

199360

公告本

申請日期	M. P. 25
案號	81107598
類別	H05K 3/00

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書  
新型

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝訂線

一、發明名稱	中文	阻抗金屬層及其製法
	英文	RESISTIVE METAL LAYERS AND METHOD FOR MAKING SAME
二、發明人	姓名	1. 欣得尼 J · 克羅瑟 2. 曲赫 · 李 3. 瑪利 K · 布羅寇 4. 克利斯特福 J · 費維爾
	籍貫 (國籍)	美 國
	住、居所	1. 美國俄亥俄州 44024 却但市, 亞魁拉路 11960 號 2. 美國俄亥俄州 44124 利得赫斯特市, 亞但赫大道 2060 號 3. 美國俄亥俄州 44112 克利蘭市, 海斯戴爾路 983 號 4. 美國俄亥俄州 44026 却斯特藍市, 利曼路 11631 號
三、申請人	姓名 (名稱)	古爾德有限公司
	籍貫 (國籍)	美 國
	住、居所 (事務所)	美國俄亥俄州 44095 東湖, 葛堤斯路 35129 號
	代表人姓名	麥可 C · 維西

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

## 發明領域

本發明係關於印刷電路板前驅材料領域，以及製備該材料的方法。更特殊的說，本發明係關於電沈積方式取得的阻抗金屬層，多層箔片（包括阻抗層），積層板（包括絕緣層，電沈積阻抗金屬層和一導電層），印刷電路板（包括一絕緣層和一結合到絕緣層上的阻抗線，以及製備上述每一種材料的方法。

## 發明背景

自從 Strong 等人揭示一種劃時代的發明（英國專利第 690691 號，1953 年 4 月 29 日公告）開始，印刷電路板（PCB）技術已經成為現代電子業一門舉足輕重的科學。由於開發了積層粘結技術和相關電沈積加工程序的發展以製備作為導電材料薄箔片，PCB 技術變得更便利了。為了 PCB 元件縮小其在空間上的需求，業界已經將研究方向指向平面電阻技術，特別是指向電沈積阻抗層，以期增加電路密度，改善可信賴度和操作特性，並降低成本，特別是提高自動化作業。以前所作的種種努力被摘錄於 Mahler 所著 "Planar Resistor Technology for High-Speed Multilayer Boards" Electronic Packaging & Production, January, 1986, pp 151-154。

有關阻抗材料的可蝕刻電沈積層的重要進展可參見：Castonguay（記載於美國專利第 3,857,683 號），Castonguay 等人（記載於美國專利第 3,808,57

## 五、發明說明(2)

6 號) 以及 Rice 等人 (記載於國際申請案號 P C T / U S 8 6 / 0 1 1 7 3 號, 公告為國際案號 W O 8 6 / 0 7 1 0 0) 。

美國專利第 3, 8 5 7, 6 8 3 號揭示多種二元合金 (binary alloy), 作為阻抗層之用。然而, 這些合金中的大部份的電阻係數較特殊, 因為電阻係數太低而無法供商業實際使用。再者, 在許多情況下, 在各種用於製備合金的電鍍浴所需要的成份十分稀少且昂貴, 而且在某些情形下很難操作和 / 或操作很危險。例如, 在 ' 6 8 3 號專利的實例 X I 和 X X X I, 製備鈷鉬合金和鎳鉬合金分別需要鉬以及鈷或鎳的氟代硼酸和氟代硼酸。此外, 以上專利公報並未揭示成功的從既有的二元合金製備印刷電路板所特別需要的蝕刻液或蝕刻條件。

無論如何, 基於一種或其它原因, 並如美國專利第 3, 8 0 8, 5 7 6 號和國際公報第 W O 8 6 / 0 7 1 0 0 號所揭示者, 鎳磷合金已經成為製備 P C B 先驅物阻抗層應用上最常用的材料。在 0 7 1 0 0 國際公報中, 在不合硫酸鹽和氯化物鹽的電鍍浴中將鎳磷合金阻抗層電鍍到銅箔上。這份參考資料很清楚的告訴我們, 應該避免使用該種鹽類, 因為它會造成產品的脆化。因此, 電鍍浴包括碳酸鎳, 磷酸和亞磷酸。在 ' 5 7 6 專利中, 阻抗層包括多達 3 0 % 重量的磷, 被電鍍浴含有硫酸鎳六水合物, 氯化鎳六水合物, 碳酸鎳, 磷酸和亞磷酸, 以及其它添加劑

