

# 公告本

申請日期	88. 4. 12
案 號	88105767
類 別	H05K 3/14

A4  
C4

427105

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新 型 名 稱	中 文	金屬化基材之製法
	英 文	VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON METALLISIERTEN SUBSTRATMATERIALIEN
二、發明 人 姓 名	姓 名	1. 漢里齊 梅爾 2. 拉福 史巧茲 3. 艾克特 克勞茲曼 4. 諾蘭 漢茲
	國 籍	均德國
	住、居所	1. 德國柏林市泚斯麥街8B號 2. 德國厚漢紐多夫市爾德曼街45號 3. 德國卓依斯多夫市波絲特街93號 4. 德國諾休市史丘街3號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商德國艾托特克公司
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國柏林市伊拉斯摩街20號
	代 表 人 姓 名	1. 葛瑞格 法蘭克 2. 戴特 威沃斯

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

427105

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權  
 德國 1998年4月20日 19817388.1 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 · 訂 · 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明( 1 )

本發明係關於一種製備適於使用以製造電路載體(其可以在千兆赫範圍(GHz)中使用)之噴鍍金屬基材之方法。

就製造高密度電路而言，使用具有許多導體道含量之電路載體。除了所謂被動組件(例如，電阻器及電容器)及主動組件(亦即，集體半導體)外，這些電路載體可互相連接以構成電路。近年來，可經由例如連接導線直接連接之該半導體電路或經由該連接點之所謂TAB(磁帶自動連接)連接器，甚至不需要外殼使該主動組件直接裝配在該電路載體上。經由此種方法，比使用有殼半導體電路更可以達到更高導體道密度，因為該外殼在該電路載體上佔有相當大的空間，致該空間不能供該電路使用。

自前有一段時間，已使用此種電路載體製造新型半導體組件，例如，多片組件(MCM)。這些組件之特徵為比傳統主動組件具更高功能密度。

對於製造這些組件之電路載體之技術有愈來愈高之要求。一方面，愈來愈窄的導體道在間隔愈來愈小的距離中形成。另一方面，為了增加該接線密度之複雜性，在許多應用亦上需要具有增加熱負載性之組件。進一步的需要包括製造具有特高開關頻率之組件。例如，辦公室電腦中之標準時脈頻率在幾百兆赫(MHz)範圍內。同時，目標為該半導體電路中超過1 GHz之時脈頻率，其目的為該電子信號之發送應該不會有明顯損失，且該信號型式不會畸變。在克服文中所產生之問題方面，用以製造該電路載體之材料佔有重要地位，因為其介電常數 $\epsilon$ 及介電損失因素(正切 $\delta$ )

## 五、發明說明(2)

大致可決定可利用頻率範圍。

就製造該電路載體(例如,多片組件)而言,其中之一為使用來自印刷電路板科技之已知製造方法。例如,可據此使用由環氧樹脂(其經玻璃纖維墊強化)製成之介電基材。在這些層合物之外側上,通常提供銅層,並經由蝕刻(且,若需要經由電解金屬沉積法)自該銅層形成該導體道。經由多個配備有互相連接之電路模型之層合物,此種材料亦很適於製造多層電路載體。

就製造特高密度電路模型而言,較佳使用不具有銅外層之介電基材。藉金屬噴鍍法塗敷製備該導體道所需之銅層至該層合物上。可能的製法之一包括以輝光放電法分解揮發性金屬化合物以形成金屬層。使用此種方法可以在該基材表面形成強黏結金屬層。

例如,在德國專利DE P 35 10 982 A1中描述一種在非導體上製備導電結構(例如,導體道)之方法,其中係在輝光放電區中,經由分解有機金屬化合物使金屬膜沉積。有提到以陶瓷材料(例如,氧化鋁與氧化矽酮陶瓷材料),玻璃,合成材料(例如,聚醯亞胺箔)及複合材料作為非導體。有提到以有機銅,有機錫及有機鈹化合物作為可分解化合物。有描述因為高毒性,而不能利用四羰基鎳及六羰基鉑。

而且,在德國專利DE P 38 06 587 A1中有描述一種在聚醯亞胺上製備堅固黏著金屬結構之方法。為此目的,以形成金屬膜之輝光放電法形成有機金屬化合物。可以使用周期系之副族,該I及VIII族金屬。文中特別提議鈹,鉑,金,

## 五、發明說明( 3 )

銅，鈦及鋁之化合物。然後該金屬層(例如鈦層)經額外金屬層(例如，銅或鎳)塗覆，這些額外金屬層係在無電金屬噴鍍浴中形成。為了改進該金屬層對於該介電材料之黏附性，在形成第一金屬層前，經由適合之等離子體方法使該介電材料乾淨並經蝕刻。

