



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201627770 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：104142348

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 16 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/09 (2006.01)

G03F7/038 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

G03F7/40 (2006.01)

C23C18/31 (2006.01)

H05K3/18 (2006.01)

(30)優先權：2014/12/16

歐洲專利局

14198263.7

(71)申請人：德國艾托特克公司 (德國) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)

德國

(72)發明人：拜倫 大衛 湯瑪士 BARON, DAVID THOMAS (GB)；蘭普瑞赫特 史文

LAMPRECHT, SVEN (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 35 頁

(54)名稱

製造細線之方法

METHOD FOR FINE LINE MANUFACTURING

(57)摘要

本發明提供一種在透明基板上製造細線電路之新穎方法，該方法包括依給定次序之以下步驟：提供透明基板；在該基板之前側之至少一部分上沈積光屏蔽活化層之圖案；將光敏性組合物放置於該基板之該前側上及光屏蔽活化層之該圖案上；利用電磁輻射源自該基板之後側使該光敏性組合物光固化；移除該光敏性組合物之任何未經固化殘留物；及藉此曝露凹入式結構且將至少一種金屬沈積至該等因此形成之凹入式結構中，藉此形成其上具有細線電路之透明基板。該方法達成具有 0.5 μ m 至 10 μ m 之線及空間尺寸之非常均勻之細線電路。

A novel method for the manufacturing of fine line circuitry on a transparent sub-strates is provided, the method comprises the following steps in the given order providing a transparent substrate, depositing a pattern of light-shielding activa-tion layer on at least a portion of the front side of said substrate, placing a pho-tosensitive composition on the front side of the substrate and on the pattern of light-shielding activation layer, photo-curing the photosensitive composition from the back side of the substrate with a source of electromagnetic radiation, re-moving any uncured remnants of the photosensitive composition; and thereby exposing recessed structures and deposition of at least one metal into the thus formed recessed structures whereby a transparent substrate with fine line cir-cuitry thereon is formed. The method allows for very uniform and fine line cir-cuitry with a line and space dimension of 0.5 to 10 μ m.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 100 . . . 基板/透明基板
- 100a . . . 前側
- 100b . . . 後側
- 101 . . . 光屏蔽活化層
- 102 . . . 光敏性組合物
- 102a . . . 光敏性組合物/未經固化光敏性組合物
- 103 . . . 經光固化樹脂層圖案
- 104 . . . 凹入式結構
- 105 . . . 金屬或金屬合金沈積物/金屬或金屬合金

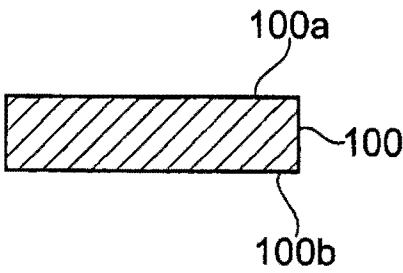


圖 1A

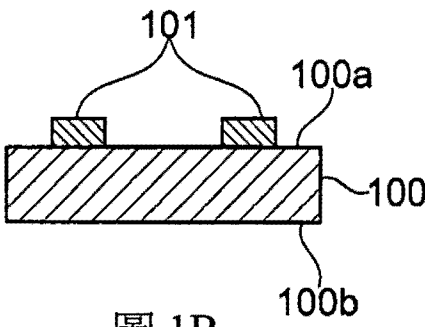


圖 1B

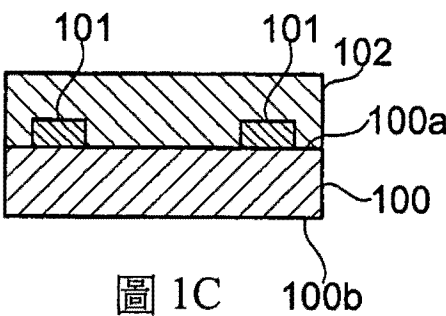


圖 1C

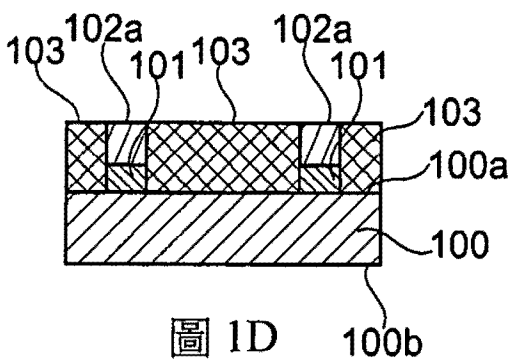
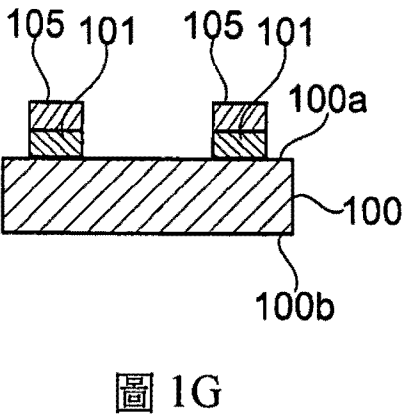
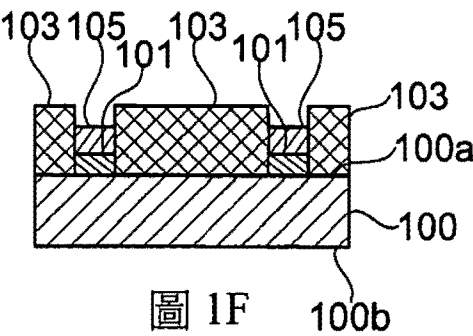
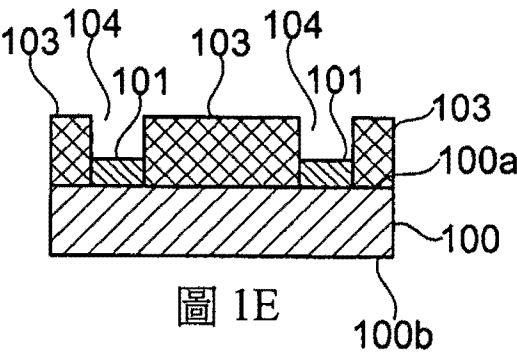


圖 1D



發明摘要

※ 申請案號： 104142348

※ 申請日： 104.12.16

※IPC 分類：

G03F7/09(2006.01)
G03F7/038(2006.01)
G03F7/20(2006.01)
G03F7/40(2006.01)
C23C18/31(2006.01)
H05K3/18(2006.01)

【發明名稱】

製造細線之方法

METHOD FOR FINE LINE MANUFACTURING

【中文】

● 本發明提供一種在透明基板上製造細線電路之新穎方法，該方法包括依給定次序之以下步驟：提供透明基板；在該基板之前側之至少一部分上沈積光屏蔽活化層之圖案；將光敏性組合物放置於該基板之該前側上及光屏蔽活化層之該圖案上；利用電磁輻射源自該基板之後側使該光敏性組合物光固化；移除該光敏性組合物之任何未經固化殘留物；及藉此曝露凹入式結構且將至少一種金屬沈積至該等因此形成之凹入式結構中，藉此形成其上具有細線電路之透明基板。該方法達成具有0.5 μm 至10 μm 之線及空間尺寸之非常均勻之細線電路。

●

【英文】

A novel method for the manufacturing of fine line circuitry on a transparent substrate is provided, the method comprises the following steps in the given order providing a transparent substrate, depositing a pattern of light-shielding activation layer on at least a portion of the front side of said substrate, placing a photosensitive composition on the front side of the substrate and on the pattern of light-shielding activation layer, photo-curing the photosensitive composition from the back side of the substrate with a source of electromagnetic radiation, removing any uncured remnants of the photosensitive composition; and thereby exposing recessed structures and deposition of at least one metal into the thus formed recessed structures whereby a transparent substrate with fine line circuitry thereon is formed. The method allows for very uniform and fine line circuitry with a line and space dimension of 0.5 to 10 μm .

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100	基板/透明基板
100a	前側
100b	後側
101	光屏蔽活化層
102	光敏性組合物
102a	光敏性組合物/未經固化光敏性組合物
103	經光固化樹脂層圖案
104	凹入式結構
105	金屬或金屬合金沈積物/金屬或金屬合金

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

製造細線之方法

METHOD FOR FINE LINE MANUFACTURING

【技術領域】

本發明係關於一種用於製造細線電路之方法。該方法適用於在透明基板上製造印刷電路板、IC基板、高密度互連件及進階封裝基板以及諸如此類者。

【先前技術】

電子裝置之正在進行之小型化需要允許較佳線及空間密度(L/S)而不顯著增加因此獲得之裝置之成本的先進技術方法。目前在大批量製造中難以以高良率達成10 μm (10 μm 線及空間，L/S)或更小之線寬度及線間距離，而亞微米尺寸在採用矽處理方法之情況下係常見的。

一般而言，藉由所謂之半加成方法(SAP)生產細線電路。此方法由以下組成：為基板在其(整個)表面上提供銅層。然後，將乾燥膜抗蝕劑放置於銅層之稍後應充當導電線的彼等部分上。藉由蝕刻步驟移除多餘的銅。最後，又移除乾燥膜。此方法良好地適用於具有10 μm 至30 μm 或更大之銅線厚度之裝置(諸如高密度互連件)且其中個別銅線具有類似線寬度。當將銅線之大小減小為低於10 μm 時，該方法變得太不可靠且產生太多碎屑而無法經濟地使用。當具有不大相同之線寬度之銅結構之基板待形成時，該半加成方法經歷局部電流密度分佈效應，從而造成非保形電鍍結果。較小線通常經歷超載，而較寬線僅被部分地填充。

