

293985

公告本

申請日期	84.10.17
案號	8411.926
類別	HOEK 3/0

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

293985

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	藉由浸泡之貴金屬包覆方法
	英文	
二、發明 創作人	姓名	羅多夫 P. 塞德雷克
	國籍	美國
	住、居所	美國加州94043, 山景, 皮爾大道1240號
三、申請人	姓名 (名稱)	RD化學公司
	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國加州94043, 山景, 皮爾大道1240號
	代表人 姓名	羅多夫 P. 塞德雷克

裝訂線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

293985

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期 1994.10.17 案號 08/324,409，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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明有關一合成物和以浸泡覆蓋貴金屬於電路板上並包覆電路板之方法。更特定言之，本發明是有關於一種藉由浸泡覆蓋一精確定義水溶液以於電路板表面形成一可焊把金屬層之方法。

歷經1985年來，多數製造之印刷電路板（下稱 PCB）皆在其電路上電鍍以錫/鉛。此錫/鉛塗層之理想成分含有百分之六十三的錫及百分之三十七的鉛，即便是同一印刷電路板上，因製程漂移造成金屬組成之大範圍變動，亦復如是。錫/鉛塗層具有二用途：1) 便利製程；以及2) 保持PCB之可焊性。大部分PCB表面均覆以一明亮防滲塗料，稱為“焊阻劑”。用以電性連接PCB上元件之區域，如洞口及墊片則保持裸露，則不被焊阻劑所覆蓋，以供連接主動元作（如半導體等）。這些區域必須保時其可焊性，因為空電路板須在（電晶體或半導體）元件焊到板上之前就製造好了。一旦失去可焊性，PCB便毫無用處。

其次，有鑑於電路尺寸愈小，焊阻劑下之錫/鉛塗層及其所覆之大部份電路亦發生問題。當錫/鉛塗料在元件焊附過程中融化，移位，將致電路短路。為免除此一問題，乃發展出一種以焊阻劑蓋住裸銅（SMOBC）板。在SMOBC板製造過程中，包括在焊阻劑佈上前先將電鍍之錫/鉛從板上剝除。然而，SMOBC板需另一額外製程以可焊塗層蓋住裸露之襯墊。焊劑之熱氣整平（Hot Air Leveling）程序便為提出以克服此一問題。在焊阻劑實施後，PCB板即浸入熔融焊劑中，並再以熱氣吹掉超量之熔融焊劑。此過

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(2)

程僅將裸露之銅洞口和連接襯墊覆蓋。PCB板經由此方法則可避免元件上板時短路。

有別於SMOBC板，更進步的PCB板係以表面黏著方式取代以接腳穿入板上之洞口方式來連接元件(半導體)。表面黏著連接法需要一平整的表面方能穩當地達成電性連接。因為經由HAL程序後留在連接襯墊上的焊劑高度不一，以此程序製造之板表面平整情況將不敷快速而高品質之表面黏著。於是，明顯地須以一新型態之精製提供足夠平整的表面。業界已提出一些新的精製法包括各種有機銹蝕抑制劑、使用鍍後接鍍金，以及使用選擇性鍍錫/鉛法(電解或浸泡)。此等方法各具若干缺失，如過於昂貴、太複雜、低可靠度及/或對延展架壽命之保護不足。

把電鍍已知能夠提供連接器合乎要求之精製效果。然而以其包覆PCB板表面則無法導電，致使其電鍍失去實際意義。因此，有需要為PCB板上裸露之銅發展出一種可行之非電解電鍍法。

有兩種“溼式”技術亦得用以滿足非電解電鍍之要求：無電電鍍和浸泡電鍍。此等技術相異處在其用以還原電鍍溶液內金屬至一基本狀態之電子源(還原劑)。無電電鍍以其電解溶液之一成分為還原劑。浸泡電鍍以其基板電極(以PCB板而言，即是銅材)作為還原劑，以致部份基板會溶於電解池。浸泡電鍍似是較佳方法，因其不致“毒染”電鍍系統(即其電解池溶液之金屬用盡前就停止電鍍)或避免不當電鍍(例如電鍍在不想電鍍的表面上)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

利用鈮為無電電鍍之催化劑得從文獻中知悉(例如美國專利第 3,650,913號;第 4,182,784號和第 4,717,421號等)。在這些應用中,鈮金屬常以膠狀提供。無電電鍍以鈮為催化劑而在氯化錫和氯化亞錫中進行。此一鈮催化系統是初始無電銅電鍍標準方法之基礎,而為連接 PCB 板上大部份層級之關鍵過程。然而,此等傳統之鈮催化劑系統並不能選擇性地電鍍在含有機基板之無機基板上。例如,倘企圖在 PCB 板上裸銅基板以此無電電鍍法提供一可焊精製,將致使金屬覆蓋住整個 PCB 表面,包括載承銅箔之有機聚合物。如此會使 PCB 失去作用。

