được lắng phủ trên ít nhất một bề mặt của ít nhất một nền này.

Tốt hơn là, dung dịch mạ thiếc theo sáng chế được cho tiếp xúc với bề mặt tương ứng bằng cách ngâm, phủ nhúng, phủ quay, phủ phun, phủ màng che, lăn, in, in lưới, in phun hoặc chải. Theo một phương án của sáng chế, dung dịch mạ thiếc theo sáng chế được sử dụng trong các thiết bị mạ ngang hoặc dọc.

Thời gian tiếp xúc của ít nhất một bề mặt với dung dịch mạ thiếc theo sáng chế tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 phút đến 4 giờ, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 phút đến 2 giờ và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 30 phút đến 1 giờ. Thời gian tiếp xúc nằm ngoài các khoảng trên là có thể, cụ thể nếu cần lớp lắng phủ thiếc hoặc hợp kim thiếc là mỏng hoặc dày. Độ dày được ưu tiên của lớp lắng phủ thiếc hoặc hợp kim thiếc nằm trong khoảng từ 1 đến 30 μm , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 20 μm và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4 đến 10 μm .

Nhiệt độ áp dụng phụ thuộc vào phương pháp ứng dụng được sử dụng. ví dụ, đối với ứng dụng phủ nhúng, lăn hoặc phủ quay, thì nhiệt độ áp dụng thường nằm trong khoảng từ 40 đến 90 °C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 85 °C và tốt nhất nằm trong khoảng từ 65 đến 75 °C.

Tùy ý, dung dịch mạ thiếc theo sáng chế có thể được tái sinh. ví dụ, việc tái sinh dung dịch mạ thiếc được sử dụng để khử các ion titan (IV) thành các ion titan (III). Phương pháp hữu ích và thiết bị thích hợp cho mục đích này đã được mô tả trong EP 2 671 968 A1, không kể các tài liệu khác.

Các thành phần trong dung dịch mạ thiếc theo sáng chế có thể tùy ý được bổ sung, ví dụ, bằng cách hòa tan thiếc kim loại ở anot hoặc bằng cách bổ sung các thành phần nêu trên dưới dạng nguyên như vậy hoặc dưới dạng dung dịch.

Tùy ý, lớp lắng phủ thiếc hoặc hợp kim thiếc được xử lý thêm bằng thành phần chống xỉn màu mà đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Phương pháp theo sáng chế tùy ý bao gồm một hoặc nhiều bước rửa. Việc rửa có thể đạt được bằng cách xử lý ít nhất một bề mặt của ít nhất một nền bằng ít nhất một dung môi, ít nhất một dung môi này tùy ý chứa một hoặc nhiều chất hoạt động bề mặt. Tốt hơn là, ít nhất một dung môi được chọn từ nhóm bao gồm nước, tốt hơn nữa là nước đã được khử ion (nước DI), rượu như etanol và iso-propanol, glycol như DEG và các glycol ete như BDG và hỗn hợp của chúng.

Phương pháp theo sáng chế tùy ý còn bao gồm các bước làm khô. Bước làm khô có thể được thực hiện bằng phương pháp bất kỳ đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này như cho nền trải qua nhiệt độ cao và/hoặc làm khô bằng không khí.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến các sản phẩm được sản xuất bằng phương pháp theo sáng chế hoặc bằng dung dịch mạ thiếc theo sáng chế. Cụ thể, các sản phẩm này là bảng mạch in, nền IC, màn hình phẳng, tấm wafer, các bộ phận kết nối, bảng mạch kiểu lưới bóng có ít nhất một lớp lắng phủ thiếc hoặc hợp kim thiếc được tạo ra bằng dung dịch mạ thiếc theo sáng chế và/hoặc bằng phương pháp theo sáng chế.

Sáng chế sẽ được mô tả thông qua các ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế sau.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Trừ khi có quy định cụ thể, các sản phẩm được sử dụng (nồng độ, thông số, dẫn xuất tiếp theo) như được mô tả trong các bảng dữ liệu kỹ thuật tương ứng (có sẵn vào ngày nộp đơn). Tốc độ mạ ít nhất là 2 $\mu\text{m}/\text{giờ}$ thường được yêu cầu đối với các ứng dụng thực tế.