US 8,268,400 B2揭示製造適用於IC基板之細線結構之方法。US

8,268,400 B2中闡述之方法包括以下步驟：a)將導電粒子沈積於基底材料之表面上，b)使基底材料起電且藉此使用細微粒子作為陰極，c)無電極電鍍至帶電之導電粒子上。導電粒子可沈積於進一步包括可經歷UV照射(亦使用光罩以允許獲得結構化)之光敏性樹脂之調配物中。

EP 0 243 121 A2涉及用於在透明基板上製造導電電路圖案之方法，其包括以下步驟：a)舉例而言藉由網版印刷形成由氧化銦錫或摻銻氧化錫製成之經結構化導電膜，b)在該經結構化導電膜上形成第一不透明塗層，c)烘烤第一塗層，d)在基板之整個表面上形成第二塗層，e)視情況地，預烘烤第二塗層，f)利用光源自基板之後面照射且藉此固化不在第一膜之頂部上的第二膜之部分，g)移除未經固化膜，h)視情況地，後烘烤第二膜。第一塗層可係含有放置於第一塗層之頂部上之染料或顏料(其則會抑制步驟f)中之第二塗層之固化)之有機聚合物。此方法係極其費力之方法且不允許形成極其細線。此外，該文獻無法教示任何電鍍方法且實際上係關於用於液晶顯示器中之三色濾光器。

雷射當今廣泛用於封裝工業中。雷射之一個最主要優點係甚至可用以結構化金屬或介電質之聚焦光束。因而，對上文概述之半加成方法之替代係形成於基板上之介電質或電解銅層之雷射切割方法。然而，此係耗時方法且因而不適用於任何大規模市場應用。

US 7,569,331 B2教示由黏結劑、金屬奈米粒子及吸收傳播材料組成之層之雷射誘發之結構化方法。可利用雷射黏結劑且因此，表面上之剩餘金屬奈米粒子產生導電層(第3欄，1. 52-57)或線(第4欄，1. 6-20)。

US2005/0276933 A1係關於使用電磁能量源(諸如雷射)之導電圖案製造方法。該方法包括：a)提供由塑膠、聚酯或玻璃製成之基板，b)選擇性地藉由噴墨印刷或在表面之整個部分上沈積含有金奈米粒子之

甲苯溶液，及c)藉由雷射移除揮發物且熔融金奈米粒子以在基板上形成圖案。可藉由微壓印進一步結構化金屬。

WO 2013/024280 A1教示用於細線電路圖案之方法之使用，該方法包括以下步驟：a)提供基板，b)將包括奈米粒子之油墨沈積於該基板上，c)利用雷射加熱油墨以便移除任何揮發物且藉此形成奈米粒子之經結構化層，及d)自表面移除任何未經固化奈米粒子。此外，因此形成之層可用於以電解方式將銅沈積於其上。此沈積並非定向的且將不利地增加因此形成之線及溝渠(例如)沿橫向方向之大小。銅溝渠之此橫向生長導致個別銅線之間的間隙之非所要減小。

US 2003/0146019 A1揭示將金屬奈米粒子沈積於介電基板上且利用雷射燒結此等奈米粒子以在其上產出導電圖案之類似方法。該文獻未述及該圖案上之任何另外金屬沈積。

製造細線電路中之另一常見問題係過度電鍍問題。金屬至形成於介電質中之溝渠及孔洞中之電解沈積通常導致緊挨著此等溝渠及孔洞形成之金屬之超載。此尤其係針對板面電鍍方法之情形，但亦係針對半加成方法(見上文)之情形。此在嘗試填充具有低於10 μm (線及空間)之尺寸之溝渠及孔洞時具有特定關聯。過度電鍍之特殊形式在此項技術中稱為蘑菇狀電鍍。此蘑菇狀電鍍通常在用金屬填充小溝渠及孔洞且金屬沈積導致在剖面中具有蘑菇狀外觀之過度電鍍之情況下發生。

發明目標

因而，本發明之目標係提供一種用於形成克服上述限制之細線電路之方法。本發明之另一目標係避免蘑菇狀電鍍或過度電鍍之問題。本發明之又一目標係提供一種允許形成均勻分佈之金屬或金屬合金線之方法。

【發明內容】

上述目標係藉由根據本發明之用於在透明基板上製造細線電路之方法來解決，該方法包括依給定次序之以下步驟

- (i) 提供具有前側(100a)及後側(100b)之透明基板(100)；
- (ii) 在該基板(100)之該前側(100a)上提供光屏蔽活化層(101)之圖案；
- (iii) 將光敏性組合物(102)放置於包含光屏蔽活化層(101)之該圖案之該基板(100)之該前側(100a)上；
- (iv) 利用電磁輻射源自該基板(100)之該後側(100b)使該光敏性組合物(102)光固化；
- (v) 移除該光敏性組合物(102a)之任何未經固化殘留物；以及藉此選擇性地曝露光屏蔽活化層(101)之該圖案上之凹入式結構(104)；及
- (vi) 藉由無電極電鍍方法將至少一種金屬或金屬合金(105)沈積至該等因此形成之凹入式結構(104)中。

沈積至該等凹入式結構(104)中之金屬或金屬合金(105)形成細線電路。本發明之一優點係可利用具有 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 之線寬度之金屬或金屬合金線大小製造細線電路，且因而允許可靠地獲得 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 之線及空間密度(L/S)。

尤其有用的係本發明提供一種用於形成具有 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 之線寬度之金屬或金屬合金線之方法。在步驟(vi)中使用無電極電鍍允許選擇性地填充在步驟(i)至(v)中形成之微小結構而不對其造成損壞。諸如氣相沈積方法或電解電鍍之其他方法將金屬非選擇性地沈積於表面上，此需要用以自非所要區移除金屬或金屬合金之步驟。諸如揭示於WO 2014/104846 A1中者之刮刀塗覆不適合用以填充在步驟(i)至(v)中形成之微小結構，此乃因在該情形中施加力，從而導致對彼等結構之損壞。因此無法形成具有 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 之線寬度之金屬或金屬合

金線。

本發明之另一優點係可製造細線電路而無任何過度電鍍，此減少金屬浪費的量且省略需要用以移除任何過度電鍍之金屬的化學機械拋光步驟。

本發明之又一優點係該等金屬或金屬合金結構(諸如利用其形成之溝渠)在高度上係均勻的。此有益於裝置內之電流分佈。

【圖式簡單說明】

圖1係根據本發明之在透明基板上提供金屬或金屬合金之細線之方法之示意性表示。

圖2係根據本發明之在具有填充有諸如金屬之導電物質之通孔之透明基板上提供金屬或金屬合金之細線之方法之示意性表示。

圖3係根據本發明之在透明基板上提供金屬或金屬合金之細線之方法之較佳實施例之示意性表示。

【實施方式】

在根據本發明之方法之第一步驟(i)中，如在圖1A中所展示，提供基板(100)。此基板具有彼此相對置定位之前側(100a)及後側(100b)。較佳地，前側(100a)與後側(100b)平行於彼此。將在根據本發明之方法中使用之基板係透明基板。在本發明之內容脈絡中之透明度應理解為，在步驟(iv)中用以使位於基板(100)之前側(100a)上之光敏性組合物光固化之電磁輻射可實質上透射基板(100)。實質上透射應較佳地理解為，80%之電磁輻射可通過透明基板，亦即，電磁輻射不被透明基板(100)吸收或反射。若基板僅允許電磁輻射之較低透射，則增加在步驟(iv)中使光敏性組合物光固化之時間以便達成基板(100)之前側(100a)上之經完全光固化光敏性組合物係可能的。

透明基板(100)之厚度取決於該基板(100)上之應用。較佳的係透明基板(100)之厚度低於3 mm，更佳地其介於自10 μ m至2 mm之範圍

內，甚至更佳地介於自50 μm 至1 mm之範圍內。具有超過3 mm之厚度之基板(100)通常允許步驟(iv)中之電磁輻射之太低透射，此乃因自後側穿透之光可散射且被基板(100)吸收。然而，此可藉由增加在步驟(iv)中使光敏性組合物(102)光固化之時間以便達成基板(100)之前側(100a)上之經完全光固化光敏性組合物而加以補救。

用於將在根據本發明之方法中使用之基板(100)之較佳材料係玻璃及透明聚合物材料。適合玻璃係選自硼矽玻璃、石英玻璃、矽石玻璃、氟化玻璃。適合透明聚合物材料係選自聚醯亞胺、聚對苯二甲酸乙二酯、聚乙烯、聚丙烯、聚醋酸乙烯酯及聚乙烯醇以及前述各項之混合物及複合物。更佳的係硼矽玻璃、石英玻璃及矽石玻璃，此乃因此等材料對UV光高度透明。

可視情況地在任何進一步處理之前清洗、蝕刻及/或沖洗基板(100)。此類清洗、蝕刻及沖洗步驟在此項技術中係已知的。清洗可藉由使基板與溶劑及/或包括表面活性劑之水溶液接觸或藉由電漿處理而完成，蝕刻可藉由使基板與鹼性及/或酸性水溶液接觸而完成，且沖洗可藉由使基板與水接觸而完成。