Canestaro 所提之美國專利第 4,431,685 號案揭露了一種將類似鈮之貴金屬浸泡覆蓋在一銅層之法,其係以含有約 0.1 至 0.2 公克/升之 PdCl_2 或 AuCl_2 及約百分之五 HCl 之酸性水溶液為之。Zeller 在美國專利第 4,770,899 號中則揭露一種以抗腐蝕金屬,如鈷,覆蓋在聚醯胺之銅導體上的方法,並以一氯化鈮水溶液進行中段處理。

Canestaro 所提之美國專利第 4,431,685 號案揭露了一種將類似鈮之貴金屬浸泡覆蓋在一銅層之法,其係以含有約 0.1 至 0.2 公克/升之 PdCl_2 或 AuCl_2 及約百分之五 HCl 之酸性水溶液為之。Zeller 在美國專利第 4,770,899 號中則揭露一種以抗腐蝕金屬,如鈷,覆蓋在聚醯胺之銅導體上的方法,並以一氯化鈮水溶液進行中段處理。

然而,習知系統具有若干缺失。例如,電鍍速緩、最大電鍍厚度極小、半滲透層產生孔洞(以致其沈積厚度必

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

須相當厚方能發揮防止腐蝕之功效)，或者，當系統用盡金屬前即停止電鍍，特別是基板是銅的情況下。甚至，傳統系統以無電方式進行，精確的金屬覆蓋是昂貴的，其電鍍池須週期性地替換（即其非永久性池），並且，將產生相當量之有害廢物，如含螯合重金屬之溶液。

一種以浸泡電鍍一可焊貴金屬層（如鈦金屬）於一金屬基板（例如印刷電路板之銅金屬）之合成物於本發明提出，此合成物為含有貴金屬鹽和為前述貴金屬離子之一或多種複合劑之水溶液，其酸鹼值則約在0至5.5之間。依此形成之本發明之合成物以其水溶液接觸金屬基板（含非僅一貴金屬之金屬），可使水溶液內之貴金屬選擇性地還原而附着到金屬基板上。

以上述合成物浸泡電鍍可促較快電鍍速率、較佳一致性、較大的最大厚度、可焊表面（即貴金屬）對基板之較佳配合度、較大選擇度（即貴金屬（例如鈦金屬）將僅鍍在基板金屬（如銅）上，而不鍍在支持基板金屬之非金屬層上），以及終致將可焊性之最大保護。甚者，本發明之方法提供一種壽命長之可焊精製，其與習知方法（如HAL）製造之可焊精製相較，本質上更得與基板相配合，亦即可焊貴金屬層並不會在PCB表面生成不規則物。

本發明另一目的在提供一種浸泡電鍍的方法，含以一基板接觸一浸泡電鍍合成物。合成物含有一貴金屬鹽和為此貴金屬複合劑共組之水溶液。水溶液之酸鹼值宜在0至5.5之間。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(5)

本發明再一目的在提出一種印刷電路板(PCB)，包括一基板金屬層(例如銅)、一非金屬基板(例如有機、聚合材料)以支持基板金屬、以及一貴金屬塗層(例如鈦選擇性地鍍在基板金屬層上。PCB板是藉一基板金屬與一浸泡電鍍合成物相觸而製成。合成物含一貴金屬鹽和為此貴金屬之複合劑共組之水溶液。水溶液的pH值宜在0至5.5間。基板金屬則宜為銅或銅合金。貴金屬則為鈦金屬為佳。

所謂浸泡電鍍係以水電鍍池內之一第一金屬電鍍到一基板上之一第二金屬之方法，其中之基板金屬是做為電鍍池內第一金屬之還原劑。此過程之第一金屬和第二金屬必須不同，其最好以鈦為第一金屬而以銅或其合金為第二金屬。

所謂“貴金屬”是指選自鈦、鉑、金、鈷和銻所成集合之一基本金屬。

所謂“複合劑”是指以一化合物配位(即複合)溶液中金屬離子為複合物或複合離子型式。以“複合劑”之名乃包含但不限定如螯合劑技術形成之化合物。螯合劑是多齒配位體，以超過一個配位原子依附於一中心金屬上。貴金屬宜為鈦，複合劑則為草酸、羥基乙酸和檸檬酸，而以草酸最佳。

本發明之一重要目的在提供一種以浸泡電鍍一可焊鈦塗層於印刷電路板上銅接觸之方法。

本發明一優點在以一快速有效率的方法將鈦塗覆在印

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

刷電路板之銅接觸上。

本發明另一優點在於環保上，因不致生成足夠量之有毒廢物。

本發明之一特點在生成之絕塗層有較其他方法產生者更薄的厚度（例如約三分之一或更少於依傳統法製造者）。甚至依本法製成之較薄膜不會如傳統製法生成者般多孔，而防阻腐蝕劑，以維持可焊性。