### 五、發明說明 ( )

。然而，使用諸多試劑來形成鎳磷層在技術上很麻煩，而且容易增加商業用阻抗層的製造成本。再者，一般都認為有必要在阻抗合金被電鍍到一銅箔表面之後，再將阻抗合金陽極處理成為氧化物。此舉也會造成成本的增加以及諸多不便。

因此，即使前技提供電沈積平面電阻層已有些許進步，熟知此技人士無不繼續尋求阻抗材料，希望能夠更方便的進行電沈積並且可重覆的提供使用安全蝕刻液便能很快的加以蝕刻的阻抗層，以期製備具備商業上價值的電阻線和片段的印刷電路板元件。本發明所揭示者乃提供此種阻抗層，該阻抗層中的成份，製備該材料的電鍍液和製備方法。

#### 發明概要

本發明申請案所揭示的發明提供一種阻抗層和多層箔片，積層板和含有阻抗層的印刷電路板。

阻抗層包括一電沈積層組合，該組合組成為一泛用的導電金屬和一可提高電阻數量的非金屬添加劑。

本發明的多層箔片包括一導電層和本發明的阻抗層。

本發明的積層板包括一絕緣層，其中含有粘附在上的本發明電沈積阻抗層。本發明的這一方面的內容，積層板亦包括一粘附到阻抗層上的導電層。

本發明的印刷電路板包括一絕緣層和一結合到絕緣層上的阻抗線，該阻抗線包括一種一泛用的導電金屬成份和

### 五、發明說明(4)

一種可提高電阻數量的非金屬添加劑。

本發明亦揭示一種電沈積阻抗層的方法，其包括一種電沈積具備預選定薄層電阻或電阻係數的阻抗層的方法，此方法包括以下步驟：

(A) 提供一種電鍍浴，其中包括一水溶液，水溶液由一種泛用導電金屬成份的第一來源和一種可提高電阻數量的非金屬添加劑的第二來源，添加劑包括碳或氮，或者是二或多種碳，氮和磷的混合物；

(B) 將導電元件置入該電鍍浴中；

(C) 將一層由該金屬元件和該添加劑的組合物電鍍在該導電元件上，其係以該導電元件作為陰極將電流通入電鍍浴中。

本發明的另一方面內容是用於電沈積阻抗層的電鍍浴，該電鍍浴包括一般使用導電金屬元件的第一來源以及增加電阻非金屬的添加劑第二來源的水溶液，其中添加劑包括碳或氮，或者其兩者的混合，或者碳，氮和磷的組合。

本發明的又另一方面內容是製備一印刷電路板的方法，該電路板具備至少由本發明組合物的和絕緣層上導電區域的一阻抗線。本發明的其它一方面的內容是各別選擇蝕刻導電箔片和阻抗層的方法。

本發明內容的一實施例中提供一種製備印刷電路板的方法，該電路板具備含鉻阻抗線和絕緣層上導電區域，其包括以下連續步驟：

## 五、發明說明(5)

(A) 提供一積層板，該積層板具備一絕緣層，一結合到絕緣層上的阻抗層，和一固定在導電層上並且包括主要數量的導電金屬(鉻除外)導電金屬箔層，阻抗層包括一泛用導電金屬元件和增加電阻數量的非金屬電阻添加劑的組合物，金屬元件包括鉻而非金屬添加劑包括碳或氮，或者其兩者的混合，或者碳，氮和磷的組合，於所有阻抗層中；

(B) 用第一罩罩住積層板；

(C) 使具備第一罩的積層板與可較佳的蝕刻相對於阻抗層的金屬箔片層的第一蝕刻液接觸，以期從未被第一罩覆蓋的阻抗層除去導電箔片層；

(D) 使積層板與包括氫氟酸的蝕刻液接觸，以期從所有未被第一罩覆蓋的絕緣層除去阻抗層；

(E) 從積層板除去第一罩；

(F) 使用第二罩罩住積層板；和

(G) 使具備第二罩的積層板與可較佳的蝕刻相對於阻抗層的導電箔片層的第三蝕刻液接觸，以期從未被第二罩覆蓋的積層板除去導電箔片層而同時留下阻抗層；

其中被第一罩覆蓋的阻抗層在絕緣層上界定一阻抗含鉻線，而被第二罩覆蓋的導電箔片在阻抗鉻線上的一部份界定一導電金屬區域。

本發明內容的另一實施例中，提供一種方法來製備印刷電路板，該電路板至少由含鎳組合物和絕緣層上一導電

## 五、發明說明(七)

區域所組成的阻抗線，其包括以下連續步驟：

(A) 提供一積層板，該積層板具備一絕緣層，一結合到絕緣層上的阻抗層，和一固定在導電層上的導電金屬箔層，其中阻抗層包括泛用的含鎳導電金屬元件和增加電阻數量的非金屬（不是磷）電阻添加劑的組合物；