在如圖1B中展示之步驟(ii)中，在基板(100)之前側(100a)上提供光屏蔽活化層(101)之圖案。藉由將處理溶液沈積於基板(100)之前側(100a)上而提供光屏蔽活化層(101)之此圖案。可藉由將處理溶液印刷於基板(100)之前側(100a)之至少一部分上且視情況地繼之以隨後乾燥而沈積光屏蔽活化層(101)之此一圖案。光屏蔽活化層(101)之此圖案具有雙重功能性。其在步驟(iv)中用作光屏蔽層且因而允許對在步驟(iii)中沈積之光敏性組合物之選擇性固化，且進一步用作用於步驟(vi)中之無電極金屬沈積之活化層。

光屏蔽活化層(101)之圖案之寬度較佳地介於自0.1 μm 至30 μm 之範圍內、更佳地自0.5 μm 至15 μm 、甚至更佳地自0.5 μm 至10 μm 、最

佳地自1 μm 至7 μm 之範圍內。光屏蔽活化層(101)之圖案之高度較佳地係1 nm至1 μm ，更佳地其介於自5 nm至500 nm之範圍內，甚至更佳地其介於自10 nm至200 nm之範圍內，最佳地其介於自25 nm至100 nm之範圍內。

可藉由印刷方法或藉由此項技術中已知之半加成方法沈積處理溶液。較佳地，藉由印刷方法沈積處理溶液。印刷方法更佳地係選自由以下組成之群組：噴墨、網版印刷或凹版印刷。在處理溶液沈積於基板(100)之前側(100a)之至少一部分上之後，藉助於升高溫度及/或減小壓力來使處理溶液乾燥。此可藉由將其上沈積有處理溶液之基板(100)放置於(真空)烘箱、真空室、雷射器中或紅外線乾燥器下面。

處理溶液包括至少一種導電不透明粒子或其前驅物、至少一種溶劑，以及視情況地表面活性劑、聚合物黏結劑及/或黏著促進劑中之一或多者。

處理溶液含有至少一種導電不透明粒子或其前驅物。導電不透明粒子或其前驅物可係金屬或非金屬。金屬導電不透明粒子可係來自銅、鈮、鉑、銀、鐵、鈦、鎳、鎢、鈮粒子以及由前述各項之合金製成之粒子之一或多者；非金屬導電不透明粒子可係來自基於碳之導電不透明粒子及導電聚合物之一或多者。基於碳之導電不透明粒子係導電碳黑、石墨、石墨烯及碳奈米管。導電聚合物係(舉例而言)聚苯胺、聚吡咯、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)聚苯乙烯磺酸鹽(PEDOT:PSS)及聚噻吩。基於碳之導電不透明粒子及金屬導電不透明粒子係較佳。金屬導電不透明粒子係更佳的。銅及鈮粒子作為導電不透明粒子係尤其較佳的。

較佳的係，金屬導電不透明粒子及基於碳之導電不透明粒子之平均大小(d_{50})係在介於0.1 nm至1 μm 之範圍內，更佳地在介於1 nm至200 nm之範圍內，甚至更佳地其在介於2 nm至100 nm之範圍內，最佳

地其在介於5 nm至50 nm之範圍內。出於兩個原因，使用較小粒子係較佳的。較小粒子(尤其係具有100奈米或更小之平均大小(d_{50})之奈米粒子)具有顯著低於塊體材料之熔融點。此外，較小粒子(諸如奈米粒子)之間的黏著力顯著高於塊體材料間的黏著力。

在沈積處理溶液之後，可在基板(100)之前側(100a)之至少一部分上使其乾燥。在將處理溶液沈積於基板(100)之前側(100a)之至少一部分上之後使處理溶液乾燥時，移除溶劑，且減小個別導電不透明粒子之間的距離且藉此形成光屏蔽活化層(101)之圖案。若處理溶液之濃度及黏度係充分高的，則可能不需要此乾燥步驟。

表述語「平均大小」在本文中係定義為藉由動態雷射散射(DLS)量測獲得之粒子大小分佈之 d_{50} 值(粒子大小分佈之數量中值)。粒子大小分佈之 d_{50} 值意指50%之粒子具有低於或等於給定 d_{50} 值之直徑。可對來自BeckmannCoulter之儀器DelsaNano C執行DLS量測，其中量測及儀器參數設定係：光偵測角度：165°，波長：658 nm，胞元中心：z=6.3 mm；x=7.55 mm。可審查針對溶液中之粒子之樣本的量測之再現性。自粒子散射之雷射光之強度之變化可係自相關的以給出對應強度分佈以及可根據ISO 22412:2008計算之平均粒子直徑及多分散性指數。

聚結係含有諸如根據本發明之導電不透明金屬及非金屬粒子之小粒子之分散液中之典型現象。為防止聚結，表面活性劑及可係聚合物(諸如聚乙烯吡咯啉酮(PVP))及澱粉或金屬保護膠體(諸如錫)之適合保護膠體可與導電不透明粒子一起調配於處理溶液中。

在本發明之一項實施例中，處理溶液包括鈮/錫膠體作為導電不透明粒子。此膠體係自鈮鹽、錫(II)鹽以及無機酸獲得。較佳鈮鹽係氯化鈮。較佳錫(II)鹽係氯化錫(II)。無機酸可係鹽酸或硫酸，較佳地鹽酸。膠體係透過藉助於氯化錫(II)將氯化鈮還原為鈮而形成。氯化

鈮至膠體之轉化係完全的；因而，膠體不再含有任何氯化鈮。當使用鈮/錫膠體作為導電不透明粒子時，在根據本發明之方法中包含緊接在沈積處理溶液(步驟(ii))之後或緊接在無電極金屬電鍍(步驟(vi))之前的促進步驟係有利的。

在本發明之一項實施例中，處理溶液包括銅粒子作為導電不透明粒子。可(舉例而言)在存在表面活性劑及/或保護膠體(諸如聚乙烯吡咯啉酮(PVP))之情況下藉由溶解於諸如水之溶劑中之銅鹽(諸如硫酸銅)之還原過程而製備適合銅粒子。在利用能夠將銅鹽還原為金屬銅(舉例而言硼氫化鈉)之還原劑還原銅鹽時，形成金屬銅粒子且用防止聚結之表面活性劑及/或保護膠體塗佈該銅粒子之表面。可藉由比色或光譜方法容易地監測此還原過程之進程。金屬銅粒子之平均大小取決於諸如以下之各種因素：溶液中之銅鹽之濃度、溶劑、還原劑之強度、表面活性劑及/或保護膠體之濃度以及表面活性劑及/或保護膠體可提供之機制(諸如因此形成之粒子之電空間、空間及靜電穩定)。用於此類金屬銅粒子之適合合成方法在此項技術中係廣為人知的且可發現於(舉例而言)T. Han等人之Optoelectronic and Advanced Materials (Rapid Communications, 2010年, 4 (2), 180-183, 其中之第2.2章)中。合成銅奈米粒子之另外方法概述於S. Magdassi等人之Materials (2010, 3, 4626-4638)中。適合銅奈米粒子分散液可購自Intrinsiq Materials, 商標名為CI-002。

在本發明之另一實施例中，可使用導電不透明粒子之前驅物。其實例係利用還原劑之鈮鹽，該等還原劑原位形成鈮粒子或形成可在溶液中或在乾燥或沈積(電解沈積)時聚合之導電聚合物的單體。典型鈮鹽係氯化鈮(II)，適合還原劑係甲醛、甲酸、次磷酸鹽、乙醛酸或其前驅物、基於硼之還原劑(諸如硼氫化物或二甲胺基硼烷)以及肼。單體係(舉例而言)吡咯、苯胺或噻吩。單體可藉由此項技術中已知之

手段被聚合。

溶劑較佳地經選擇為水、一元醇(諸如甲醇、乙醇、異丙醇、正丙醇、正丁醇、異丁醇、第三丁醇、戊醇)、二元醇(諸如乙二醇、二甘醇、三甘醇、1-甲基-1,2-乙二醇)、極性無質子溶劑(諸如二甲基甲醯胺)中之一或多者。

較佳的係，僅使用具有200℃或以下、更佳地100℃或以下之沸點之溶劑或溶劑之混合物，以促進在後續乾燥步驟中移除溶劑。

可視情況地添加至處理溶液之黏著促進劑通常係矽烷、鋇酸鹽、鈦酸鹽、混合物、前述各項之水解及縮合產物中之一或多者。

可視情況地添加至處理溶液之黏結劑通常係聚胺基甲酸酯、聚丙烯酸酯、聚矽氧、聚矽氧烷以及基於環氧之材料中之一或多者。此等選用的黏結劑及黏著促進劑將增加導電不透明粒子至基板(100)之前側(100a)之黏著性。

選用的表面活性劑經選擇為非離子、陰離子、陽離子或兩性表面活性劑中之一或多者。此選用的表面活性劑可處理溶液藉由靜電、空間及/或電空間手段提供穩定。諸如澱粉、PVP或錫之保護膠體亦可包含於處理溶液中以穩定個別導電不透明粒子。