另一好處是塗層得緊密與受其覆蓋之基板金屬（例如銅）相吻合。

而再一優點是塗層得維持銅接觸在印刷電路板上一段相當長時間。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯，特舉一較佳實施例，作詳細說明如下：

實施例：

請注意在本文中及後附申請專利範圍中所使用的單數詞“一”、“和”以及“該”係涵蓋有多數個之意，要本文中會清楚釐定。是以，諸如“一浸泡電鍍合成物”或“一浸泡電鍍池合成物”包括不同合成物之混合，而“該浸泡電鍍方法”意指為熟此技藝人士所知之各等效步驟和方法，諸如此類。

除非有另外定義，則為本文所利用之所有科技名詞均與熟習本發明技藝之士所了解者一致。雖以類似或等效於本文所述的方法及材料亦得施行試用於本發明中，則下文仍例舉以較佳的方法及材料。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(7)

本文列舉之所有刊物及專利均藉以參考描述與揭示其所相關引證之特定訊息。

本發明特徵在浸泡電鍍之合成物與方法，並含以此合成物與方法製成的產物（例如被電鍍的 PCB）。浸泡電鍍合成物包括一貴金屬鹽及為此貴金屬離子之複合劑之水溶液。此溶液的酸鹼值宜為 0 至 5.5 範圍內。貴金屬以鈾為佳，而最好是硝酸鈾形式者。貴金屬複合劑宜為草酸，特別是當貴金屬為鈾的時候。基板金屬宜為銅或銅合金。

本發明將為更進一步說明。為予簡化，所謂“第一金屬”或貴金屬將以鈾替之，而“第二金屬”基板金屬則為佔有部份印刷電路板之聚合基體上的銅箔所代。

本發明合成物所用之貴金屬係與基底金屬不同之金屬。可適用之貴金屬諸如鈾、鉑、金、鈹和銻。貴金屬以鉑為宜，而最好採用鈾。

本發明之浸泡電鍍合成物及方法可用以塗覆任何有足夠正電性以還原溶液中貴金屬為自由金屬之基板。較佳之基板材料則為銅及／或銅合金，例如青銅、黃銅、ALLOY 42™（鐵－鎳合金），或 KOVAR™（鐵－鎳－鈷合金）。

基板金屬表面最好做為積體印刷電路板或載體。金屬（銅）基板為聚合材料所支持。適合之聚合支持材料含有熱凝性和熱凝性聚合物二者。典型的用以加強固定銅箔之熱凝性聚合材料包括環氧基、酚基材料、聚醯胺和聚醯亞胺。介電物質可為含聚合物填料之模製物及／或補強劑，如含玻璃之環氧基或酚基材料，酚基型式之材料有如酚、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(8)

間苯二酚和甲酚之共聚物。適用之熱塑性聚合材料可含有聚烯烴，諸如聚丙烯、聚矽、聚碳酸酯、橡膠，和 ABS 聚合物。用以結合基板金屬，如銅或合金，於聚合支持物之方法則為此藝人士所熟知。

浸泡鈮電鍍池係為已知 (Canestaro, 美國專利第 4, 431, 685 號) 而含有若干溶於鹽酸中之氯化鈮。然而此等電鍍池無法生成足夠厚之鈮層，尤其是以銅為基板時。以 Canestaro 之法形成之塗層薄到銅基板的顏色可透過鈮塗層看到。這麼薄的鈮塗層並不適宜提供為元件依附到電路板所用。

浸泡電鍍合成物含一“複合的”貴金屬系統以達成明顯較佳的貴金屬電鍍品質，特別是考量以一致性、厚度和對基板黏著之選擇性等方面。本發明之貴金屬塗層得與基板金屬相配合而於一基板表面之一點上不致超過約 4.0 至 6.0 個百萬分之一吋的平均厚度，較佳情況是不要超過 3.0 個百萬分之一吋，而最好是不要超過 2.5 個百萬分之一吋。

貴金屬複合劑係依照複合貴金屬和基板金屬氧化間所需產物還原位能而定。電鍍池合成物之酸鹼值亦得於決定複合劑時列入考慮。複合劑之選擇宜考量以還原貴金屬在電鍍池水溶液內為基板還原之適用性，藉以確保貴金屬僅鍍在金屬基板上，而不致因有任何隨意殘留於有機基板上之還原作用性而令金屬鍍在有機基板上，然而複合劑亦不得與貴金屬過份結合而徹底阻撓貴金屬之還原，並中止電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

鍍。

舉例來說，當 PCB 具有二或更多基板，但僅其中之一須鍍上貴金屬時，貴金屬複合劑之選擇益形重要。複合劑之選擇係為調整貴金屬離子和基板間之還原位能以避免貴金屬鍍到 PCB 上有一有機基板支撐一銅基板的區域，則貴金屬僅得鍍在銅基板上。