Xác định độ dày của lớp lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại: Độ dày lắng phủ được đo ở 10 vị trí của mỗi nền và được sử dụng để xác định độ dày lớp bằng cách phương pháp XRF sử dụng dụng cụ XRF Fischerscope XDV-SDD (Helmut Fischer GmbH, Germany). Bằng cách giả định cấu trúc phân lớp của lắng phủ, độ dày lớp có thể tính được từ các dữ liệu XRF như vậy. Theo cách khác, độ dày của lớp lắng phủ được xác định từ sự thay đổi tần số trong tinh thể thạch anh với vi cân bằng tinh thể thạch anh (SRS QCM200, Stanford Research Systems, Inc.).

Do tốc độ mạ: Tốc độ mạ đo được là thương số giữa độ dày của lớp thiếc lắng phủ thời gian cần thiết để có được độ dày này.

Các trị số độ pH đo được bằng máy đo độ pH (máy đo độ pH chuyên nghiệp SevenMulti S40, điện cực: InLab Semi-Micro-L, Mettler-Toledo GmbH, ARGENTHAL™ với bẫy Ag^+ , chất điện phân đôi chứng: 3 mol/L KCl) ở nhiệt độ 25 °C. Việc đo được tiếp tục đến khi độ pH trở nên không đổi, nhưng trong trường hợp bất kỳ, ít nhất là trong thời gian 3 phút. Máy đo độ pH này được hiệu chuẩn với ba tiêu chuẩn đối với các trị số pH cao ở 7,00, 9,00 và 12,00 cung cấp bởi Merck KGaA trước khi sử dụng.

Theo một số ví dụ sau, buồng tái sinh được sử dụng. Buồng tái sinh này được sử dụng trong các ví dụ sau đã được mô tả trên Fig.1 của WO 2013/182478.

Ví dụ theo sáng chế 1: Chất phụ gia làm ổn định trong dung dịch mạ thiếc không dùng điện là 2-Mercaptopyridin

1) Trong một cốc mỏ, 99,1 g/L kali pyrophosphat được hòa tan trong nước đã được khử ion. Sau đó, 41,14 g/L thiếc (II)pyrophosphat được thêm vào. Dung dịch thu được được khuấy ở nhiệt độ 50°C trong thời gian 30 phút để hoà tan thiếc (II)pyrophosphat, tiếp đó là lọc và làm nguội đến 25°C. Độ pH của dung dịch này là khoảng 8,1.

2) Trong một cốc mô tiếp theo, 330,34 g/L (1 mol/L) kali pyrophosphat và 39,17 g/L (0,4 mol/L) dung dịch axit ortho-phosphoric 85% khối lượng được hòa tan trong nước đã được khử ion trước khi đun nóng dung dịch này đến nhiệt độ 85°C. Sau đó, 28,42 g/L (0,1 mol/L) titan(IV)*iso*-propoxit được thêm vào từ từ để điều chỉnh độ pH nằm trong khoảng 7,8-7,9. Sau đó, dung dịch này được đun nóng đến nhiệt độ cao đến khi chất kết tủa màu trắng được hoà tan hoàn toàn và *iso*-propanol được loại ra. Dung dịch này được lọc và được để trong buồng tái sinh, nơi dòng catot không đổi được áp dụng cho dung dịch này ($I = 20 \text{ A}$) làm tạo ra các ion Ti(III). Sau bước xử lý này, dung dịch này chứa 0,9 mol/L ion Ti(III) và 0,1 mol/L ion Ti(IV).

Hai dung dịch nêu trên được sử dụng để điều chế dung dịch mạ thiếc theo sáng chế chứa các thành phần sau:

c (Sn^{2+})	= 45mmol/L
c (Ti^{3+})	= 40mmol/L
c (Ti^{4+})	= 4,5mmol/L
c (pyrophosphat)	= 535mmol/L
c (2-mercaptopyridin)	= 6mmol/L
độ pH	= 8,2

Bảng mạch kiểu lưới bóng (Ball Grid Array (BGA)) có các bề mặt đồng có các kích thước khác nhau sau đó được ngâm vào dung dịch mạ thiếc theo sáng chế ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 30 phút. Độ dày của lớp lắng phủ thiếc được đo bằng phương pháp XRF. Các kết quả được tóm tắt trong bảng I.

Ví dụ theo sáng chế 2: Chất phụ gia làm ổn định trong dung dịch mạ thiếc không dùng điện là xysteamin

Tiến hành theo phương pháp giống như phương pháp được nêu trong ví dụ theo sáng chế 1, nhưng chỉ khác là thay 2-mercaptopyridin bằng dung dịch xysteamin 1mmol/L. Các kết quả được tóm tắt trong bảng I.