處理溶液可進一步包括改良在乾燥之後旋即形成之層之光屏蔽性質的一或多種染料及/或一或多種顏料。

處理溶液可進一步包括用以穩定此分散液之典型添加劑。通常，可添加流變改質劑(諸如增稠劑)或觸變添加劑以使處理溶液之黏度改質。可為有利的係增加處理溶液之黏度以便使其穩定，或可為有利的係在處理溶液應噴射至基板上之情形中減小其黏度。pH調節劑(諸如鹼或酸)亦可用於處理溶液中，此乃因熟習為此項技術者已知的係含於其中之粒子之電動電位可係pH相依的。可添加消泡劑以消除在處理溶液之沈積期間之任何泡沫形成。

處理溶液中之導電不透明粒子或其前驅物之濃度可取決於應用及其中之粒子之大小以及其穩定而變化很大。通常，較小粒子僅允許處理溶液中之較低濃度，此乃因聚結趨勢隨著其大小減小而增加。一般而言但非限制，處理溶液中之導電不透明粒子或其前驅物之濃度介於自0.1重量%至95重量%之範圍內，較佳地介於自0.5重量%至30重量%之範圍內，更佳介於自1重量%至15重量%之範圍內。

視情況地，可在步驟(ii)之後包含熟習此項技術者已知之沖洗及清洗步驟，以便移除尤其不利於在步驟(iii)中之液體及可印刷抗蝕劑之沈積之粉塵、塵土或諸如此類者。

在如圖1C中展示之步驟(iii)中，將光敏性組合物(102)沈積於包含所形成之光屏蔽活化層(101)之圖案的基板(100)上。光敏性組合物(102)可放置於包含光屏蔽活化層(100)之基板(100)之整個前側(100a)上或其部分上。適合光敏性組合物係選自諸如以下之材料：乾燥膜(在此項技術中有時稱為乾燥抗蝕劑或乾燥膜抗蝕劑)、液體抗蝕劑、可印刷抗蝕劑及光可成像介電質。較佳地，光敏性組合物係乾燥膜。

乾燥膜包括至少一種樹脂(在此項技術中有時亦稱為黏結劑)、至少一種光起始劑及至少一種可聚合化合物。除前述組分之外，乾燥膜亦可包括諸如穩定劑及填充劑之化合物。

含於乾燥膜中之至少一種樹脂可係選自聚合物材料，其選自以下各項中之一或多者：丙烯酸酯、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物(EEAC)、乙烯/丙烯酸甲酯共聚物(EMA)、乙烯/丙烯酸共聚物(EAA)、乙烯/丙烯酸丁酯共聚物(EBA)、聚甲基戊烯(PMP)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚矽氧、矽氧烷、聚醯亞胺、聚醯胺、聚醋酸乙烯酯、聚醋酸乙烯酯/(甲基)丙烯酸、經水解聚醋酸乙烯酯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、具有馬來酸酐及酯之聚苯乙烯共聚物、聚偏氯乙烯、偏氯乙烯/丙烯腈共聚物、偏氯乙烯/丙烯酸甲酯共聚物、偏氯乙烯/乙酸乙烯

酯共聚物、聚氯乙烯、聚氯乙烯/乙酸、飽和及不飽和聚胺基甲酸酯、丁二烯/丙烯腈共聚物、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物、丙烯酸甲酯/丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物、2-氯-丁二烯-1,3聚合物、氯化橡膠、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物、具有自約4,000至1,000,000之平均分子量之聚乙二醇之高分子量聚氧化乙烯、含有丙烯酸酯或丙烯酸甲酯基團之環氧化物、諸如自化學式為 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (其中 n 係2至10之整數)之聚亞甲基二醇與以下各項之反應產物製備之共聚酯：(1)六氫化對苯二甲酸、癸二酸及對苯二甲酸，(2)對苯二甲酸、苯二甲酸及癸二酸，(3)對苯二甲酸及癸二酸，(4)對苯二甲酸及苯二甲酸，以及(5)自該等二醇製備之共聚酯與(a)對苯二甲酸、苯二甲酸及癸二酸以及(b)對苯二甲酸、苯二甲酸、癸二酸及己二酸之混合物；耐綸(nylon)或聚醯胺，諸如N-甲氧基甲基聚己二醯己二胺、乙酸纖維素、乙酸琥珀酸纖維素、乙酸丁酸纖維素、甲基纖維素、乙基纖維素、苯基纖維素、聚碳酸酯、聚乙烯醇縮丁醛、聚乙烯醇縮甲醛以及聚甲醛，以及前述各項之環氧基或摻合物。

另一選擇係，使用耐鹼聚合物作為樹脂係可能的。對經固化光敏性組合物之鹼性介質之穩定性係有利的，此乃因諸多無電極金屬電鍍浴液(諸如本文中所闡述者)係鹼性的。較佳地，使用以下各項作為樹脂：耐鹼聚合物，諸如經聚矽氧改質之丙烯酸酯或環氧樹脂與經聚矽氧改質之丙烯酸酯之摻合物(參見(舉例而言)F. Habib, M. Bajpai, *Chemistry & Chemical Technology*, 2010, 4 (3), 第205至216頁)；耐鹼環氧樹脂，諸如揭示於EP 0 138 209 A2中者；或陽離子可聚合複合物，諸如揭示於US 7,985,477 B2中者。樹脂之選擇取決於在稍後步驟中用以自表面移除任何未經固化樹脂之顯影劑溶液，且反之亦然。

在另一較佳實施例中，用於樹脂之聚合物材料係選自由以下各項組成之群組：丙烯酸酯、含有丙烯酸酯或丙烯酸甲酯基團及環氧基

之環氧化物，以及聚甲基戊烯。用於樹脂之以下聚合物材料係更佳的：丙烯酸酯，其具有20000至200000、更佳地25000至150000且最佳地30000至100000之分子量 M_w 。聚合物之 T_g 應在介於20℃至300℃、更佳地30℃至280℃且更佳地40℃至250℃之範圍內，如根據ISO11357-1所量測。分子量太高將導致所選溶劑之溶解度減小。在分子量太低之情況下，對處理溶液(鹼性、氧化以及酸性)之敏感性往往不足。 T_g 亦必須不能太低，此乃因在此情形中，對聚合物膜之敏感性在處理化學物質之升高溫度下不足。

可聚合化合物係單體、寡聚物或具有至少一個(較佳地兩個)烯烴雙鍵之聚合物。可聚合化合物在曝露於電磁輻射時聚合以形成高度交聯網，從而纏結樹脂，使得所曝露之區變得較不溶於顯影劑溶液中且展現充分的抗機械性及抗化學性以用作電鍍抗蝕劑。適合用作可聚合化合物之化合物之實例係乙烯醚、丙烯酸酯、具有烯丙基之化合物、苯乙烯及其衍生物。可聚合化合物之適合實例在此項技術中係已知的且可發現於US 3,380,831、EP 1 117 006 A1及WO 2009/097051 A1中。

適合乾燥膜組合物(舉例而言)揭示於EP 1 117 006 A1, WO 2009/097051 A1, US 4,992,354 A, US 2006/0199920 A1中。適合乾燥膜及用於其之樹脂例示性地可購自DuPont™，商標名為WBR 2000及Riston® Special FX 900系列；購自Cygnit Electronics股份有限公司，商標名為Opti-tec 5013；購自Masterbond股份有限公司，商標名為UV 15X-5；購自Hitachi Chemicals有限公司，商標名為PHOTEC RD-2015。

光起始劑在此項技術中係已知的且取決於其性質(諸如乾燥膜調配物中之溶解度)而被選擇。通常，使用過氧化合物(諸如過氧化苯甲醯)、過硫酸鹽(諸如過硫酸銨)以及偶氮化合物(諸如偶氮二異丁腈)。

此外，可使用鏈轉移劑(諸如含硫化合物(諸如烷基硫醇、二烷基二硫醚或硫代羧酸)或烷基醇)以便調節聚合物之分子量。此外，敏化劑(諸如丙酮及二苯基酮)可包含於乾燥膜調配物中。

可添加穩定劑(諸如對苯二酚)以增加乾燥膜調配物之壽命及其對熱固化之抗性。可添加增塑劑(諸如苯二甲酸、聚氧化乙烯或聚乙二醇)以改變乾燥膜之可撓性及硬度。如含於乾燥膜調配物中之組分之芳族三唑、噻唑、矽烷(諸如3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷)及脂肪族咪唑可用以增加乾燥膜至下伏基板之黏著。可添加諸如揭示於WO 2012/016932 A1中之填充劑以增加乾燥膜之機械性質。

一般而言，乾燥膜含有約50重量%至90%重量%樹脂、9.99重量%至40重量%可聚合化合物、0.01重量%至10%重量%光起始劑。

液體抗蝕劑在此項技術中係已知的且市場上有售。可在本發明中用作液體抗蝕劑之適合組合物可購自Henkel，商標名為Loctite® 3192™、3193HS™、3194™、3195™、5192™。類似地，光可成像介電質在此項技術中係已知的。可用作光可成像介電質之適合組合物可購自Dow，商標名為Cyclotene™ 3000、4000及6000。