在德國專利DE P 44 38 791 A1中，描述一種使金屬層沉積在聚醯亞胺表面上之其它方法。文中提及可沉積在輝光放電區中之金屬有，例如，鈦，鉑，銅，金及銀。和前述方法成對比，額外金屬層在被調整成酸或中性之無電金屬噴鍍浴中形成。經由此種方法，甚至在該聚合物/金屬黏結物進行熱應力時及後，可以在該聚醯亞胺材料上維持夠高黏著強度。

在WO(世界知識產權組織國際局)9612051 A1中，亦描述一種使金屬層沉積在聚醯亞胺表面上之方法，其中該第一金屬層之製法為藉輝光放電法使揮發性金屬化合物分解。文中提及可以被沉積之金屬尤其為鈦，銅，金及鉑，以及其它可以形成後續無電金屬沉積作用所需之催化金屬層之金屬。該金屬層係在含有惰性氣體及氧氣之氣體混合物存在下形成。在使用鹼性水溶液(例如，使塗敷至該金屬層之光阻劑層顯像之溶液)按慣例保證調質處理以固結該基材上之各層後，此提供解決所形成金屬層互相接觸的問題。在先前已知方法中，該金屬層之黏著強度會因此種處理而突然降低至非常低值。在各情況中，這裡所指的金屬層會完全與該聚醯亞胺表面分離。

## 五、發明說明(4)

一種塗覆聚醯亞胺表面之方法亦在由E. Feurer及H. Suhr在Thin Solid Films, 第157冊(1988), 第81-86頁中發表之"Thin Palladium Films Prepared by Metal-Organic Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition"有描述。爲了製造儘可能純之鈹層, 必需變化該沉積及後續處理條件。以純氫等離子體法塗覆會導致各層經碳污染。經由後續在等離子體中以氧處理, 可獲得很純鈹層。經由進一步在氫等離子體中處理後, 該層之該金屬含量並未實質增加。藉不同製法經由自氧等離子體沉積, 事實上可獲得不含碳之層。然而, 該層由氧化鈹(而非鈹)組成。經由後續在氫等離子中處理, 使該氧化物層轉化成純鈹。

項顯示一般公認聚醯亞胺比通常使用以製備印刷電路板之習用環氧樹脂材料具有更優良之熱安定性。然而, 該聚合物之介電性質( $\epsilon$ , 正切 $\delta$ )在許多應用上並不夠好, 因爲使用自此種材料製成之電路載體, 於各情況中不能獲得該Ghz範圍中之高頻應用。而且, 該聚合物經由該電鍍處理(其中係使用水溶液進行塗覆)吸收水。使用這種方式, 亦損害該介電性質。使用鹼性溶液, 該吸水性特別明顯。而且, 該金屬層與基本材料間之黏結亦可能不夠強。

根據這個原因, 亦嚐試以更適於製造高密度電路載體之金屬材料堅固地塗覆。在德國專利DE P 37 44 062 A1中, 揭示一種塗覆氟聚合物之方法。在該情況下, 首先亦在輝光放電區中使該鹼性材料乾淨並經蝕刻, 然後經由分解有機金屬化合物(例如, 鈹, 鉑, 金及銅化合物)使第一金屬層

## 五、發明說明(5)

沉積在輝光放電區中。接著，自無電銅或鎳浴，可以使額外金屬層沉積在此金屬層上。

在聚合物載體材料上形成強黏結及夠厚金屬層之已知方法為首先在該輝光放電區中形成第一金屬層，然後經由電鍍方法在該第一層上產生第二金屬層，為了不會受到經由輝光放電法所製成之該第一金屬層之電解金屬沉積作用所需之高導電性之任何限制，通常較佳為無電塗覆方法。就該電解金屬沉積作用而言，換言之，必需在該輝光放電中形成相當厚第一金屬層，例如，0.5微米至1微米厚層。因此，必需提供長塗覆時間，所以因為該塗覆設備需要高投資成本，使該方法變得太昂貴。根據這個原因，該第一金屬層必需具有後續無電塗敷法所需之催化性質。關於這點可參考WO 9612051 A1。通常使用貴金屬(例如，鈦，鉑，金及銅)以進行催化性有效塗覆。

而且，就使用該已知方法而言，已知為了獲得足夠的黏著強度，該聚合物基本材料時常必需首先以清潔蝕刻法預先處理以便使該塗敷金屬膜得到足夠的黏著強度及乾淨表面，其中該聚合物鹼性材料並不適於該GHz範圍中之高頻應用。經由這些方法製成之該電路載體所獲得之電特性並不能滿足大多數情況之需要。

例如，在德國專利DE 37 44 062 A1中有舉例，以等離子體蝕刻法進行該前處理以清潔並蝕刻該表面。據此，較佳添加反應性氣體(例如，氧或四氫甲烷-氧)至該惰性傳遞氣體中。根據一項實例，可以使用四氫甲烷無氧呈1/3.5比率