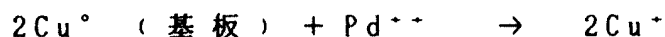
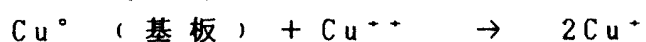
貴金屬複合劑之 pKa 值最好近似或略低於電鍍池之操作酸鹼值，以使複合劑本身既可為酸鹼緩衝劑，亦得為一複合劑。複合劑之 pKa 亦可擇以使最終電鍍池合成物含有可連結貴金屬離子之非質子注入複合劑。例如，若複合劑 pKa 值太高（亦即其酸性太弱），全部或大部份複合劑內複合位將為氫離子所佔，以致無法有效地於電鍍池溶液中螯合貴金屬。

如上所述，浸鍍係以金屬基板為還原劑。在浸鍍過程中，部份金屬基板會溶解在電鍍池溶液中。貴金屬複合劑或其他可為複合劑之成分在電鍍池合成物（即氫離子）中，不得與呈部份氧化狀態之基板金屬離子形成穩定之可溶複合物，是為本發明可行性之一重點。反之，複合劑與呈完全氧化之基板金屬離子結合則為可行，因此等基板金屬離子之複合可有效地使基板更具正電性（亦即金屬基板的位能會降低），而增加貴金屬鍍在基板金屬上之選擇性。

例如，當貴金屬為鈮而金屬基板為銅，銅離子會因下列反應式而聚集在電鍍池內：



五、發明說明 (10)



亞銅離子 (Cu^{+}) 代表銅基板之部份氧化狀態，而銅離子 (Cu^{++}) 則為銅基板之全氧化狀態。於是，在此實例中，雖欲以複合劑結合銅離子，但卻不希望複合劑結合亞銅離子。以複合劑結合離子將可驅動電鍍反應進行，並增加電鍍的選擇性。反之，以複合劑結合亞銅離子（比如以電鍍池水溶液中螯合及／或穩定亞銅離子）將中止電鍍過程，並且，將導致生成於金屬基板上之貴金屬塗層過薄。

適用之貴金屬複合劑包括草酸、羥基乙酸和檸檬酸等，以草酸和羥基乙酸為佳，又以草酸為最好。至貴金屬為鈦，而待鍍之基板含銅，並以較佳之貴金屬複合劑為草酸。

水溶液中的複合劑數量可以有很大的變化量。例如可超過複合貴金屬所需量約 0.1 至 10 莫耳，而宜約 3 至 4 莫耳超出量。但貴金屬複合劑最好與貴金屬離子具有 1 比 1 之莫耳數比。最起碼合成物中之複合劑量須足夠完全複合電鍍合成物內之貴金屬離子。

本發明之電鍍合成物鹼值約從 0 至 5.5，宜約在 1.6 至 3.6 間，而最好是 2.0 ± 0.25 附近，甚至以約 2.0 ± 0.25 為最理想。較佳的酸鹼值範圍與合成物內複合劑有關，並可以例行實驗決定之。

任何水溶性貴金屬鹽皆得運用於本發明之浸鍍合成物中。例如，非限定地列舉如下金屬鹽：硝酸鈦、硝酸鉑、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明⁽¹¹⁾

硝酸金及其他類似物。其中以硝酸鈣較佳。電鍍合成物中之可溶性貴金屬鹽可調整至飽和。可溶性貴金屬鹽之量宜在約 0.001M 至飽和之間，以從約 0.005M 至約 0.04M 間為佳而最好是在約 0.002M 至約 0.025M 之間。通常在電鍍合成物內之貴金屬量，以可提供基板上足夠厚度和平整度之貴金屬塗層所需之量，並可滿足商業上所需時間與溫度者為佳。

本發明之浸鍍合成物可選擇性包含為此技人士所知之傳統成分，諸如染料、表面作用劑（例如 FLORAD™、DOWFAX 2AI™），螯合劑，亮光劑、均染劑之類。若為表面作用劑可取一陰離子或兩性表面作用劑（例如分別為 DOWFAX 2AI™ 和 FLORAD™），並得以各種濃度範圍存於浸鍍池中，例如，從約 10ppm 至 100ppm，且其濃度最好低於表面作用劑臨界膠團濃度，以使最少的表面作用劑同貴金屬一起沈積電鍍。

為執行本發明之方法，含有為一聚合材料支持之銅箔之印刷電路板（PCB）得先以含有稀硫酸過硫酸鹽之溫和蝕劑清洗，並予漂洗。清洗過的板子即刻沒入含有可溶性貴金屬鹽和貴金屬複合劑共成水溶液之電鍍池中。溶液之酸鹼值須在 0 至 5.5 之間，而以 2.0 ± 0.25 為佳。PCB 泡在池內之時間足以生成所需之貴金屬厚度，通常為約 1 分鐘。10 分鐘，宜在約 2 至 5 分鐘間，最好為 3 分鐘。一般而言，為求得可接受之貴金屬塗層厚度及平整度，所需之時間可依情況調整，但須在商業考量下，諸如可供量產之水準。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明⁽¹²⁾