可以液體形式藉由諸如浸塗、旋塗、棒塗、簾式塗佈、噴塗、網版印刷、電泳沈積及輥塗之方法將光敏性組合物(102)沈積至透明基板(100)之前側(100a)之至少一部分上以及光屏蔽活化層(101)之圖案上。在另一實施例中，首先由液體樹脂製成載體箔上之乾燥膜，且然後(舉例而言)藉由熱輥層壓、濕法層壓或真空層壓將此乾燥膜層壓至透明基板(100)之前側(100a)以及光屏蔽活化層(101)之圖案上。需要此一載體箔係由於稍後用作乾燥膜中之樹脂之聚合物材料無法製造成箔。用於將光敏性組合物沈積至透明基板上之較佳方法係液體樹脂之輥塗、液體樹脂之網版印刷、對基板之浸塗，或各別乾燥膜(由乾燥膜及載體箔組成)至基板(100)之前側(100a)及光屏蔽活化層(101)之圖

案上之層壓。更佳的係液體樹脂之網版印刷、液體樹脂之輥塗，以及各別乾燥膜(其由乾燥膜及載體箔組成)至透明基板(100)之前側(100a)上之層壓。最佳的係各別乾燥膜(由乾燥膜及載體箔組成)至透明基板(100)之前側(100a)及光屏蔽活化層(101)之圖案上之層壓。

由光敏性組合物(102)形成之層較佳地具有0.1 μm 至20 μm 、較佳地1 μm 至15 μm 、更佳地2 μm 至12 μm 、最佳地5 μm 至10 μm 之厚度。

在本發明之一較佳實施例中，光敏性組合物之折射率 n_P 與透明基板之折射率 n_T 實質上相同。實質上相同應理解為各別折射率之差係極小的，亦即，低於0.1。透明基板之折射率 n_T 與光敏性組合物之折射率 n_P 之差 Δn 係較佳地介於0.0與0.1之間，更佳地介於0.0與0.05之間。甚至更佳地，針對在步驟(iv)中使用之電磁輻射之波長，透明基板之折射率 n_T 與光敏性組合物之折射率 n_P 之差 Δn 係介於0.0至0.1、最佳0.0至0.05之上述範圍內。此允許將形成之細線電路之較好解析度，此乃因避免了透明基板與光敏性組合物之界面處之散射。

各種形式之玻璃之折射率介於1.45至2.14之範圍內(鈉-D-線， $\lambda=589\text{ nm}$)。石英玻璃具有1.46之折射率。數種市售且適合光敏性組合物之折射率 n 係(舉例而言)：

Opti-tec 5013 (來自Cygnet Electronics Ltd.)	$n = 1.54$
Loctite 3192 TM (來自Henkel AG & Co. KG)	$n = 1.50$
Loctite 3193HS TM (來自Henkel AG & Co. KG)	$n = 1.52$
Loctite 3194 TM (來自Henkel AG & Co. KG)	$n = 1.52$
Loctite 3195 TM (來自Henkel AG & Co. KG)	$n = 1.52$

在如圖1D中展示之步驟(iv)中，將基板(100)、放置於該基板(100)之前側(100a)上之光屏蔽活化層之圖案及光敏性組合物自基板(100)之後側(100b)曝露於電磁輻射。電磁輻射使未放置於基板(100)上之光屏蔽活化層(101)之圖案之頂部上的光敏性組合物之部分光固

化(亦即，聚合)，且藉此形成經光固化樹脂層圖案(103)。光屏蔽活化層(101)之圖案阻止放置於其上之光敏性組合物(102a)經光固化，且該光敏性組合物保持未經固化。藉此將光屏蔽活化層(101)之圖案轉印至光敏性組合物(102)及經光固化樹脂層圖案(103)上。

可藉由任何適合源提供本發明中使用之電磁輻射。廣泛使用之源係用於電磁輻射之光源(諸如汞燈、高壓氙燈)或雷射器(諸如氬雷射器或準分子雷射器)。由熟習此項技術者取決於基板及其對給定波長之透射率、光敏性組合物以及特定而言取決於用於其中之光起始劑而選擇光源之波長。若需要，則可採用適合光學濾光器以便吸收特定波長的所發射光。通常，光源包括介於50 nm至600 nm之範圍內之波長，較佳地其係在UV範圍內且因而波長介於自200 nm至400 nm之範圍內。

尤其較佳的係，電磁輻射源係允許進行高度光準直之光源。此高度光準直係藉由使用適合鏡及準直透鏡而達成。此係尤其有利的，此乃因此改良將形成之細線電路之解析度。亦為有利的係儘可能大地減小基板與電磁輻射源之間的距離，此乃因距離太大不利於將形成之細線電路之解析度。

可由熟習此項技術者取決於光敏性組合物、包括於光敏性組合物中之光起始劑及其在光敏性組合物中之濃度以及基板及基板針對給定電磁輻射之透射率而選擇光固化時間及電磁輻射能量。

視情況地，尤其在於步驟(iii)中使用液體抗蝕劑及可印刷抗蝕劑之情況下，在接著的步驟(iv)之前及/或之後以熱方式使層進一步乾燥可係有用的。此步驟有時稱為預烘烤或後烘烤。取決於用於調配含有樹脂層之漆之溶劑，必須調整烘箱溫度及乾燥時間。重要的係達成經乾燥塗層之所要硬度。根據Koenig之對硬度之量測應介於20秒至200秒、更佳地40秒至180秒、最佳地60秒至160秒之範圍內。

在如圖1E中展示之步驟(v)中，藉由使未經固化光敏性組合物(102a)與溶劑接觸而自透明基板(100)移除(剝除)任何未經固化光敏性組合物(102a)，且藉此曝露凹入式結構(104)。由於在步驟(iv)中藉由光屏蔽活化層(101)之圖案界定光敏性組合物之固化，因此亦藉由光屏蔽活化層(101)之圖案界定凹入式結構(104)。用以移除未經固化光敏性組合物(102a)之適合溶劑在此項技術中係已知的且可由熟習此項技術者藉由常規實驗來決定。適合溶劑之清單揭示於藉由全文引用方式併入本文中之WO 2012/016932 A1中。未經固化乾燥膜、液體抗蝕劑、光可成像介電質及可印刷抗蝕劑之移除有時稱為顯影程序。用於其之溶液因此稱為顯影溶液。

較佳地，溶劑(顯影溶液)係選自由以下組成之群組：苶醇、甲酸、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、環己酮、乙醇胺、三乙醇胺、乙二醇單丁醚乙酸酯、乙二醇單乙醚、弱鹼性水溶液(諸如1重量%至5重量% K_2CO_3 或氨水)及其混合物。

藉由浸沒、噴塗或浸塗來使未經固化光敏性組合物(102a)與溶劑接觸。出於剝除目的，將溶劑維持在介於5°C至100°C、更佳地10°C至90°C且最佳地15°C至80°C之範圍內之溫度下。在剝除期間之接觸時間介於自1秒至600秒、更佳地自10秒至540秒且最佳地自20秒至480秒之範圍內。在剝除期間，不損壞透明基板(100)、經光固化樹脂層圖案(103)及光屏蔽活化層(101)。在本發明之內容脈絡中，凹入式結構應理解為經光固化樹脂層圖案(103)中之孔洞或溝渠。

在如圖1F中展示之步驟(vi)中，藉由無電極電鍍方法將至少一種金屬或金屬合金沈積至因此曝露之凹入式結構(104)中至光屏蔽活化層(101)上，且藉此在凹入式結構中形成至少一種金屬或金屬合金沈積物(105)。用於可沈積至凹入式結構中之各種金屬的適合電鍍浴液調配物在此項技術中係已知的。待沈積之適合金屬或金屬合金可選自

銅、鈷、鎳、金、銀、鈮、鉑、鈳、其合金或前述各項之混合物。所沈積之金屬或金屬合金係較佳地選自銅及銅合金。凹入式結構(104)中之光屏蔽活化層(101)催化金屬沈積過程且允許至少一種金屬或金屬合金選擇性沈積至凹入式結構(104)中。光屏蔽活化層(101)之圖案在步驟(iv)中界定光敏性組合物之光固化，且然後在步驟(v)中亦界定經曝露凹入式結構(104)。藉由如此做，光屏蔽活化層(101)之圖案因而亦界定將細線電路形成至該等凹入式結構(104)中之金屬或金屬合金沈積(105)。最後，光屏蔽活化層(101)之圖案界定以本發明之方法形成之細線電路之圖案。由於凹入式結構(104)之寬度係由光屏蔽活化層(101)之寬度界定，因此形成於凹入式結構(104)中之至少一種金屬或金屬合金沈積物(105)之寬度亦由光屏蔽活化層(101)界定。

用於沈積銅之適合電鍍浴液包括至少一種銅離子源及至少一種還原劑。通常，至少一種錯合劑亦含於其中。無電極銅電鍍浴液可包括且未必包括另外組分，舉例而言如穩定劑、表面活性劑、添加劑，如速率控制添加劑、顆粒細化添加劑、pH緩衝劑、pH調節劑、興奮劑及增強劑。此等另外組分(舉例而言)闡述於以下文獻中：US 4,617,205 (特定地其揭示內容在第6欄，1. 17至第7欄，1. 25)、US 7,220,296 (特定地第4欄，1. 63至第6欄，1. 26)、US 2008/0223253 (特定地參閱第0033段及第0038段)，其等以全文引用方式併入本文中。

無電極銅電鍍浴液包括至少一種銅離子源，其可係(舉例而言)任何水溶性銅鹽。銅離子可係(舉例而言而非限制)經添加為硫酸銅、氯化銅、硝酸銅、乙酸銅、甲烷磺酸銅($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{O}_3\text{S})_2$)或其水合物。本發明之無電極銅電鍍浴液中之銅離子之濃度較佳地介於自1 g/l至5 g/l (其對應於0.016 mol/l至0.079 mol/l)之範圍內。