(B) 用第一罩罩住積層板；

(C) 使具備第一罩的積層板與可較佳的蝕刻銅箔和含鎳阻抗層的第一蝕刻液接觸，以期從未被第一罩覆蓋的所有部份的絕緣層除去導電銅箔和阻抗層；

(D) 從積層板除去第一罩；

(E) 使用第二罩罩住積層板；

(F) 使具備第二罩的積層板與可較佳的蝕刻相對於含鎳阻抗層的銅箔的第三蝕刻液接觸，以期從積層板未被覆蓋的所有部份除去導電銅箔而同時留下阻抗層；

其中被第一罩覆蓋的阻抗層在絕緣層上界定一阻抗線，而被第二罩覆蓋的銅箔在阻抗線的一部份界定一導電銅區域。

## 圖示簡述

圖 1 為本發明一積層板的立體圖，其元件為一絕緣層，一粘附到絕緣層上的阻抗層和一粘附到阻抗層上的導電層；

圖 2 為沿著圖 1 的 2-2 線所取的截面圖，顯示積層板的詳細構造；

### 五、發明說明 ( 7 )

圖 3 為圖 1 積層板在第一蝕刻步驟之後的立體圖；

圖 4 為印刷電路板的立體圖，其係製備自圖 1 的積層板，其並包括一阻抗線和間隔銅墊，提供將電位耦合到線上的裝置。

本發明較佳實施例敘述

如前所述，本發明提供電沈積電力阻抗金屬層，多層積層板，多層板可包括一絕緣層，一結合到阻抗層的電沈積阻抗金屬層，和一固定到阻抗層上的導電層，以及從以上材料所製備的印刷電路板。另外，本發明提供一種電鍍浴，從該電鍍浴可電沈積本發明的阻抗金屬層，以及提供一種利用該電鍍浴的方法。最後，本發明提供一種蝕刻本發明積層板以製備本發明印刷電路板元件的方法。

電阻抗材料包括一個泛用的導電金屬元件和可增加電阻數量的非金屬添加劑的組合物。任何一般使用的導電可電沈積金屬都可作為本發明目的的金屬元件。所謂一般使用的導電金屬為周期表上的過渡元素，例如鉻，鎳，鈷，鈮，鎢，鉬，valve金屬（例如鈦，鈳，鈮，鉍等），貴重金屬（例如鈦，鉑，鈾等），銀，鈳，鈳等，以及不是過渡金屬者如鎳系（例如鈷，鈳等）和其混合物。基於經濟和／或電阻器穩定的考量，通常以鉻本身或者混合其它一或多種前述金屬一起使用較佳。在一較佳的實施例中，阻抗層包括一主要含量的鉻。

阻抗層中存在鉍和／或鎢對得到具備高度操作能力的



## 五、發明說明(8)

阻抗層而言是特別受到有利的。在一實施例中，鉬和／或鎢的含量相對於阻抗層中導電金屬總原子數為少量。在另一實施例中，鉬和／或鎢對其它導電金屬的原子比例為約0.001:1到約0.1:1。在一較佳實例中，該原子比例為約0.01:1。

非金屬添加劑可選自任何非金屬元素或者元素組合，但是一般為一或多種碳，氮，磷，氧和硫。當氧原子存在於組合物中，一般以碳，氮和／或磷的存在較佳。較佳的實施例一般都實質上沒有矽。

一般而言，總阻抗層包括至少對每個一般導電金屬原子有約0.001個原子的一或多個非導電添加劑。一般而言，總阻抗層包含至少約80%重量的一般導電金屬原子(相對於總阻抗層中總原子數)。

較佳的阻抗層的進一步特徵尚包括：大於約600微歐姆公分的總電阻係數；可在水溶液中電鍍而可重覆的產生一粘附沈積層，該沈積層可被結合到一絕緣層而不會喪失外觀整體性；非輻射性；如果有熔點和結晶相，則是在大於約450°F；當適當的沈積時，溫度電阻係數在約20°C到約100°C範圍時，約小於300 ppm/°C；具備目前可用電阻器的電流對電壓特性；在鈍化(passivation)，陽極處理，用有機或無機層予以覆層電鍍或塗佈的適當的保護下，對正常使用狀況具有抗化性。