## 五、發明說明(6)

之混合物。然而，明顯可知，使用此種蝕刻法所獲得之表面很粗糙。該平均峰谷高度Ra在微米範圍內。因此，在此種表面上進行之金屬噴鍍法並不適於製造該GHz範圍中所使用之電路載體。因此，本發明主要之問題包括避免該已知方法之缺點，且可以使經金屬牢固地塗覆，用以製造電路載體之載體材料適於該GHz範圍中之高頻應用。

經由根據申請專利範圍第1項之方法解決該問題。本發明之較佳具體實例在該申請專利範圍中有描述。該方法之較佳應用在申請專利第10與11項中有舉例。

為了解決該問題，使用氟聚合物作為載體材料。例如，聚四氟-乙烯(PTFE)具有很低介電常數(於 $10^8$  Hz,  $22^\circ\text{C}$ 下,  $\epsilon=2.1$ )，所以尤其適於此種應用。

為了利用此種材料之有利性質，頃證明以強黏結物塗覆該材料之平滑表面具有重要性。另一方面，太嚴重的粗糙度會損害信號傳輸，而且不適於最微細的導體應用。

通常，事實上，平滑表面最不適於使金屬牢固地沉積於其上。例如，經由該輝光放電法最初沉積在此種平滑介電表面上之鈹層，及後續經由無電金屬噴鍍法以銅層塗覆該層並不能形成強黏結之金屬層。只有當粗糙程度很嚴重時，使用已知方法才能成功。通常，氟聚合物只能夠與其它材料形成非常弱的相互作用，因此，該塗敷金屬層之黏著強度只有預先經由該氟聚合物之適當粗面才能成功。在該情況下之黏結機制通常以該鹼性材料中該金屬之"爪抓性(clawing)"來示。



## 五、發明說明(7)

然而，令人驚訝的是，已確定若不使用該貴金屬層，可以牢固地塗覆該所要平坦表面，其步驟為經由輝光放電法分解揮發性鎳化合物，根據本發明在該氟聚合物表面上形成含鎳第一金屬層，接著，自金屬噴鍍浴使第二金屬層沉積在該鎳層上。在該情況下，該聚合物/金屬黏結物具有優良黏著強度，所製成該金屬層之性質對於該GHz範圍中之高頻應用亦有用。當然，亦可以藉根據本發明之方法在經由前述清潔及蝕刻法嚴重粗而化之氟聚合物上製成強黏結金屬層。然而，與已知方法大不同相，此種粗面化對於該聚合物上該金屬層之足夠黏著強度並非絕對必要條件，再者，對於噴鍍金屬氟聚合物在最高頻應用上之導電性質不利。

除聚四氟乙烯外，亦可以使用具有低介電常數之其它氟聚合物，例如，聚氟三氟乙烯(於 $10^8$  Hz,  $25^\circ\text{C}$ 下,  $\epsilon=2.0$ )，或氟化聚乙炔丙炔(於 $10^2$ 至 $10^6$  Hz,  $25^\circ\text{C}$ 下,  $\epsilon=2.0$ )。

為了在進行該輝光放電法時，形成儘可能純之金屬層，使各層在形成後經後處理，其較佳亦受輝光放電之影響：首先，該金屬層在含氧之氣氛中進行後氧化作用。在該沉積方法中，使在該沉積法中經由含碳之揮發性鎳化合物之不完全分解反應進入該層之碳化合物轉化成氧化碳化合物(例如，二氧化碳)，因此，這些化合物可以自該層。為了將以此種方法製成之氧化鎳再轉化成鎳，接著使該金屬層在含氫之氣氛中被還原。

## 五、發明說明(8)

較佳經由無電法沉積第二金屬層。在另一項具體實例中，該第二金屬層事實上亦可以經由電解金屬沉積作用形成。然而，據此，較厚第一金屬層必須在該輝光放電法中形成，因為，電解決覆法只可以在具有足夠導電性之金屬層上進行。

較佳再沉積鎳層或鎳與硼或磷之合金層作為第二金屬層。當然，亦可以沉積其它金屬，例如，除了鎳外，亦可以沉積銅，鈷，金，鈹，鉑，錫，鉛，以及這些金屬互相或與其它元素之合金。

該金屬沉積前，較佳使該基材預經處理。例如，其可以在輝光放電法中清潔並經蝕刻。據此，將該氟聚合物放入該等離子體反應器(例如，平行板反應器)中，並放在各電極之間。然後，將該反應器抽成真空，並導入蝕刻氣體以進行清潔及蝕刻。可以使用，例如，氧/四氟甲烷混合物作為清潔兼蝕刻氣體。或者，亦可以使用純惰性氣體氣氛或氧。該反應器空間中之該蝕刻氣體壓力被設定於至少10巴。根據實用性之理由，該上限被證明是約1500巴，較佳約300巴。就清潔並蝕刻而言，接著例如經由高頻放電(13.56 MHz)引燃該輝光放電。該高頻產生器之電容設定於，例如，每平方厘米基材0.5瓦。該基材之溫度通常在室溫以上，且，例如，約100°C。該預處理時間在約0.1與30分鐘之間，較佳在約6與10分鐘之間。