然而 PCB亦可浸於池中若干小時而不致影響貴金屬塗層之品質。浸泡池之溫度可在約 70° F 至 170° F之間，宜約 115° ± F至 125° F間，最好在約 120° F。然而浸鍍可在各種溫度下導通，包括在從室溫至 80° C之環境溫度及一般正常壓力下。更高或更低的溫度及壓力亦得適用，而為提供一符合經濟效益時間量之電鍍製程，以在金屬基板上生成具有合乎需要厚度與平整度之貴金屬塗層。

以 X 射線螢光量測生成之貴金屬（鈦）塗層，其厚度可從約 1個百萬分之一吋至約 5個百萬分之一吋，宜在約 2.0至 3.0個百萬分之一吋間，而通常約為 2.5個百萬分之一吋。

依本方法製成之貴金屬塗層平坦且與基板（銅）金屬表面輪廓相符，致貴金屬塗層不會偏離金屬基板上任何給定平面超過 4.0至 6.0個百萬分之一吋，宜不超過 3.0個百萬分之一吋，最好不超過 2.5個百萬分之一吋。反之，以 HAL製成之可焊精製，其將在金屬基板表面之粗糙度增加 2至 3個等級，而本發明之方法則不會於基板金屬表面造成粗糙。再者，以本發明方法製成之鈦塗層提供一長時的可焊性精製，即便是貴金屬塗層之基板在經過多次（例如 3或更多次）的焊爐或蒸汽老化處理。本發明之方法提供以 PCB上焊料及接附元件良好之溼潤（亦即焊料、基板金屬表面和元件間良好的接連）。

使用浸鍍合成物為永久浸鍍池

本發明之浸鍍合成物亦提供基板金屬表面鍍上一貴金

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

屬塗層之永久浸鍍池。永久鍍池可以相同鍍池溶液為多次基板金屬表面鍍貴金屬所用。其或須連續或於電鍍反應間將基板金屬沈澱物從鍍池中過濾出來。否則，浸池合成物或將被利用至浸池合成物內之貴金屬完全或近乎完全用盡為止。

例如，若貴金屬為鈮，基板金屬為銅，而貴金屬螯合劑為草酸，從基板金屬溶至鍍池合成物之銅在 100 至 500 ppm 將沈澱為草酸銅。在此一程度下之銅沈澱可將銅自鍍池中濾出並得於浸鍍時連續使用鍍池合成物。

以貴金屬塗覆之基板金屬為傳統無電電鍍之催化劑

依本發明方法製成之貴金屬包覆基板金屬可直接用以焊接組件於 PCB 上。另一方面，以本方法製造之貴金屬覆蓋基板金屬可為一第二無電金屬塗層（如鎳、鈮、金）之墊底。以後者為例，金屬基板上之貴金屬鍍層是後續浸鍍過程之催化劑。

傳統之無電沈積金屬於一基板上須先將基板預處理或將之敏化以為此一沈積接收之催化劑。多種具有催化特性而為化學電鍍所用之金屬已為發現，包括貴重金屬之金、銀、鈮族金屬，以及若干較不貴重之屬如鈷、鎳、銅及鐵。鈮是最適宜做為非導體基板活化之催化金屬。其可用於如 PCB 之基板上電鍍沈積欲以提供電子電路之導電路徑，亦得於塑膠物件表面形成金屬精製，而達到裝飾或保護之目的。催化合成物可以液池、膠狀懸浮液之催化劑在基板浸入無電電鍍池前先行處理，或以基板浸入無電電鍍池前

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

之設於基板表面之固態表面為之。

有一類用以備置基板無電電鍍之催化劑為錫和鈮之組合，傳統穩定的錫／鈮池是以鈮及／或錫之氯酸鹽或溴酸鹽溶解在鹽酸中置備。此等鈮催化劑之備置已於美國專利第 4,717,421 號、第 3,650,913 號和第 4,182,784 號案中揭露，並說明催化劑及其在覆蓋 PCB 之使用。例如鈮催化劑之備置可藉混合鹵化亞錫、鹼金屬鹵化物和水，並以之與鈮之鹵鹽在上昇溫度下反應，加入一有機羧酸之亞錫鹽，而持續加熱混合物直到反應完成。

一傳統之使用鈮／錫催化劑無電電鍍法包括：1. 將基板浸入含錫／鈮催化劑之低濃度池內；2. 酸浸活化／敏化表面以將之催化；3. 以去離子水沖洗基板；4. 將基板浸入含鎳離子、低亞磷酸鹽、安定物及緩衝劑之無電鎳池中。另一方面，錫／鈮催化劑可備為膠狀懸浮液，用以施於即將浸入無電電鍍池之基板上，如美國專利第 3,650,913 和 4,182,784 號所描述者。