本發明的阻抗層可從水性電鍍浴中沈積到一導電箔片

## 五、發明說明(9)

上，例如沈積到安定銅箔層上。

本發明的阻抗層可使用熟知印刷電路板領域人士習知的任何導電箔片。例如包括銅箔，鎳箔，等。例如，阻抗層可被電沈積到經過處理或未經處理的銅箔上。一般而言，阻抗層被應用到電鍍導箔片的暗面。基於實用的理由，銅箔通常都是已經過處理（安定化）以避免氧化作用以及尚待處理的平面電沈積銅箔。但是一般都會認為在某些情況下會較喜歡將阻抗層應用到一未經處理銅箔或者已經過完全結合處理的銅箔。

可供本發明使用的其它導電箔片包括，例如輾滾銅和電沈積鎳箔。

雖然不是必須的，但是此時有利的作法是在高溫空氣中或一控制情況下加熱所製備的雙層箔片。然後可將雙層箔片的阻抗層與一絕緣層積層，絕緣層例如一或多層經過適當的可硬化有機樹脂組成物預浸的玻璃纖維布。多層箔片和預浸玻璃纖維布（預浸片）接著被結合在一起，其乃使用傳統的結合方法，例如在250到750 p s i和350到450°F的溫度壓力下壓合40分鐘到2小時，以得到包括一絕緣層，一結合到該絕緣層的電沈積阻抗層，以及一粘附到該阻抗層的外導電層的積層板。

發明人也認同絕緣層沒有必要要是預浸片，就此方面而言，包括阻抗層（例如圖1和2的多層箔片14）的多層箔片可被結合到一塗佈著粘著劑的聚酯膜上。積層條件

## 五、發明說明 (1c)

為 300 °F 溫度和 40 到 300 p s i 壓力以及 10 到 90 秒的壓合時間之下，以聚酯膜作為絕緣層時，可製備剝離強度大於 9.5 p s i 的積層板。

本發明應用方面與阻抗層和導電層互相接合方式無關。本發明的一較佳形式中，阻抗層被直接電沈積到導電層的暗面。因此，本發明提供一新穎印刷電路板材料，其形式為層式原料，其並包括至少一層粘附到一層高度導電材料並與之密切接觸的電阻抗材料。

一多層積層板例如圖 1 和 2 中具備阻抗層 16 的積層板 10，可被用於製備一印刷電路板。在使用傳統製程之下，可將界定光阻 (photoresist) 的導電線應用到積層板 10 的導電層 18 上表面。然後可將光阻以傳統方式暴露到一選定的紫外光型式，這種方式乃是以含有電阻器和導電器聯合型式的負影像的照像負像來提供。然後再將電阻底片未暴露的區域予以除去而顯影，所殘留的是一成形光阻層（也就是一導電線罩），而使導電箔片層 18 部份不被覆蓋而同時其它部份仍被罩所覆蓋（本發明中“罩”一詞乃界定為已硬化（成形）光阻層）。

被罩住的積層板 10 然後被處理以將多層箔片層 14 暴露到一可較佳的蝕刻相對於阻抗層的導電層的較佳蝕刻液中，此種蝕刻液可包括一鹼性氨蝕刻液，氯化鐵或氯化銅（以氫氯酸予以酸化），過氧化氫，鉻酸或其它合適的蝕刻液，例如包括一主要數量銅的箔片層。除了氨蝕刻液

## 五、發明說明(11)

和鉻酸蝕刻液之外，相同型態的蝕刻液可較佳的使用於蝕刻包括主要數量鎳的箔片。

通常使用的蝕刻液包括氯化銅 ( $\text{CuCl}_2$ ) / 氫氯酸 ( $\text{HCl}$ ) 蝕刻液，以一實施例中，蝕刻液浴可包含，例如，每升有 200 克氯化銅和每升有 127 毫升的氫氯酸。蝕刻液可被維持在約 52 °C 的溫度，蝕刻液蝕刻不被導電線罩覆蓋區域的銅箔 18。

以上的罩和蝕刻的步驟一般都接著再以水沖洗積層板，結果是從不被已顯影光阻罩所覆蓋的區域除去箔片層 18。

暴露的下層阻抗層的去處，可將積層板 10 已暴露阻抗層部份與一可蝕刻阻抗層的第二蝕刻液接觸而達成。當阻抗層包含一主要數量的鉻時，在約 50 °C 或更高溫度之下，使用 18% 重量的氫氯酸溶液作為阻抗層蝕刻液。在一較佳實施例中，積層板 10 被浸於氫氯酸溶液中達 10 秒鐘以除去含鉻阻抗層 16。殘留硬化光阻（亦即導電線罩光阻）可從箔片區域被除去（亦即予以脫離）。已成形導電線 30，如圖 3 所示的最佳情況，尚留在下面。每一導電線 30 具備一外層導電箔片 18 和一固定到基質 12 的下層 16 阻抗鉻。