設定該預處理條件，以便盡可能獲得平滑之基材表面。使用該輝光放電法進行該預處理後，該氟聚合物表面之平

## 五、發明說明(9)

均峰谷高度Ra應該平均超過1微米<sup>2</sup>，至多100毫微米，較佳至多20毫微米。根據德國標準之方法(DIN 4762/1E，ISO/DIS 4287/1)，獲得此目的之平均峰谷高度Ra。

爲了獲得此種平滑表面，將該蝕刻氣體(在其作用於該表面上時)調整至至少20巴壓力，較佳至少50巴。而且，已令人驚訝地發現，使用氧/四氟甲烷混合物可以獲得非常平滑之表面。在這些條件下，在該蝕刻過程中，該峰谷高度Ra不升，甚至反而下降。此證明適於高頻應用之該介電材料之表面性質在該蝕刻過程中並未損失。

一旦該清潔兼蝕刻方法完成時，再將該反應器抽成真空。然後使金屬沉積在該介電表面上。根據此目的，使用傳遞氣體將該揮發性鎳化合物導入該反應器空間內。較佳使用有機鎳化合物作爲該揮發性鎳化合物，例如， $\pi$ -烯丙基- $\pi$ -環戊二烯基-鎳，雙-( $\pi$ -甲基環戊二烯基)-鎳，雙-( $\pi$ -二甲基環戊二烯基)-鎳，雙-( $\pi$ -五甲基環戊二烯基)-鎳， $\pi$ -甲基環-戊二烯基- $\pi$ -環戊二烯基-鎳及雙-( $\pi$ -環-戊二烯基)-鎳。此外，可以使用四羰基鎳及雙-(三苯基膦)-二羰基鎳。然而，該最後敘述之化合物尤其具毒性，所以很不適合。氫，氫及這些氣體之混合物可以被認爲是傳遞氣體。

就鎳沉積而言，在該反應器空間中設定介於約10巴與約1500巴間(較佳約50與300巴之間)之壓力。在該金屬沉積時，不斷地將揮發性化合物之氣體導入該基材上之傳遞氣流中。根據此目的，該傳遞氣流經由配置在該反應器外面之鎳化合物導入，因爲該鎳化合物可經由此種裝置揮發並轉

(請先閱讀背面之注意事項再爲本頁)

裝訂線

## 五、發明說明 ( 10 )

移入該氣流中。就沉積而言，係在該反應器電極中引燃該輝光放電。較佳再形成高頻放電(例如，13.56 MHz)。該高頻產生器之電容被設定於，例如，每平方厘米基材表面約0.1與約0.3瓦之間。該基材溫度通常設定在室溫以上，例如，約100°C。該沉積時間取決於所要鍍層厚度。通常，塗覆時間設定為0.2與約15分鐘之間，且較佳為約1與約8分鐘之間。所獲得該鍍層之厚度為約5至約500毫微米。

一旦已形成該鍍層時，較佳接著進行後處理循環，經由該後處理循環，首先使所形成含鍍層進行後氧化作用，接著還原。根據此目的，該反應器室抽成真空後，導入氧。為了使該層中之碳種類進行氧化，再引燃該輝光放電。接著，將氫導入該反應器空間內，並在該輝光放電中使該氧化鍍還原成金屬鍍。

接著可以藉習用電鍍法將額外金屬層塗敷在所形成第一金屬層上。鍍較佳自無電浴沉積。適合之浴為，例如，使用次磷酸或其鹽之鍍鍍浴，及使用硼烷作為還原劑之浴。

較佳使用以下無電鍍浴以形成該層：

1. 以次磷酸鹽作為還原劑之無電鍍浴用以產生鍍/磷層：

硫酸鍍 ( $\text{NiSO}_4(5\text{H}_2\text{O})$ )	25至30克/升
次磷酸鈉 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2(\text{H}_2\text{O})$ )	30克/升
檸檬酸	2克/升
醋酸	5克/升
胺基醋酸	10克/升
鉛(如醋酸鉛)	2毫克/升

## 五、發明說明 ( 11 )

pH 值	6.2
溫度	80 至 84 °C

所獲得之鎳/磷層含有4重量%磷。除了鎳鹽外，亦可以使用鈷鹽以沉積鈷/磷層或使用鎳鹽與鈷鹽之混合物以沉積鎳/鈷/磷層。

2. 以二甲胺基硼烷作為還原劑之無電鎳浴，用以產生鎳/硼層：

2 a. 硫酸鎳 ( $\text{NiSO}_4(5\text{H}_2\text{O})$ )	25 克 / 升
二甲胺基硼烷	4 克 / 升
琥珀酸鈉	25 克 / 升
硫酸鈉	15 克 / 升
pH 值	5.0
溫度	60 °C