無電極銅電鍍浴液包括至少一種還原劑。適合還原劑係(舉例而言而非限制)甲醛、多聚甲醛、乙醛酸或乙醛酸源、胺基硼烷(諸如二

甲胺基硼烷)、鹼金屬硼酸鹽(諸如 NaBH_4 、 KBH_4)、 NaH_2PO_2 、胼、多糖或糖(諸如葡萄糖)、連二磷酸、乙醇酸或甲酸，或前述酸之鹽。若無電極銅電鍍浴液含有一種以上還原劑，則較佳的係另一還原劑係充當還原劑但無法用作唯一還原劑(參閱US 7,220,296，第4欄，1. 20-43及54-62)之試劑。此另一還原劑在此意義上亦稱為「增強劑」。

術語「乙醛酸源」涵蓋乙醛酸及可轉化成存在於水溶液中之乙醛酸之所有化合物。在水溶液中，含有醛之酸與其水合物呈平衡狀態存在。適合乙醛酸源係二鹵乙酸，諸如二氯乙酸，其將在水性介質中水解成乙醛酸之水合物。替代乙醛酸源係亞硫酸氫鹽加合物，如可水解酯或其他酸衍生物一般。亞硫酸氫鹽加合物可添加至組合物或原位形成。亞硫酸氫鹽加合物可由乙醛酸以及亞硫酸氫鹽、亞硫酸鹽或偏亞硫酸氫鹽製成。

無電極銅電鍍浴液試劑中之還原劑之濃度較佳地介於2 g/l至20 g/l之範圍內。在本發明之一項實施例中，無電極銅電鍍浴液包括其總濃度(亦即，在此處，還原劑之總量)介於自0.027 mol/l至0.270 mol/l(較佳地0.054 mol/l至0.2 mol/l)之範圍內之一或多種還原劑。

無電極銅電鍍浴液亦通常包括至少一種錯合劑。適合錯合劑係(舉例而言而非限制)烷醇胺(諸如三乙醇胺)、羥基羧酸(諸如乙醇酸或酒石酸)、如揭示於WO 2014/154702中之聚胺基二丁二酸(諸如乙二胺-N,N'-二丁二酸)、乙二胺四乙酸(EDTA)、羥乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、環己二胺四乙酸、二乙烯三胺五乙酸，以及四(2-羥基丙基)乙二胺或前述酸之鹽。

無電極銅電鍍浴液中之至少一種錯合劑之濃度較佳地介於自5 g/l至50 g/l之範圍內。在又一實施例中，錯合劑(在此處意指錯合劑之總量)與銅離子之莫耳比係2:1至5:1，更佳地3:1至5:1。此實施例在於沈積期間攪動無電極銅電鍍浴液(較佳地用空氣或惰性氣體(諸如氮或氬)

攪動)之情況下且在除第一還原劑(諸如乙醛酸)之外使用另一還原劑(亦稱為「增強劑」)時係尤其有利的，其中該另一還原劑較佳地係選自乙醇酸、連二磷酸或甲酸，最佳地乙醇酸。

使用上述之還原劑之無電極銅電鍍浴液較佳地採用相對高pH，通常介於11與14或12.5與14之間，較佳地介於12.5與13.5或12.8與13.3之間。通常藉由氫氧化鉀(KOH)、氫氧化鈉(NaOH)、氫氧化鋰(LiOH)、氫氧化銨或四甲基氫氧化銨(TMAH)調整pH。因此，無電極銅電鍍浴液可含有氫氧離子源，如舉例而言(而非限制)上文列舉之化合物中之一或多者。舉例而言，若溶液之鹼性pH係所要的且若pH尚未在藉由其他成份之鹼性範圍內，則添加氫氧化物源。

穩定劑係使無電極電鍍溶液穩定以防本體溶液之非期望過度電鍍的化合物。術語「過度電鍍」意指銅之非特定及/或不受控制沈積。銅(II)之還原應僅在所要基板表面上且特定地在整個浴液中發生。可(舉例而言)藉由充當催化劑毒物(舉例而言，硫或含有其他硫族化物之化合物)之物質或藉由形成銅(I)複合物之化合物而實現穩定功能，因此阻止形成氧化銅(I)。

適合穩定劑係(非限制)二吡啶類(2,2'-二吡啶、4,4'-二吡啶)、菲咯啉、巰基苯并噻唑、硫脲或其衍生物(如二乙基硫脲)、氰化物(如NaCN、KCN、 $K_4[Fe(CN)_6]$)、硫氰酸酯、碘化物、乙醇胺、巰基苯并噻唑、 $Na_2S_2O_3$ 、如聚丙烯醯胺、聚丙烯酸酯、聚乙二醇或聚丙烯二醇及其共聚物之聚合物，其中2,2'-二吡啶、二乙基-硫脲、 $K_4[Fe(CN)_6]$ 、NaCN及巰基-苯并噻唑係尤其適合的。在一項實施例中，穩定劑主要出於環境及職業健康原因而選自無氰化物之穩定劑。因此，本發明之溶液較佳地係無氰化物。在此處，2,2'-二吡啶係較佳穩定劑。較佳地，以1 mg/l至10 mg/l之量添加二吡啶。

興奮劑有時在此項技術中稱為促進劑(參見G. O. Mallory, J. B.

Hajdu, Electroless Plating: Fundamentals And Applications, Reprint Edition, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 第289至295頁)。可添加此等化合物以增加電鍍速率而不減小電鍍浴液穩定性。適合興奮劑係(而非限制)丙腈及鄰菲咯啉。

亦為可能的係將第二金屬鹽添加至無電極銅電鍍浴液且藉此將銅合金沈積至凹入式結構(104)中。與銅一起沈積之適合金屬係鎳及鈷，較佳地鎳。此等金屬可添加至無電極銅電鍍浴液作為水溶性鹽，諸如(而非限制)硫酸鹽、硝酸鹽、鹵化物，且其量通常足以在所形成之銅合金沈積物中產出0.5重量%至1重量%之第二金屬。

適合無電極銅電鍍浴液(舉例而言)揭示於WO 2014/154702及WO 2013/050332中。然而，實現上述要求之其他無電極銅電鍍浴液亦可用於本發明方法中。

可在介於20℃至60℃、較佳地20℃至55℃、更佳地20℃至50℃、甚至更佳地20℃至45℃且最佳地20℃至40℃之範圍內之溫度下執行本發明之無電極銅沈積。

繼續無電極金屬或金屬合金沈積之程序直至達成對凹入式結構之所要金屬或金屬合金填充。經光固化樹脂層圖案(103)與無電極金屬或金屬合金沈積物之高度比介於自10:1至1:1、較佳地2.5:1至1.1:1之範圍內。

視情況地，如在圖1G中所展示，該方法可包括另一步驟(vii)

(vii) 在將至少一種金屬或金屬合金(105)沈積至凹入式結構(104)中之後移除(剝除)經光固化樹脂層(103)且藉此曝露所形成之金屬或金屬合金沈積物(105)。

適用於移除(剝除)此經光固化樹脂層(103)之方法在此項技術中係已知的。此等方法包含利用溶劑及鹼性及/或酸性水溶液(視情況地，包括氧化劑，諸如過氧化氫，過硫酸鹽或高錳酸鹽)處理經光固化樹

脂層(103)。熟習此項技術者將取決於經光固化樹脂層(103)之準確組合物且取決於諸如基板(100)及光屏蔽活化層(101)之組合物之另外環境而選擇適合方法。

本發明方法可包含此項技術中已知之進一步沖洗、清洗及蝕刻步驟。

本發明另一實施例展示於圖2中。基板(200)係包括已經填充有金屬、金屬合金或其他導電物質之通孔之透明基板。包括已經填充有金屬或金屬合金之通孔之透明基板係較佳。已經填充有金屬、金屬合金或其他導電物質之此等通孔將提供至更複雜基板之下伏層之導電通路。自然地，其係屏蔽光的且因而，放置於其上之光敏性組合物將在步驟(vi)中不經光固化。由於金屬、金屬合金或其他導電物質本性上就是導電的，因此其將催化無電極金屬或金屬合金沈積。因而，在步驟(vi)中將金屬將沈積於其上。本發明方法之步驟(ii)至(vii)係如上文所闡述而執行，且藉此得到包括已經填充有金屬、金屬合金或其他導電物質之通孔且上面具有細線電路之透明基板。

在一替代實施例中，透明基板可已經具有金屬、金屬合金或其他導電物質之保形填充部(未展示)，其並非通孔(例如溝渠、盲微孔)。此等保形填充部然後以類似於上文所闡述之通孔之方式起作用。使用包括通孔及保形填充部之基板亦係可能的。

在本發明之替代及較佳實施例(展示於圖3中)中，藉由以下步驟(ii.a)至(ii.c)以給定次序執行步驟(ii)，以在該基板(300)之前側(300a)上提供光屏蔽活化層(301)之圖案：