為了界定一或多平面電阻器，可將界定一光阻層的阻抗線再度應用到如圖 3 所示的導電線，一光阻型態可經由將光阻暴露到紫外線而加以界定，例如經由照像負像將光

## 五、發明說明 (12)

阻暴露，並且去除光阻未暴露的部份（一般用沖洗），全都用傳統方式。阻抗線光阻部份（亦即已顯影部份）仍然留著以罩住導電線 30 或其仍留在基質 12 之上的部份。箔片層 18 未被阻抗線罩覆蓋部份可經由將積層板浸漬於或使箔片 18 與上述蝕刻液接觸以除去箔片而去除之。在此時，導電和阻抗區域被界定，而且每一部份之間皆有適當的接觸，以得到一具備平面電阻器的印刷電路板。

換言之，印刷電路板可包括將電位耦合到阻抗線上的裝置。例如，電耦合裝置可包括一對粘附到阻抗線上的間隔銅墊。阻抗線和間隔銅墊可經由蝕刻各別電沈積層而得到，例如，可除去上述阻抗線罩以得到如圖 4 所示的印刷電路板，其包括由一部份原阻抗層 16（如含鉻阻抗層），和所組成的一阻抗線 40，以及將電耦合到阻抗線 40 的裝置，該裝置包括一對導電銅箔末端接觸墊 42 和 44，該墊與阻抗線 40 保持密切的電接觸。如熟知印刷電路板人士所習知者，墊 42 和 44 提供可將阻抗線 40 耦合到一電位的裝置。

各別多個阻抗線平面電阻可被安置於網路結構，並且經由適當的導體的內部連接以提供多種電阻和電阻特徵。圖 4 的印刷電路板上也可殘留有一或多個導電箔片線 30，以傳統方式傳導電力。

根據本發明，可經由改變電鍍條件或電鍍浴的化學特性而變化其其電沈積的非導電添加劑電數量而小心的阻抗

## 五、發明說明(13)

層或阻抗線的薄層電阻。

在另一實施例中，可使用藉由電沈積一含鎳阻抗層在一銅導電層上所製備的多層箔片來製備一積層板，並接著用該積層板來製備印刷電路板。關於圖1和2，依照以上實例，層16為一含鎳層而不是上述的含鎳層。在所有其它內容方面，積層板10與上述者是大致上相同的。因此，積層板10的組成是一包括一結合或積層到基質12的電沈積阻抗鎳層的多層箔片14，以及一適合製備印刷電路板的導電銅箔層18。在一較佳實施例中，在使用電鍍浴中的陰極基質之前先安定導電箔片18以改善其抗氧化作用。

積層板10之製備可應用以上所述的溫度和壓力條件。最終的積層板可被蝕刻以製備一印刷電路板。可如以上所述一般的將光阻暴露到一選定型態的紫外線。在適當的顯影之後還殘留下來的是已成形的光阻層或導電罩，其覆蓋著導電銅箔層18的部份，而未覆蓋其它部份。積層板10的的多箔片層14然後被暴露到一可同時蝕刻銅箔和含鎳阻抗層（如被氫氯酸和過氧化氫酸化的氯化鐵或氯化銅）的蝕刻液，最好是使用上述的氯化銅／氫氯酸蝕刻液。該蝕刻液可包含例如每升蝕刻液200克氯化銅和每升蝕刻液127毫升的濃氫氯酸。蝕刻液可較佳的被維持在約52℃的溫度。當阻抗層為一鎳硫層時，此一蝕刻液可除去不被光阻罩所覆蓋的銅箔18和鎳硫層16。

## 五、發明說明(14)

當積層板同上所述被加工時，一種未經證實殘留物可能殘留在基質 1 2 上，可將有罩的積層板與一種第二蝕刻液（包括鉻酸和硫酸）接觸以除去所有絕緣層未被罩住部份的殘留物。在一實例中，殘留物可使用一去除殘留物的蝕刻液（每升有 3 0 0 克鉻酸和每升有 3 0 毫升濃硫酸）予以去除。此電鍍浴可被維持 4 5 °C 的溫度，去除過程僅花費 1 5 秒鐘。殘留的光阻然後從銅箔 1 8 上被去除，而留下如圖 3 所示的導電線 3 0。每一個導電線 3 0 有一導電銅箔 1 8 外層和一固定在基質 1 2 的阻抗鍍層 1 6 下層。