2 b. 硫酸鎳 ( $\text{NiSO}_4(5\text{H}_2\text{O})$ )	40 克 / 升
二甲胺基硼烷	1-6 克 / 升
檸檬酸鈉	20 克 / 升
乳酸 (85 重量%)	10 克 / 升
pH 值	7.0
溫度	40 °C

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 12 )

2c. 硫酸鎳 ( $\text{NiSO}_4(5\text{H}_2\text{O})$ )	50 克 / 升
二甲胺基硼烷	2.5 克 / 升
檸檬酸鈉	25 克 / 升
乳酸 (85 重量%)	25 克 / 升
硫二乙酸	1.5 毫克 / 升
pH 值	6 至 7
溫度	40 °C

亦可以使用氯化鎳或醋酸鎳以取代硫酸鎳之浴。除了二甲胺基硼烷外，二乙胺基硼烷亦適合作為還原劑。

除了鎳外，亦可以以習用方法使鈷，銅或其它金屬沉積。在一項額外的方法變異中，亦可以形成電解沉積層以取代由無電法產生之層。為此目的，亦可以使用習用沉積法 (較佳為鎳層)。可以自無電或電解金屬噴鍍浴，使額外金屬層可以沉積在該第二金屬層上。

該已描述方法適於在該基材表面上形成導體結構。根據此目的，可以使用不同的形成結構法技術。該導體結構可以，例如，經由蝕刻方法形成，其包括塗敷適合蝕刻阻劑 (例如，光阻劑箔，光阻劑樹脂或網板印染清漆) 至所獲得金屬層上。經由光阻劑所必須之曝光，並顯像以形成該結構後，經由蝕刻移除不分配給後者導體結構之該已曝光金屬層區域。接著，該光阻劑可以與所形成電路載體分離。另一種方法變數包括在該金屬層形成前，經由塗敷並建構光阻劑層以產生欲形成之導體結構。在該情況下，在該金

## 五、發明說明( 13)

屬噴鍍法中，可自動產生該金屬結構。該金屬噴鍍法完成後，除去該光阻劑層，使該導體結構維持在不被光阻劑覆蓋的地方。當然，亦可以使用組合技術，例如，所謂半添加物技術，其中係首先在全部表面上形成金屬層，接著塗敷光阻劑層至該層上。經由曝光並顯像，構成該光阻劑層後，使額外金屬層沉積在該已曝光區域上。已移除該光阻劑後，經由蝕刻移除不等於該導體結構之該首先塗敷之金屬層區域。

根據本發明之方法亦適於形成等離子體蝕刻罩護劑。例如，將這些罩護劑塗敷至已製成之電路載體上，借助於這些罩護劑，接著可以經由輝光放電法，將穿孔蝕刻入該基材中。製造這些罩護劑之方法相當於在電路載體上製造導體結構之方法。計劃在該基材中形成之穿孔亦必需如所獲得該金屬層中之穿孔，因此該等離子體蝕刻氣體可以經由該穿孔抵達。

爲了修整電路載體，可以根據上述方法，提供在一或兩側上具有導體道結構之大量電路載體。接著，可以在其全部表面上互相焊接大量這些電路載體(疊層法)。導體道結構可以再於此組件之外表面上製成。爲了連接該組件中之大量導體道，首先形成穿孔，其並在個別層中初切成個別金屬結構。根據此目的，例如，根據上述方法，在該外側上形成適合之金屬罩護劑，然後經由這些罩護劑中所含之穿孔，例如，在輝光放電中將穿孔蝕刻入該基材中。接著，可以經由電鍍法以金屬塗覆所製成之該穿孔壁，以使該

(請先閱讀背面之注意事項再  
爲本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(14)

個別導體道互相電連。

現在可以將主動及被動組件以機械及電方法裝配至以此種方法形成之該電路載體外側上。

借助於以下實例，更詳細解釋本發明：

實例1：

基材： Teflon® FEP(公司：美國 DuPont de Nemours 公司)，(大小，40厘米×40厘米×50微米)

反應器： 平行板反應器

頻率： 13.56 MHz

1. 預處理：

氣體 氧氣(100 sccm<sup>1</sup>)/四氫甲烷(40 sccm)

電極溫度 25°C

反應器中之壓力： 160巴

功率密度： 0.63瓦/厘米<sup>2</sup>

處理時間： 8分鐘

<sup>1</sup>) sccm：標準厘米<sup>3</sup>(於25°C下，測定之氣流)

2. 沉積作用：

載體氣體： 氫(155 sccm)/氫(300 sccm)