本發明方法製成之貴金屬包覆基板可以取代錫／鈮催化劑。例如，本發明製造之鈮覆銅基板可替代前述 1-4 步驟，而直接浸入無電電鍍池中，以將選擇之金屬離子（如鎳、銅）沈積到鈮覆表面。前述習知無電電鍍法之使用貴金屬包覆基板具有持久性貴金屬塗層之優點，而免於備置後馬上電鍍之要求。再者，貴金屬包覆基板可提供更順暢平坦之無電金屬（如銅、鎳）沈積於基底上。本發明此實施例（即選擇浸鍍鈮於金屬基板上，及後續之傳統無電鎳

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明¹⁵)

或銅電鍍)可能產生之材質,包括PCB和塑膠或陶瓷包裝包裝半導體。適用之無電電鍍池如美國專利第3,095,309和2,532,283號所揭露者。

範例

底下即舉以實例供熟習此技藝人士得藉此完全揭露之內容說明實施本發明,但其非為限定發明人發明之範圍。各種數據(含數量、溫度等)皆已經確認為準確,然一些實驗誤差及偏差則需加以考慮。除非另有說明,否則分配是按重量分配、分子重是量其平均分子重、溫度是以攝氏度數,而壓力則為或近乎大氣壓。

範例一(對照例)

傳統浸鍍池含若干溶於鹽酸之氯化鈹(美國專利4,431,685)。然此溶液若為用以浸鍍銅,沈積於基板上的鈹將會太薄,以致基板顏色得經鈹塗層看到。

範例二

為解決範例一的問題,溶液酸鹼值則以加入氨水方式增至約4.0。額外的氯化銨並添入池液以穩定防止水解,並防止鈹沈澱。此更基本的溶液產生一相對範例一之均勻較大厚度之鈹塗層,而得完全覆蓋裸銅基板。但鈹塗層仍未盡緻密或平整。

範例三

一表面作用劑乃加入範例二之溶液中以產生更緻密、更平整均勻的鈹塗層。僅可溶陰離子表面作用劑證實可行,其化表面作用劑(陽離子或非離子性皆中止電鍍。然而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

，當範例二或範例三之氯化鋇 / 氯化鎳池液用以塗覆 PCB 上之銅基板，鋇將同時鍍在 PCB 之有機基板和銅上，此乃因在有機基板亦有還原物。此非選擇性電鍍將造成電路短路，而導致 PCB 無用。

範例四

鋇複合劑乃加入範例三之浸鍍池中以提昇還原位能，使鋇鍍在溶液外。此法係利用 PCB 上銅和有機基板位能差，使鋇僅鍍到銅基板上。複合劑試取乙二胺四乙酸 (EDTA)。EDTA 證實為過強之鋇螯合物，而中止所有電鍍。

範例五

Quadrol (1, 1', 1'', 1''' - (ethylenedinitrilo) tetra-2-propand) (BASF)，是 EDTA 較不強之一類似物，則用以取代範例四電鍍合成物之 EDTA。此將達成所需之選擇性鋇覆銅基板。然其亦生另一不欲見到的效應。即鍍層為藍點所蓋，肇因於銅鹽或殘留物。(如前所述，浸鍍將導致基板金屬離子溶解。)

範例六

範例五之流程則以添加檸檬酸於電鍍合成物再重新進行。檸檬酸係為銅螯合劑，用以消除前述問題，即使藍點不致在電鍍中出現。然而，電鍍池水溶液中出現亞銅離子之螯合或穩定(因以基板金屬之溶於池液)，會毒染電鍍過程，而產生不足厚之鋇塗層。

範例七

檢視前述結果不佳之範例，則另一電鍍池液合成物得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

以備置。此鍍池為硝酸鈣和草酸組成。草酸係鈣離子複合劑。鍍池合成物之酸鹼值以加入氫氧化銨調整至約 2.0。此鍍池合成物生成均勻且有相當厚度之鈣塗層於銅基板上，但不會鍍在 PCB 之有機基板上或在 PCB 表面生成不想要的沈澱物。在鍍池合成物中加入一表面作用劑可增加在銅金屬基板上鍍層之緻密度與均勻度，但非必要加入表面作用劑。

- 範例八

池液中之試劑量常無需太精確，只要足可達所需結果即可。池液之酸鹼值則為適當電鍍而控制精確。一個成功的 PCB 電鍍詳細範例如下所述。

室溫下，含以環氧基材料支持著銅箔之一印刷電路板 (PCB) 浸入 RD-84 液中清洗約 1-5 分鐘。RD-84 液是含有過硫酸鹽在稀釋硫酸中之溫和蝕劑。PCB 經水龍頭之水沖洗，泡洗，並以去離子 (D.I.) 水噴洗。然後，浸泡於溫 (120° F) 浸鍍池中約 6 分鐘。浸鍍池含有：