(ii.a)將處理溶液(302)沈積於該基板(300)之前側(300a)之至少一部分上；

(ii.b)利用雷射選擇性地固化之前沈積於該基板(300)之前側(300a)上之處理溶液(302)之至少一部分，且藉此形成光屏蔽活化層(301)之

圖案；

(ii.c)自基板(300)移除處理溶液(302)之任何未經固化殘留物。

在如圖3A中展示之步驟(ii.a)中，將處理溶液(302)沈積於基板(300)之前側(300a)之至少一部分上。此處理溶液(302)在於步驟(ii.b)中被選擇性地固化時具有上文所闡述之雙重功能性。

可藉由印刷方法(諸如噴墨、網版印刷或凹版印刷、噴塗、擦拭、簾式塗佈、刀式塗佈或輥塗塗敷)沈積處理溶液(302)。其可沈積於基板(300)之前側(300a)之整個表面上或其一或多個部分上。當使用印刷方法(諸如噴墨、網版印刷或凹版印刷)時，可形成初步圖案。此在本發明之內容脈絡中係有利的，此乃因處理溶液不沈積於不應利用處理溶液被處理且在該方法之稍後階段中將不在其上具有導電電路的基板之前側之區上。

如上文所闡述之處理溶液可用於此較佳實施例中且包括至少一導電不透明粒子或其前驅物、至少一溶劑，以及視情況地一或多種表面活性劑、聚合黏結劑及/或黏著促進劑。

除上文所闡述之表面活性劑之外，光或熱不穩定表面活性劑(諸如揭示於以下者：O. Nuyken等人，*Journal of Photochemistry and Photobiology*，A: Chemistry，1995，85，第291至298頁；J.R. McElhanon等人，*Langmuir* 2005，21 (8)，第3259至3266頁；<http://eckert.chbe.gatech.edu/pdf/surfactant.pdf> (已經下載，2014年9月12日))可較佳地含於此較佳實施例之處理溶液中。此等光或熱不穩定表面活性劑含有可藉由光或熱分解或轉化成另一部分藉以變更光或熱不穩定表面活性劑之潤濕性質之官能基。此等官能基可係(而非限制)胺基甲酸酯、磺醯、亞砷、重氮磺酸鹽以及氧化硫環丙烷。含有光或熱不穩定表面活性劑之處理溶液有利地用於此較佳實施例中，此乃因與僅含有穩定表面活性劑之處理溶液相比，該處理溶液在於步驟(ii.b)

中利用雷射進行選擇性固化時被加速固化。

如上文所闡述，處理溶液可進一步包括改良將形成之層之光屏蔽性質之一或多種染料或一或多種顏料。此較佳實施例之有用的染料或顏料需要耐受較短時間段之雷射處理。因而，使用有機顏料(諸如碳黑及(經摻雜)氧化鐵顏料，如C.I.顏料黑11)係較佳的。尤其較佳的係使用具有5 μm 或更小、甚至更佳地10 nm至2 μm ，又甚至更佳地50 nm至0.5 μm 之平均大小 d_{50} 之無機顏料。

此較佳實施例之處理溶液可進一步包括促進對具有小於或等於在步驟(ii.b)中採用之雷射之波長的波長之雷射束之吸收之化合物。適用於800 nm波長之雷射之實例之化合物係(但不限於)蔡酞菁矽、吡啶菁綠、IR 780 碘化物，其可購自Aldrich chemicals (CAS編號為207399-07-3)。另外的化合物為熟習此項技術者所已知的且可取決於將在步驟(ii.b)中採用之雷射及其波長而經選擇。

在如圖3B中展示之步驟(ii.b)中，利用雷射選擇性地使處理溶液(302)固化。聚焦雷射束跨越經沈積處理溶液(302)進行掃描且藉此形成光屏蔽活化層(301)之圖案。因此，為確保所形成圖案之高解析度，聚焦或遮蔽該束以產生介於1 μm 與100 μm 、較佳地低於10 μm 、更佳地低於5 μm 之間的光點大小，其取決於所需特徵之大小。所形成結構之大小係取決於雷射光點之大小。在利用雷射選擇性地使事先沈積之處理溶液(302)固化時，溶劑及其他揮發性化合物蒸發，且藉此形成光屏蔽層及活化層(301)之圖案。當使用金屬導電不透明粒子時，其可有利地熔融且在雷射處理之後固化且形成連續圖案。

雷射在此項技術中係眾所周知的。將用於本發明中之雷射不受到特定限制。其可係連續的或脈衝式的，且雷射之波長可在UV、可見或紅外之範圍內。較佳地，具有400 nm或更大之波長之連續雷射用於根據本發明之方法中，此乃因其束較深地穿透至經沈積處理溶液

(302)中且允許達成所形成之光屏蔽活化層(301)之圖案至基板(300)之較佳黏著。另一選擇係，可使用其他類型之雷射(諸如半導體雷射、準分子雷射、染料雷射、固體雷射、氣體雷射以及自由電子雷射)。

可藉由此項技術中已知之構件(諸如透鏡及遮罩或其陣列)調整雷射。

較佳的係在惰性氛圍下或在經減小壓力下利用雷射使處理溶液固化以消除使將形成之光屏蔽活化層之圖案氧化之風險。此在使用銅粒子、基於碳之粒子或導電聚合物作為處理溶液中之導電、非導電粒子時係尤其有用的。

在如圖3C中展示之步驟(ii.c)中，自基板(300)之表面移除處理溶液(302)之任何未經固化殘留物。形成光屏蔽活化層(301)之圖案的處理溶液之僅經固化部分保持於基板(300)之前側(300a)上。可藉由利用適合溶劑、酸性或鹼性溶液進行沖洗或藉由此項技術中已知之任何適合手段來達成移除處理溶液之未經固化殘留物。

此後，如上文所闡述地執行步驟(iii)至(vi)且形成其上具有細線電路之透明基板。

【符號說明】

100	基板/透明基板
100a	前側
100b	後側
101	光屏蔽活化層
102	光敏性組合物
102a	光敏性組合物/未經固化光敏性組合物
103	經光固化樹脂層圖案
104	凹入式結構
105	金屬或金屬合金沈積物/金屬或金屬合金

200	基板
300	基板
300a	前
301	光屏蔽活化層/活化層
302	處理溶液

申請專利範圍

1. 一種用於在透明基板上製造細線電路之方法，該方法包括依給定次序之以下步驟
 - (i) 提供具有前側(100a)及後側(100b)之透明基板(100)；
 - (ii) 在該基板(100)之該前側(100a)上提供光屏蔽活化層(101)之圖案；
 - (iii) 將光敏性組合物(102)放置於包含光屏蔽活化層(101)之該圖案之該基板(100)之該前側(100a)上；
 - (iv) 利用電磁輻射源自該基板(100)之該後側(100b)使該光敏性組合物(102)光固化；
 - (v) 移除該光敏性組合物(102a)之任何未經固化殘留物；以及藉此選擇性地曝露光屏蔽活化層(101)之該圖案上之凹入式結構(104)；及
 - (vi) 藉由無電極電鍍方法將至少一種金屬或金屬合金(105)沈積至該等因此形成之凹入式結構(104)中。
2. 如請求項1之方法，其中藉由將處理溶液沈積於該基板(100)之該前側(100a)上而提供步驟(ii)中之光屏蔽活化層之該圖案，該處理溶液包括至少一種導電不透明粒子或其前驅物以及至少一種溶劑。
3. 如請求項2之方法，其中該處理溶液包括銅或鈮作為導電不透明粒子。
4. 如前述請求項中任一項之方法，其中在步驟(ii)中形成之光屏蔽活化層(301)之該圖案係藉由依給定次序之步驟(iia)至(iic)提供：
 - (ii.a) 將處理溶液(302)沈積於該基板(300)之該前側(300a)之至少一部分上；

(ii.b) 利用雷射選擇性地使之前沈積於該基板(300)之該前側(300a)上之處理溶液(302)之至少一個部分固化且藉此形成光屏蔽活化層(301)之圖案；

(ii.c) 自該基板(300)移除該處理溶液(302)之任何未經固化殘留物。

5. 如請求項1至3中任一項之方法，其中藉由印刷方法沈積該處理溶液。
6. 如前述請求項中任一項之方法，其中光屏蔽活化層(101)之該圖案之高度介於自1 nm至1 μm 之範圍內。
7. 如前述請求項中任一項之方法，其中該基板(100)係選自由以下組成之群組：硼矽酸鹽玻璃、石英玻璃、矽石玻璃、氟化玻璃、聚醯亞胺、聚對苯二甲酸乙二酯、聚乙烯、聚丙烯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇以及前述各項之混合物及複合物。
8. 如前述請求項中任一項之方法，其中該光敏性組合物(102)係選自乾燥膜、液體抗蝕劑、可印刷抗蝕劑及光可成像介電質。
9. 如請求項8之方法，其中該光敏性組合物(102)係乾燥膜。
10. 如前述請求項中任一項之方法，其中由該光敏性組合物(102)形成之層具有0.1 μm 至20 μm 之厚度。
11. 如前述請求項中任一項之方法，其中在步驟(vi)中沈積之該金屬或金屬合金係選自銅及銅合金。
12. 如前述請求項中任一項之方法，其中該方法包括另一步驟(vii)，以在該將該至少一種金屬或金屬合金(105)沈積至該等凹入式結構(104)中之後移除(剝除)在步驟(iv)中形成之經光固化樹脂層(103)且藉此曝露該所形成之金屬或金屬合金沈積物(105)。
13. 如前述請求項中任一項之方法，其中該光敏性組合物之折射率 n_p 與該透明基板之折射率 n_T 實質上相同。