有機金屬化合物： π-烯丙基-π-環-戊二烯基-鎳

貯藏容器之溫度： 65°C

電極溫度： 80°C



## 五、發明說明 ( 15 )

反應器中之壓力： 160巴  
 功率密度： 0.26瓦/厘米<sup>2</sup>  
 塗覆時間： 10分鐘

## 3. 氧化作用：

氣體： 氧(100 sccm)  
 電極溫度： 80°C  
 反應器中之壓力： 160巴  
 功率密度： 0.63瓦/厘米<sup>2</sup>  
 處理時間： 4分鐘

## 4. 還原作用：

氣體： 氧(100 sccm)  
 電極溫度： 80°C  
 反應器中之壓力： 160巴  
 功率密度： 1.26瓦/厘米<sup>2</sup>  
 處理時間： 6分鐘

將該Teflon<sup>®</sup>箔鋪在平行板反應器之低電極上。使該反應器被抽真空至上述壓力，然後引燃該等離子體。該預處理後，於反應器室壓力下，在汽化器中，使用載體氣體使該鎳化合物通過，在進入該反應器室前，使其立即與該氫氣流結合，然後導入該輝光放電區中。在10分鐘內，在該平滑Teflon<sup>®</sup>表面上成厚度約10與50毫微米間之含鎳非多孔薄

## 五、發明說明 ( 16 )

膜。然後再於上述條件下使該薄膜氧化，接著還原。

於55°C浴溫下，在以下組合物之無電鍍浴中強化所獲得之薄膜：

硫酸鎳 (NiSO <sub>4</sub> (6H <sub>2</sub> O))	20克/升
二甲胺基硼烷	2至3克/升
硫酸鈉	2克/升
乳酸(90重量%)	20克/升
pH值	5.3至5.6

然後以電解方法鍍銅，接著經由已知建構方法，使用印刷電路板科技，自所獲得金屬層形成導體道。

實例2：

基材： Teflon® FEP(公司：美國DuPont de Nemours公司)  
(大小，40厘米×40厘米×50微米)

反應器：平行板反應器

頻率： 13.56 MHz

1. 預處理：

氣體： 氧(100 sccm)/四氟甲烷(40 sccm)

電極溫度： 25°C

反應器中之壓力： 160巴

功率密度： 0.63瓦/厘米<sup>2</sup>

塗覆時間： 8分鐘

## 五、發明說明(17)

## 2. 沉積作用：

載體氣體：	氫(100 sccm)/氫(50 sccm)
有機金屬化合物：	四羰基鎳(50 sccm)
貯藏容器之溫度：	25°C
電極溫度：	25°C
反應器中之壓力：	160巴
功率密度：	0.13瓦/厘米 <sup>2</sup>
塗敷時間：	10分鐘

將Teflon<sup>®</sup>箔鋪在該反應器之低電極上。將該反應器抽真空至上述壓力，然後引燃該等離子體以進行前處理。接著，再自該反應器室移除該預處理氣體，其後導入後續金屬沉積所需之該傳遞氣體氣壓、高至所需壓力，並重新引燃該等離子體。於正常壓力下，使用傳遞氣體使該鎳化合物通過並進入接收燒瓶內，然後經由篩流裝置導入該輝光放電中。在10分鐘內，沉積厚度介於30與100毫微米間之含鎳非多孔薄膜，其在該平滑試樣表面上具有強黏結性。

接著，自該反應器移除該Teflon<sup>®</sup>箔，並塗敷光阻劑至該金屬層上。根據習用方法，經由曝光並顯像使該光阻劑層具有圖式結構。其後，使該經光阻劑曝光之區域經蝕刻，致使這些區域中之該金屬層被移除。然後再除去該光阻劑層。

## 實例3：

基材： Teflon<sup>®</sup>FEP(公司：美國DuPont de Nemours公

五、發明說明 ( )  
18

司)，(大小，40厘米×40厘米×50微米)

反應器： 平行板反應器

頻率： 13.56 MHz

## 1. 前處理：

氣體： 氧(100 sccm)/四氟甲烷(40 sccm)

電極溫度： 100°C

反應器中壓力： 160巴

功率密度： 0.63瓦/厘米<sup>2</sup>

處理時間： 8分鐘

## 2. 沉積作用：

傳遞氣體： 氫(100 sccm)/氫(15 sccm)

有機金屬化合物： 雙-( $\pi$ -環-戊二烯基)鎳(25毫克/分鐘)

貯藏容器之溫度： 90°C

電極溫度： 100°C

反應器中之壓力： 160巴

功率密度： 0.26瓦/厘米<sup>2</sup>

塗覆時間： 4分鐘

## 3. 氧化作用：

氣體： 氧(100 sccm)

電極溫度： 100°C

## 五、發明說明 ( 19 )

反應器中之壓力： 160巴  
 功率密度： 0.63瓦/厘米<sup>2</sup>  
 處理時間： 4分鐘

## 4. 還原作用：

氣體： 氫(100 sccm)  
 電極溫度： 100°C  
 反應器中之壓力： 160巴  
 功率密度： 1.26瓦/厘米<sup>2</sup>  
 處理時間： 6分鐘