0.887 克 / 升 Pd(NO₃)₂

0.8 克 / 升 NH₄NO₃

0.017 克 / 升 FC99 (又名 FLORAD (3M) ; 是一種陰離子磺基表面作用劑)

0.672 克 / 升 草酸

(前述溶液之酸鹼值以 NH₄OH 調至約 2.0)

PCB 從鍍池中取出，以水龍頭水和去離子水沖過，並吹乾。此致一厚約 2.5 個百萬之一吋之鈣塗層。此鈣塗層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

約比傳統之例如 HAL方法製造之銅基板焊接塗層還要薄三個數量級。

範例九

與範例八類似之一印刷電路板 (PCB) 藉浸入含過硫酸鹽稀釋硫酸 (3%) 之溫和蝕劑內，於室溫下持續約1分鐘 (從1分鐘至1分鐘15秒) 進行清洗。此 PCB經水龍頭水沖、水浸，並以去離子水噴洗。再將 PCB板浸入溫 (120 ° F) 浸鍍池中6分鐘。浸鍍池含有：

0.4-1.3 克 / 升 $Pd(NO_3)_2$

0.4-1.2 克 / 升 NH_4NO_3

0.008-0.026 克 / 升 FC99 (一種陰離子表面作用劑)

0.336-1.01 克 / 升 草酸

(前述溶液之酸鹼值以 NH_4OH 調至約 2.0)

PCB從鍍池中移出後，以水和去離子水沖洗並吹乾。

範例十

類似範例八之印刷電路板藉浸入含過硫酸鹽稀釋硫酸 (3%) 之溫和蝕劑中，於室溫下持續約 1分鐘 (從1分鐘至1分鐘15秒) 進行清洗。此 PCB經水龍頭水沖、水浸，並以去離子水噴洗。再將 PCB浸入溫 (120 ° F) 浸鍍池中6分鐘。浸鍍池含有：

0.4-1.3 克 / 升 $Pd(NO_3)_2$

0.4-1.2 克 / 升 NH_4NO_3

0.008-0.026 克 / 升 FC99 (一種陰離子表面作用劑)

0.336-2.0 克 / 升 羥基乙酸

五、發明說明 (19)

(前述溶液之酸鹼值以 NH_4OH 調至約 2.0)

PCB 從鍍池中移出後，以水和去離子水沖洗並吹乾。

範例十一

類似範例八之印刷電路板藉浸含過硫酸鹽稀釋硫酸 (3%) 之溫和蝕劑中，於室溫下持續約 1 分鐘 (從 1 分鐘至 1 分鐘 15 秒) 進行清洗。此 PCB 經水龍頭水沖、水浸，並以去離子水噴洗。再將 PCB 浸入溫 (120° F) 浸鍍池中 6 分鐘。浸鍍池含有：

0.4-1.3 克 / 升 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$

0.4-1.2 克 / 升 NH_4NO_3

0.008-0.026 克 / 升 FC99 (一種陰離子表面作用劑)

0.336-1.01 克 / 升 草酸

(前述溶液之酸鹼值以 NH_4OH 調至約 2.0)

PCB 從鍍池中移出後，以水和去離子水沖洗並吹乾。

範例十二

以含環氧基材料支持著 ALLOY 42 (42% 鎳，58% 鐵) 做成之箔之一印刷電路板藉浸入含過硫酸鹽稀釋硫酸 (3%) 之溫和蝕劑中，於室溫下持續約 1 分鐘 (從 1 分鐘至 1 分鐘 15 秒) 進行清洗。此 PCB 經水龍頭水沖、水浸，並以去離子水噴洗。再將 PCB 浸入溫 (120° F) 浸鍍池中 6 分鐘。浸鍍池含有：

0.4-1.3 克 / 升 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

0.4-1.2 克 / 升 NH_4NO_3

0.008-0.026 克 / 升 FC99 (一種陰離子表面作用劑)

五、發明說明(20)

0.336-1.01 克 / 升 草酸

(前述溶液之酸鹼值以 NH_4OH 調至約 2.0)範例十三

一含有銅箔之基板藉浸入 RD-84，在室溫下持續約 1-5 分鐘進行清洗。RD-84 是含有過硫酸鹽稀釋硫酸 (3%) 之溫和蝕劑。PCB 經水龍頭水沖、水浸，並以去離子水噴洗。然後將 PCB 浸入溫 (120° F) 浸鍍池中 6 分鐘。浸鍍池含有：

0.4-1.3 克 / 升 $\text{Pd}(\text{NO})$ 0.4-1.2 克 / 升 NH_4NO_3 0.008-0.026 克 / 升 FC99 (一種陰離子破氣
基表面作用劑)

0.336-1.01 克 / 升 草酸

(前述溶液之酸鹼值以 NH_4OH 調至約 2.0)