Ví dụ so sánh 1: Không một chất phụ gia làm ổn định có mặt trong dung dịch mạ thiếc không dùng điện

Tiến hành theo phương pháp giống như phương pháp được nêu trong ví dụ theo sáng chế 1, nhưng chỉ khác là bỏ qua 2-mercaptopyridin. Do vậy, không một chất phụ

gia làm ổn định bào được sử dụng trong ví dụ này. Các kết quả được tóm tắt trong bảng I.

Bảng I: Độ dày lắng phủ của lớp thiếc phụ thuộc vào chất phụ gia làm ổn định.

#	Chất phụ gia làm ổn định	Độ dày lắng phủ của lớp thiếc [μm]
C1	Ví dụ so sánh 1: không sử dụng chất phụ gia làm ổn định	0,2
1	Ví dụ theo sáng chế 1: 2-mercaptopyridin	1,8
2	Ví dụ theo sáng chế 2: xysteamin	1,3

Lớp lắng phủ thiếc thu được từ các ví dụ theo sáng chế 1 và 2 là sáng bóng và không chứa các khuyết tật có thể phát hiện được bằng mắt như các vết phồng, các vết cháy và các vết tương tự. Bằng cách sử dụng các chất phụ gia làm ổn định trong dung dịch mạ thiếc không dùng điện, tốc độ mạ được cải thiện một cách đáng kể so với ví dụ so sánh C1. Điều thú vị là, ví dụ theo sáng chế sử dụng chỉ 1mmol/L chất phụ gia làm ổn định có công thức (I) đã cho thấy mức tăng tốc độ mạ cao gần như là cao như trong ví dụ theo sáng chế 1 sử dụng nồng độ chất phụ gia làm ổn định có công thức (II) cao gấp 6 lần. Cả hai dung dịch mạ thiếc theo sáng chế đều ổn định và không có hiện tượng mạ dính bất kỳ trong việc lắng phủ thiếc.

Ví dụ so sánh 2: Chất tạo phức trong dung dịch mạ thiếc không dùng điện là NTMP thay cho pyrophosphat (phương pháp theo WO 2009/157334 A1)

10 g/L ion thiếc (II) (được tạo ra dưới dạng thiếc (II) clorua), 50 g/L titan (III) clorua, 50 g/L nitrilotris(metylen phophonat) (NTMP) và 100 mg/L 2-mercaptopyridin được hòa tan trong nước đã được khử ion. Dung dịch này gần như ngay lập tức kết tủa (không phụ thuộc vào trình tự bổ sung các thành phần riêng lẻ) khiến cho không thể dùng nó cho các thử nghiệm mạ bất kỳ.

Các phương án khác của sáng chế sẽ là dễ hiểu đối với các chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này qua phần mô tả nêu trên hoặc thực tế sáng chế được bộc lộ trong bản mô tả này. Dự định rằng phần mô tả và các ví dụ thực hiện sáng chế chỉ dùng để minh họa, phạm vi đúng của sáng chế được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

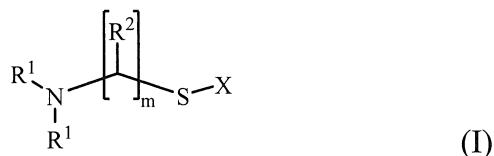
YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Dung dịch mạ thiếc không dùng điện chứa:

- (a) các ion thiếc;
- (b) ít nhất một chất tạo phức được chọn từ nhóm bao gồm các ion pyrophosphat, các ion polyphosphat mạch thẳng và các ion polyphosphat mạch vòng;
- (c) ít nhất một chất phụ gia làm ổn định được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất thiol hữu cơ chứa nitơ và các hợp chất disulfua hữu cơ chứa nitơ; và
- (d) các ion titan (III) làm chất khử thích hợp để khử các ion thiếc thành thiếc kim loại.

2. Dung dịch mạ thiếc theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, ít nhất một chất phụ gia làm ổn định được chọn từ nhóm bao gồm:

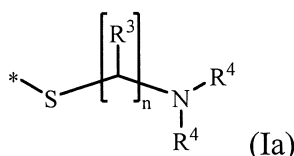
- các hợp chất có công thức (I)



trong đó

m là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R¹ độc lập được chọn từ hydro, nhóm alkyl, nhóm aryl, nhóm alkanoyl và nhóm aroyl;

mỗi R² độc lập được chọn từ hydro, nhóm alkyl, nhóm aryl và nhóm cacboxyl;