為了界定一或多個平面電阻器，將界定光光聚合物膜層置於多層印刷積層板或電路板 1 0。將光阻暴露到一紫外線以界定第二光阻型態，光阻然後被合適的顯影。阻抗線光阻未顯影的部份被去除，殘留的部份呈現一覆蓋導電線 3 0 或其仍殘留在基質 1 2 之上的阻抗線罩。其它導電線 3 0 部份不被阻抗線罩所覆蓋。使銅層 1 8 與一較佳蝕刻液（含每升 3 0 0 克鉻酸，每升 3 0 毫升濃硫酸的溶液或一氫蝕刻液）接觸以除去線 3 0 銅箔層 1 8 暴露部份。在 4 5 °C 時，鉻酸 / 硫酸或氫較佳蝕刻液一般不會侵蝕阻抗含鍍層 1 6。

在除去阻抗罩之後，得到一印刷電路板，其包括一由含鍍組合物所組成的阻抗線 4 0，以及將電耦合到阻抗線 4 0 的裝置，該裝置包括一對導電銅箔末端接觸墊 4 2 和

## 五、發明說明 (15)

44, 該墊與阻抗線40保持密切的電接觸。如圖4已有最佳說明。印刷電路板也可具備一或多個殘留在其上的導電箔線30以傳統方式傳導電力和/或多個阻抗線40安置於一適當的網路中。

截至目前為止已經知道許多種材料可被用來製備印刷電路板, 一般而言, 印刷電路板材料(或PCB前驅物)包括一絕緣承載和承載外表一面或兩面的高導電材料外層。將前驅物材料轉變成所想要產物的方法涉及選擇性除去導電層不想要的部份, 使在導電區域上留下所希望的結構。本發明此處所討論者乃有關於提供一電阻抗材料(平面電阻器)供與高度導電層一起使用。帶有電阻材料(外觀上粘附在一起)的高度導電層可被用來製備包括電阻器和導電器的印刷電路板。從有有電阻材料附在其上的高度導電層選擇性的去除不想要的區域的方法基本上是與已經被用來去除不與阻抗層連接在一起的導電層不想要區域的方法是相同的。

雖然以上所述一般敘述從積層板, 例如本發明的積層板, 來製備印刷電路板的方法, 視被蝕刻的特殊層所需要的特徵而定也需要其它的程序輔助。例如, 需要用兩種不同組成物的蝕刻液來蝕刻以達到單一去除步驟, 因為使用第一蝕刻液會導致殘留的形成。

本發明的阻抗層為一種組合物的電沈積層, 該組合物為一般使用導電金屬元件和一增加電阻數量的非金屬添加



## 五、發明說明(16)

劑的組合。本發明的一新穎內容為基於非金屬添加劑來自起初為一電鍍浴原料來源的事實。因此，除了其它一般性的電鍍浴成份之外，該浴包括一種阻抗層的一般使用導電金屬元件來源以及增加電阻的非金屬添加劑來源。非金屬添加劑來源一般都是一種可溶於電鍍浴水性載媒的化合物，該化合物不會被電鍍浴中其它原料分解。就另一方面而言，該來源應該在對電鍍浴施以電鍍電流時分解。在該來源分解時，碳，氮，磷，氧和／或硫元素從來源被釋放而進入電沈積物質中。

發明人發現有機酸和其可離子化的鹽可有效的作為碳和氧的來源以供本發明使用。特別的是酸（例如甲酸，乙酸和丙酸以及其鹼金屬鹽）被發現有效。一種較佳的碳和氧的來源為丙酸。

含氮化合物，例如硫脲，尿素，胺基酸，水溶性蛋白質（例如膠凝），季胺（例如四烷基銨鹽），硝酸等，以及其可離子化鹽，都可作為本發明氮和氧的來源。水溶性或具備含氮基（如胺，硝酸鹽和腈基）的可分散有機化合物可作為氮和碳和／或氧的來源。

含磷化合物例如原磷酸和焦磷酸；偏亞磷酸和焦亞磷酸；和多種有機磷酸化合物例如胺基三甲撐磷酸（ATMP），等；以及其可離子化的鹽，可作為磷和氧的來源。許多其它的具備含磷基的水溶性或可分散有機化合物，例如磷酸鹽或磷酸酯，可作為磷和碳和／或氧的來源。