鍍靶的銅從鍍池中取出後，以水和去離子水沖洗，並吹乾。然後將鍍靶的銅浸於如美國專利第 2,532,283 號所揭露之傳統無電鍍池中。此鍍池含：

3 比重之 NiCl_2 1 比重之 $\text{NaH}_2\text{PO}_3\text{H}_2\text{O}$ 0.9 比重之 $\text{NaC}_2\text{H}_2\text{O}_2$

此等成分均溶於水中並其酸鹼值約在 4-6。

後續步驟類同於前面所述，其他貴金屬亦得鍍於一選擇之金屬基板上。

本發明雖以若干較佳實施揭露如上，然其並非用以限

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(²¹)

定本發明，任何熟習此項技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請之專利範圍所界定者為準。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:藉由浸泡之貴金屬包覆方法)

本發明有關一浸鍍合成物，包括一貴金屬鹽及為此貴金屬離子複合劑之水溶液。水溶液之酸鹼值約為0至5.5。貴金屬宜為硝酸鈮。複合劑宜為草酸。合成物係用於浸鍍之方法，包括以含銅或銅合金基板成分之印刷電路板接觸前述合成物相當之時間，以在銅表面上覆蓋均勻的鈮。此方法提供相當高的均勻度、很好的鈮銅連接性、以及相當薄的塗層。再者，鈮塗層所用時間相當短但提供持久性以為可焊精製。

英文發明摘要(發明之名稱:)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種合成物，用以浸泡電鍍一可焊貴金屬於基板上，該基板以充份之正電性得降低該合成物內之金屬，該合成物包括一下列之水溶液：

一 貴金屬鹽，以及

該貴金屬鹽之一複合劑；

該水溶液之酸鹼值在 0 至 5.5 之間。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之合成物，其中，該貴金屬為鈦，該複合劑則選自包括草酸、羥基乙酸和檸檬酸之集合。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之合成物，其中，該複合劑為酸鹼值介於約 1.0 至約 3.0 之草酸，而該貴金屬鹽為硝酸鈦。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之合成物，其中，該複合劑係以約 1:1 至約 10:1 之莫耳超量與該貴金屬錯化於該合成物中。

5. 如申請專利範圍第 3 項所述之合成物，其中，該酸鹼值約為 2.0 ± 0.25 ，而該合成物更包括一陰離子表面作用劑。

6. 一種浸泡電鍍方法，包括以一金屬基板與一浸鍍合成物接觸，該合成物含一貴金屬鹽和為該貴金屬之複合劑共組水溶液，該水溶液之酸鹼值約在 0 至 5.5 之間。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中，該貴金屬是鈦，該基板是一鋼材或一印刷電路板之銅合金表面，該印刷電路板含有非金屬，並且，其中該基板在浸泡電鍍

(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

前係以一溫和蝕刻劑清洗過。

8. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中，該複合劑係選自包括草酸、羥基乙酸和檸檬酸之集合。

9. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中，該複合劑為酸鹼值介於約 1.6 至約 3.6 之草酸，而該貴金屬鹽是硝酸鈹。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中，該複合劑係以約 1:1 至約 10:1 之莫耳超量與該貴金屬錯化於該合成物中。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中，該酸鹼值約為 2.0 ± 0.25 。

12. 一印刷電路板，具有一貴金屬塗層選擇性地電鍍在為該板提供之一基板金屬上，該貴金屬塗層係由下述方法產生：

以該金屬基板與一浸鍍合成物接觸，該合成物含一貴金屬鹽和為該貴金屬之一複合劑共組之水溶液，該水溶液之酸鹼值約在 0 至 5.5 之間。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述之印刷電路板，其中，該貴金屬是鈹，而該基板金屬是銅材或一銅合金。

14. 如申請專利範圍第 12 項所述之印刷電路板，其中，該貴金屬塗層與該基板金屬一致，以免該貴金屬塗層在該基板金屬一表面之一點上超過平均高度之約 4.0 至 6.0 個百萬分之一吋。

15. 如申請專利範圍第 12 項所述之印刷電路板，其中

(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

，該貴金屬層與該基板金屬一致，以免該貴金屬塗層在該基板金屬一表面之一點上超過平均高度之約 2.0 個百萬分之一吋。

16. 如申請專利範圍第 12 項所述之印刷電路板，其中，該貴金屬塗層厚度約 1 至 5 個百萬分之一吋。

17. 如申請專利範圍第 16 項所述之印刷電路板，其中，該貴金屬塗層厚度約為 1 至 2 個百萬分之一吋。

18. 一種無電電鍍方法，包括：

以如申請專利範圍第 6 項所述之方法製造於一基板金屬之一靶覆表面接觸一無電電鍍池合成物；該合成物含一金屬離子之水溶液，其中，該靶覆表面之該靶金屬係用為該金屬離子無電電鍍上該靶覆基板金屬之催化劑。

19. 如申請專利範圍第 18 項所述之方法，其中，該金屬離子係選自鎳、鈮和金之集合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線