14. 如前述請求項中任一項之方法，其中該電磁輻射源係允許高度光準直之光源。
15. 如前述請求項中任一項之方法，其中製造由具有 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 之線寬度之金屬或金屬合金線大小製成之細線電路。

圖式

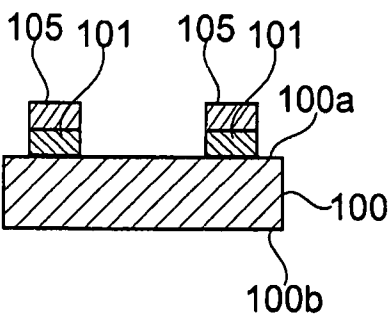
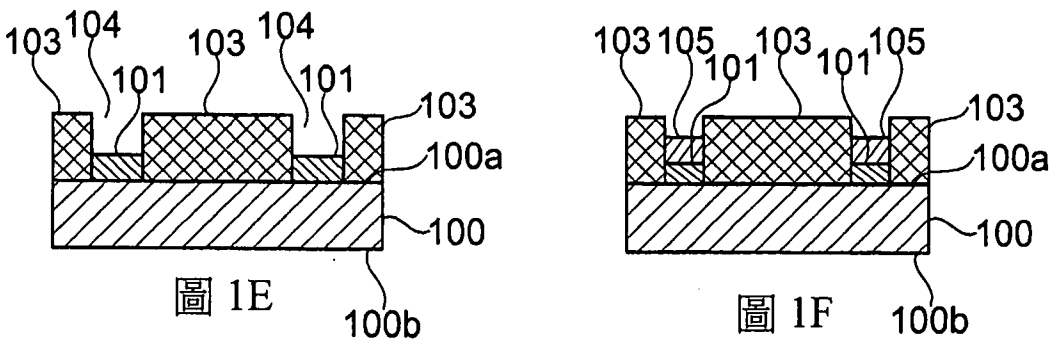
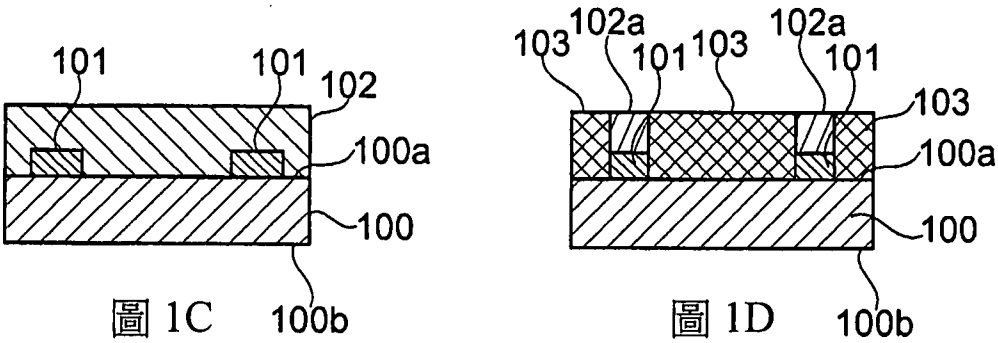
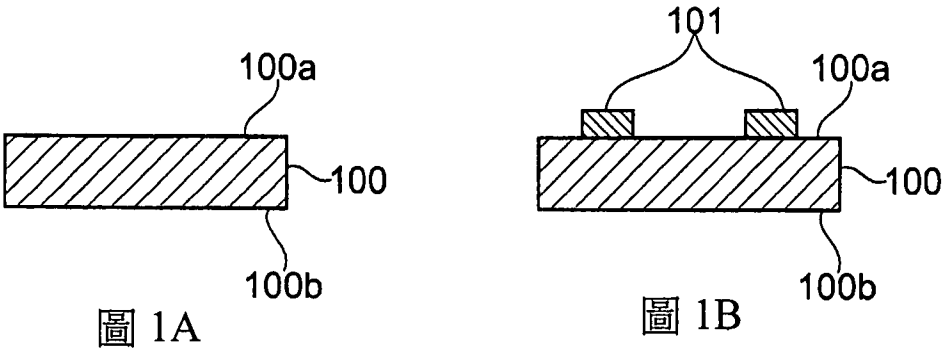


圖 1G

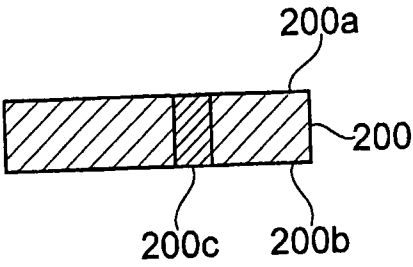


圖 2A

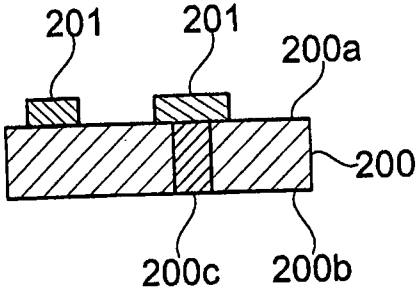


圖 2B

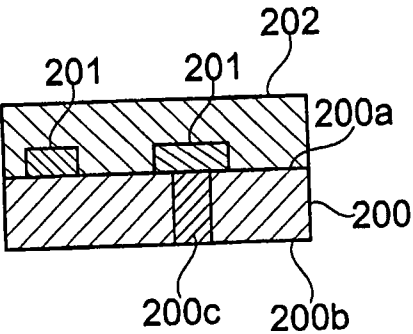


圖 2C

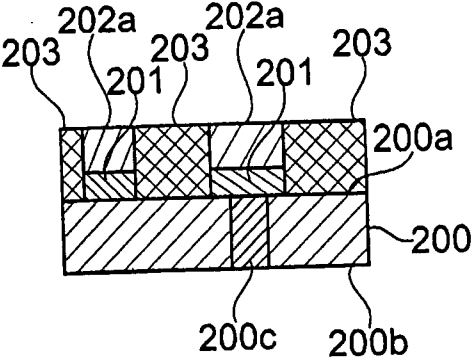


圖 2D

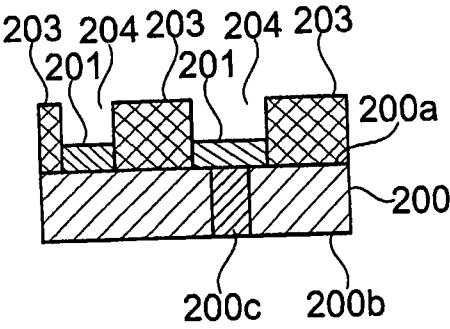


圖 2E

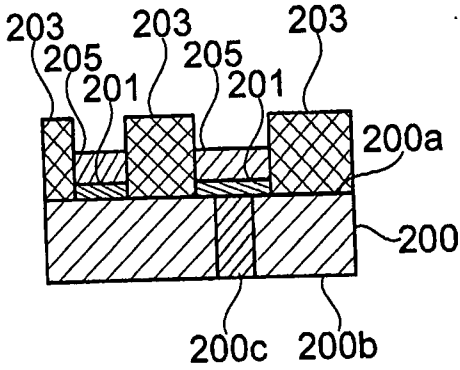


圖 2F

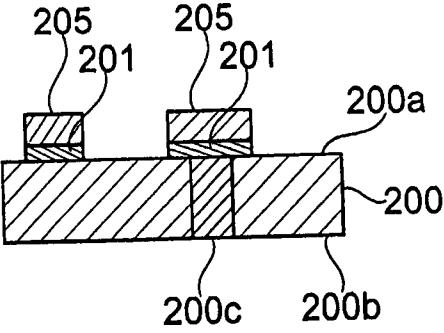


圖 2G

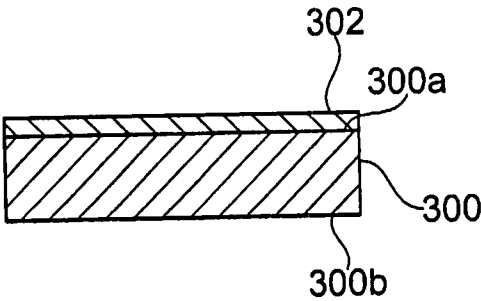


圖 3A

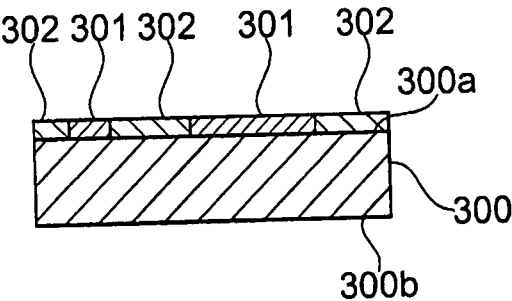


圖 3B

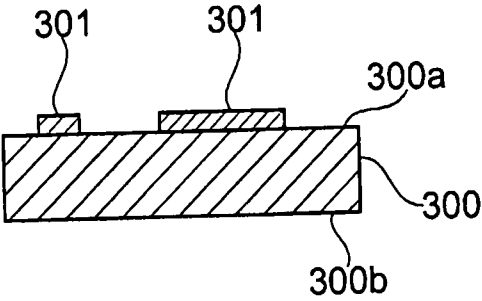


圖 3C