將Teflon<sup>®</sup>箔鋪在該反應器之低電極上。將該反應器抽真空至上述壓力，然後引燃該等離子體以進行前處理。為了進行後續金屬沉積作用，在汽化器中於反應器室壓力下，使用氫作為傳遞氣體，使該鎳化合物通過，並在進入該反應器室前，使其與該氫氣流結合，然後導入該輝光放電區中。使厚度介於10與50毫微米間之含鎳薄膜沉積在該試樣表面上，然後於上述條件下被氧化，並還原。

其後在商業上可得之無電鎳浴中強化所獲得薄膜，然後以電解方法鍍銅。使用已知建構方法以形成導體道結構。

## 實例4：

塗覆以下基本材料：

4A) Novoflon，FEP箔(公司：德國，Siegendorf，KG，  
 Nowofol Kunststoffprodukte GmbH & Co.)，50微米厚

## 五、發明說明 ( 20 )

，透明

4B) Teflon® FEP，50微米厚

4C) PTFE箔(公司：德國，Willich，Norton Pampus GmbH)  
，50微米厚

4D) PTFE箔(公司：德國，Willich，Norton Pampus GmbH)，  
一例經蝕刻，50微米厚

於各情況中，該箔為40厘米×40厘米大。其不需額外前處理，即可進行以下四階段等離子體法(表1)。

於各情況中，所使用之該聚合物基材為未經疊層或疊層聚合物箔(載體：約1毫米厚之包銅FR4環氧核心)。使該聚合物經前處理(步驟1)以蝕刻該聚合物表面。在該輝光放電中經8分鐘長蝕刻處理，該表面減少幾微米。右此種方法中，該表面之平均峰谷高度(Ra)減少。此可以由AFM(原子力顯微術)測定證明(表2)。根據此目的，以很微細的點掃描該試樣，且根據DIN 4768/1，以該點之個別位置為變數測定高度範圍(Ra：以[毫微米]表示之平均峰谷高度)。

該金屬沉積產生高比例鎳在該聚合物表面上膜(階段2)。在兩個後續方法步驟中，首先使此膜氧化(步驟3)，然後還原(步驟4)。使具催化活性之鎳種類在該聚合物表面上產生，且，在使用硼烷化合物作為還原劑之無電鎳浴中，這些鎳種類會使金屬鎳/硼膜均勻沉積(浴溫：50°C)。

該金屬鎳層之厚度為約(200-100)毫微米。然後，於100°C下，使該基材回火24小時。其後，以電解方法塗敷15-20微米厚之銅層。

## 五、發明說明 ( 21)

該電解沉積作用後，直接測定該金屬層之黏著強度。分別在實驗4A)及4B)中之該剝離試驗之黏著力為10牛頓/厘米以上，且不需要任何額外回火步驟。

表1：四階段等離子體法

	階段1	階段2	階段3	階段4
方法步驟	基材前處理	金屬沉積作用	層之氧化作用	層之還原作
氣體	O <sub>2</sub> /CF <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /Ar	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
氣流 [sccm/分鐘] <sup>1)</sup>	100(O <sub>2</sub> ) 40(CF <sub>4</sub> )	100(H <sub>2</sub> ) 15(Ar經 由汽化器)	100	100
Ni化合物之用量 [毫克/循環]	-	200 (-5sccm/分鐘) <sup>1)</sup>	-	-
功率[瓦]	1000	300	1000	2000
壓力[巴]	160	160	160	160
處理時間[分鐘]	8	4	4	6
溫度[°C]				
汽化器：	90	90	90	90
供電線：	110	110	110	110
室：	100	100	100	100

<sup>1)</sup> sccm：標準厘米<sup>3</sup>(於25°C下測定之氣流)

## 五、發明說明 ( 22)

表2：經該CF<sub>4</sub>處理之該PTFE箔(試樣4C)之峰谷高度

前處理 [分鐘]	Ra <sup>1)</sup> [毫微米]
0	4.7
2	4.5
4	3.0
8	1.7

於各情況中根DIN 4762/1E//ISO/DIS 4287/1之方法計算，以[毫微米]表示之<sup>1)</sup>Ra平均在1微米2以上。

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

訂 線

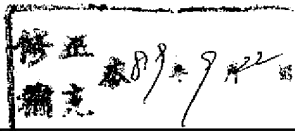


## 四、中文發明摘要(發明之名稱： 金屬化基材之製法 )

爲了製備製造電路載體所需之基材，已知方法爲藉輝光放電法將金屬層塗敷至介電基質上，接著藉電鍍法塗敷額外金屬層。然而這些方法並不適於製備在GHz範圍中之高頻應用所適合之基材。本發明係自前述方法開始，並經由使用氟聚合物及藉輝光放電法使用鎳塗覆這些材料，經由此種方法可以堅固地塗覆該基材之非常平滑表面。可以自無電或電解沉積浴，使該噴鍍金屬經額外金屬層塗覆。