## 五、發明說明 (17)

可溶於電鍍浴的含硫化合物例如硫代硫酸鹽或硫脲鹽也可以提供硫。當後面的元素作為的非金屬電阻增加添加劑時，硫代硫酸鈉被發現是一種特別有效的且較佳的硫來源。

提供各種不同元素的組合，可藉由混合上述各種來源或者藉著直接使用部份組成含有所要元素的化合物作為來源。含有硝酸胺，磷酸鹽和／或羧酸基的可溶於電鍍浴的或可分散的有機化合物也可被用作氮，磷，碳和氧原子的和個別來源。含有一或多個羧酸和一或多個含氮基的可溶於電鍍浴或可分散有機化合物也可作為碳，氮和氧的來源。

泛用導電金屬一般都與習知技術常用電鍍浴所用的相同。

例如，鉻的來源可為三氧化鉻和被習知技術中所熟知的錯合劑安定於溶液中的三價鉻。錯合劑可包括，例如，門冬胺酸，胺基二乙酸，氮川三乙酸，5-磺基水楊酸，檸檬酸，或一種甲酸鹽和甘胺酸的混合物（莫耳比1：1）。含三價鉻電鍍浴在美國專利第4,448,648號中有詳細敘述，該資料亦為本發明的參考。

鎳的來源可為鎳的可離子化鹽，一般為硫酸鎳，乙酸鎳等。

鈷的來源可為鈷的可離子化鹽，一般為硫酸鈷，乙酸鈷等。

### 五、發明說明(18)

鈳的來源可為鈳的可離子化鹽，例如硫酸鈳三水合物或偏鈳酸鈉或較佳為一種氧化物如五氧化二鈳。

鎢的來源可為鎢的可離子化鹽，例如鎢酸鈉，或較佳為鎢酸等。

鉬的來源可為鉬的可離子化鹽，例如鉬酸鈉或較佳為鉬酸等。

習知此技人士知道如何選擇適當的導電金屬來源供加入本發明的電鍍浴。合適的來源一般為各別金屬的酸和可離子化鹽。可離子化鹽的陰離子一般為一種已經存在於電鍍浴中作為觸媒或作為非金屬添加劑的來源。

以上所述金屬可被混合於單一電鍍浴組成物之中以得到以上所述金屬單獨使用所無法得到的性質，其例子包括混合鉻源和一或多種鎳，鈷，鈳，鈦等來源（參見上述導電金屬）並且混合任何該導電金屬來源和一種鉬或鎢的來源。

本發明一種較佳的阻抗材料是一組合物，該組合物含鉻或鉻與鎢和／或鉬作為一般導電金屬元素以及碳和氧作為非金屬添加劑。如上所述，已經發現鉬和／或鎢的存在一般都會改善阻抗層電力處理能力。將約每升100克鉬酸或每升200克鎢酸加入依本發明所製備的電鍍浴中就可得到含有較佳的鉬或鎢對其它金屬的原子比例的一阻抗層。

非金屬添加劑被徹底的分佈於組合物中，非金屬添加

## 五、發明說明(19)

劑大致上均勻分佈於整個阻抗層中。鉻碲氧阻抗層所得到的 X 射線繞射型態顯示該組合物包括小的單立方晶格結構相，以及大的體心立方晶格 (b c c) 結構相，然而簡單立方相在沒有非金屬添加劑的鉻電沈積 X 射線繞射型態中無法被偵測出。

阻抗層的電阻與組合物中非金屬添加劑的濃度有關。為了達到印刷電路板所使用的較佳電阻 (電阻係數) 範圍，雖然不是必需的，在整個阻抗層中碳，氮和磷原子的總數對一般導電金屬原子總數的平均比例較佳至少約 0.001 : 1。同時，雖然不是必需的，整個阻抗層中較佳的氧和硫原子總數對一般導電金屬原子總數的平均比例至少約 0.01 : 1。整個阻抗組合物中較佳的一般使用導電金屬濃度至少約 80% 重量百分比。其中又以阻抗層含有至少約 80% 重量鉻最佳。

一實施例中，阻抗層包含至少約 0.02 重量百分比的碳，氮和 / 或磷。同樣的實施例可包含至少約 0.4 重量百分比的氧和 / 或硫。

含有薄層電阻為 25 歐姆每平方公分的一實施例中，整體阻抗層包含對每個鉻原子 0.028 個碳原子和 0.15 個氧原子比例以及約 90% 重量鉻濃度 (由一種測量以下所述總體組合物元素濃度的方法)。