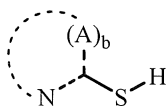


X được chọn từ hydro và

với mỗi R³ độc lập được chọn từ hydro, nhóm alkyl, nhóm aryl và nhóm cacboxyl;

mỗi R⁴ độc lập được chọn từ hydro, nhóm alkyl, nhóm aryl, nhóm alkanoyl và nhóm aroyl; và n là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3;

-các hợp chất có công thức (II)



(II)

trong đó

mỗi A độc lập được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử cacbon, nguyên tử nitơ nguyên và nguyên tử lưu huỳnh;

b là số nguyên nằm trong khoảng từ 3 đến 4;

nguyên tử cacbon, tất cả A và N trong công thức (II) tạo ra vòng được thể hoặc không được thể; vòng này còn được tạo vòng với một vòng tiếp theo, mà được thể hoặc không được thể, bão hoà hoặc không bão hoà, hoặc vòng này không được tạo vòng với các vòng tiếp theo bất kỳ; và vòng này là bão hoà hoặc không bão hoà.

3. Dung dịch mạ thiếc theo điểm 2, khác biệt ở chỗ, mỗi R^1 trong các hợp chất có công thức (I) độc lập được chọn từ hydro và nhóm alkanoyl.
4. Dung dịch mạ thiếc theo điểm 2 hoặc 3, khác biệt ở chỗ, mỗi R^2 trong các hợp chất có công thức (I) độc lập được chọn từ hydro và nhóm cacboxyl.
5. Dung dịch mạ thiếc theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 4, khác biệt ở chỗ, các hợp chất có công thức (I) được chọn từ nhóm bao gồm xysteamin, xystamin, xystin, xystein và hỗn hợp của chúng.
6. Dung dịch mạ thiếc theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 5, khác biệt ở chỗ, vòng được thể hoặc không được thể bao gồm A và N trong các hợp chất có công thức (II) là không bão hoà.
7. Dung dịch mạ thiếc theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 6, khác biệt ở chỗ, vòng được thể hoặc không được thể được tạo ra bởi nguyên tử cacbon, tất cả A và N trong công thức (II) được chọn từ nhóm bao gồm pyrol, imidazol, triazol, tetrazol, pyridin, pyridazin, pyrimidin, pyrazin, triazin, thiazolin, thiazol, thiazin, thiadiazol và các dẫn xuất được tạo vòng benzen của chúng.
8. Dung dịch mạ thiếc theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 7, khác biệt ở chỗ, các hợp chất có công thức (II) được chọn từ nhóm bao gồm 2-mercaptopyridin, 2-mercaptobenzothiazol, 2-mercapto-2-thiazolin và hỗn hợp của chúng.
9. Dung dịch mạ thiếc theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, tổng nồng độ của tất cả các chất phụ gia làm ổn định được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất thiol hữu cơ chứa nitơ và các hợp chất disulfua hữu cơ chứa nitơ nằm trong

khoảng từ 0,5 đến 100mmol/L, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 30mmol/L và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5 đến 10mmol/L.

10. Dung dịch mạ thiếc theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, tổng nồng độ của tất cả các chất tạo phức được chọn từ nhóm bao gồm các ion pyrophosphat, các ion polyphosphat mạch thẳng và các ion polyphosphat mạch vòng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3,5 mol/L.

11. Dung dịch mạ thiếc theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, dung dịch mạ thiếc không chứa các hợp chất hữu cơ phospho.

12. Dung dịch mạ thiếc theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, độ pH của dung dịch mạ thiếc là 7 hoặc lớn hơn.

13. Dung dịch mạ thiếc theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, tỷ lệ mol giữa tất cả các chất tạo phức được chọn từ nhóm bao gồm các ion pyrophosphat, các ion polyphosphat mạch thẳng và các ion polyphosphat mạch vòng với các ion thiếc ít nhất là 1 đến 1; tốt hơn là, tỷ lệ mol giữa tất cả các chất tạo phức được chọn từ nhóm bao gồm các ion pyrophosphat, các ion polyphosphat mạch thẳng và các ion polyphosphat mạch vòng với các ion thiếc nằm trong khoảng từ 2/1 đến 25/1, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,5 đến 20/1, thậm chí còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5/1 đến 15/1, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 7,5/1 đến 12,5/1.

14. Phương pháp lắng phủ thiếc hoặc hợp kim thiếc lên ít nhất một bề mặt của nền, bao gồm các bước sau

(i) chuẩn bị nền; và

(ii) cho ít nhất một bề mặt của nền này tiếp xúc với dung dịch mạ thiếc theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13 sao cho thiếc hoặc hợp kim thiếc được lắng phủ trên ít nhất một bề mặt của nền này.