## 英文發明摘要(發明之名稱： VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON METALLISIERTEN SUBSTRATMATERIALIEN )

For manufacturing substrate materials which are needed for the manufacture of electrical circuit carriers, methods are known in which metal layers are applied to a dielectric substrate by means of a glow discharge process and thereafter additional metal layers are applied by means of electroplating processes. These methods however are not suitable for the manufacture of substrate materials which are suitable for high frequency applications in the gigahertz range. The invention starts from the previously-mentioned methods and solves the described problem through the use of fluoropolymers and through coating of these materials by means of a glow discharge process with nickel, since by this means even very smooth surfaces of the substrate can be securely coated. The metallised materials can be coated with additional metal layers from electroless or electrolytic deposition baths.



## 六、申請專利範圍

1. 一種製造噴鍍金屬基材之方法，該噴鍍金屬基材適於製造可以使用在GHz範圍中之電路載體，其中該具有氟聚合物表面之基材經金屬層牢固地塗覆，其步驟包括：
  - a. 使用輝光放電法，經由揮發性鎳化合物之分解使含鎳之第一金屬層沉積在該氟聚合物表面上，並
  - b. 自金屬噴鍍浴，使第二金屬層沉積在該第一金屬層上。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該第一金屬層接著經以下方法步驟處理：
  - a1. 在含氧之氣氛中，經由輝光放電法處理該金屬層，
  - a2. 在含氫之氣氛中，經由輝光放電法處理該金屬層。
3. 根據上述申請專利範圍其中一項之方法，其特徵在於該第二金屬層係經由無電法沉積。
4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其特徵在於沉積鎳層或含鎳與硼或磷之合金屬層作為該第二金屬層。
5. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於使用有機鎳化合物作為該揮發性鎳化合物。
6. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於該第一金屬層形成前，在蝕刻氣體存在下，以輝光放電法預先處理該氟聚合物表面，以此種方式處理之表面很平滑。
7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其特徵在於使用該輝光放電法進行前處理後，該氟聚合物表面之平均峰谷高度Ra最多100毫微米，較佳最多20微米，平均在1微米<sup>2</sup>以上。
8. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於在該蝕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

刻氣體對該表面作用時，將其調整至至少20巴(較佳至少50巴)之壓力。

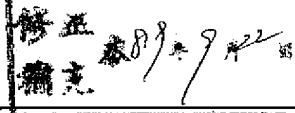
9. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於該氟聚合物表面係在作為該蝕刻氣體之氧/四氟甲烷氣體混合物存在下進行前處理。
10. 一種根據申請專利範圍第1或2項之方法，在該氟聚合物表面上形成導體結構之應用，其包括以適合之蝕刻阻劑建構所獲得之金屬層，並接著蝕刻除去未形成該導體結構之金屬層區域，或以適合光阻劑建構該氟聚合物表面，並接著使金屬層沉積在形成該導體結構之氟聚合物表面之區域中。
11. 一種根據申請專利範圍第1或2項之方法，在該氟聚合物表面上形成進行等離子體蝕刻所需之單護劑之應用，其包括以適合之蝕刻阻劑建構所獲得之金屬表面，並接著蝕刻除去未形成該單護劑之金屬層區域，或以適合之光阻劑建構該氟聚合物表面，並接著使金屬層沉積在形成該單護劑之氟聚合物表面區域中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 六、申請專利範圍

1. 一種製造噴鍍金屬基材之方法，該噴鍍金屬基材適於製造可以使用在GHz範圍中之電路載體，其中該具有氟聚合物表面之基材經金屬層牢固地塗覆，其步驟包括：
  - a. 使用輝光放電法，經由揮發性鎳化合物之分解使含鎳之第一金屬層沉積在該氟聚合物表面上，並
  - b. 自金屬噴鍍浴，使第二金屬層沉積在該第一金屬層上。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該第一金屬層接著經以下方法步驟處理：
  - a1. 在含氧之氣氛中，經由輝光放電法處理該金屬層，
  - a2. 在含氫之氣氛中，經由輝光放電法處理該金屬層。
3. 根據上述申請專利範圍其中一項之方法，其特徵在於該第二金屬層係經由無電法沉積。
4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其特徵在於沉積鎳層或含鎳與硼或磷之合金屬層作為該第二金屬層。
5. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於使用有機鎳化合物作為該揮發性鎳化合物。
6. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於該第一金屬層形成前，在蝕刻氣體存在下，以輝光放電法預先處理該氟聚合物表面，以此種方式處理之表面很平滑。
7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其特徵在於使用該輝光放電法進行前處理後，該氟聚合物表面之平均峰谷高度Ra最多100毫微米，較佳最多20微米，平均在1微米<sup>2</sup>以上。
8. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於在該蝕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線