總體阻抗層為組成物大致上均勻的阻抗層部份 (亦即大致上不受表面污染影響的部份)。當阻抗位於低輪廓銅

### 五、發明說明(20)

箔暗面時，該部份一般都在阻抗箔片表面以下約50埃的厚度內，當電鍍在一光滑表面導電表面時，一般位於表面以下約20埃的厚度內。

一種測量總體阻抗組合物中金屬和非金屬原子濃度的技術是將一數量足夠的電阻層電沈積在一導電表面上以進行傳統分析技術的化學分析。

一種研究方式是製備一種阻抗層樣品，其製備方式是採用比製備供電子應用阻抗層還長的時間來進行電沈積，以降低表面污染效應到總濃度的一小部份。較佳情況之下，該小部份小於化學組成物分析的典型邊緣。

另一種研究方式是得到足量的樣品，將阻抗層電沈積到大面積的導電材料上。

在電沈積之後，導電材料從阻抗層之中被溶出來，例如將沈積阻抗層浸漬於能夠溶解導電材料而不會溶解阻抗層的溶液中。導電材料是銅箔時，此一種溶液的例子為以下所述與較佳蝕刻銅於製備印刷電路板有關的銅蝕刻液。殘留的阻抗層可經由原子吸收光譜分析來決定金屬含量，而另一個相同材料的不同樣品進行破壞性分析以分析非金屬添加劑。碳，氮和氧濃度可經由傳統技術予以測定，包括燃燒上述阻抗層樣品，接著用紅外線偵測燃燒產物。磷含量可經由標準濕化學技術予以檢定。原子比例可從每一種元素重量百分比計算。

其它依賴光電子光譜和掃描俄歇光譜的分析，例如電

### 五、發明說明(21)

子光譜化學分析(ESCA)，在測定總體材料組成的成功機率受到限制，當所有材料位於銅箔暗面因為最外層被濺射處理而去除位於表面的雜質被掃描到。因此，本發明的重量百分比濃度和比例是主要以前述總體化學組成分析技術為主的。

在一實施例中，從此一材料來製備阻抗層的電鍍浴包括約每升25克到約450克，較佳約100克到約360克，最佳約200克到360克的一種鉻來源，例如鉻酸酐，從約每升0.1克到約2.35克硫酸，從每升0到約50克鹵氧酸陰離子以及從每升20克到約300克有機酸，較佳為脂肪酸。有機酸的數量必須足夠用來達到本發明提供阻抗層足量碳和氧添加劑以製備所希望電阻係數的目的。

電阻係數會隨著添加劑(如以上所述者)的數量而改變，因此，當一添加劑被摻入電沈積阻抗層數量減少時，電阻係數一般會降低。電沈積阻抗層中添加劑的數量隨著其來源而變化，其來源一般都溶於電鍍浴中。例如，包括碳和氧的積沈阻抗層的薄層電阻將隨著電鍍浴中有機酸的數量而改變(其它條件相同)。因為電鍍操作特性關係，其變化並不是直接的關係，電鍍浴中來源酸數量和電鍍阻抗層的電阻係數的正確關係一般都由實驗決定。

電鍍浴的溫度一般在操作過程可被維持在約5到約50℃，電流密度一般為50安培每平方英尺到現有設備

## 五、發明說明(12)

所能達到最大的密度。就此方面而言，最大的電流密度只被熟知電鍍業人士所習知標準所限制。

本發明所提供的電鍍浴可包括一種在本發明作為觸媒的物質，在本發明的一部份內容中，該觸媒可包括鹵氧陰離子如過碘酸鹽，過溴酸鹽，溴酸鹽，過氯酸鹽或氯酸鹽離子。觸媒亦可包括硫酸鹽離子。觸媒的存在對大量生產具備均勻和可預測薄片電阻或電阻係數的阻抗層是較佳的。

鹵氧酸陰離子為可被用於電鍍浴以促進鉻沈積的主要觸媒。當鹵氧離子與硫酸一起混用時，可發現增進功效。氯酸鹽，溴酸鹽和碘酸鹽離子的效果頗佳，而碘酸鹽比溴酸鹽更佳，溴酸鹽比氯酸鹽更有效。過氧鹵離子例如過碘酸鹽，過溴酸鹽和過氯酸鹽也對本發明很有效。較佳情況下，鹵氧酸陰離子可經由使用氯酸的鈉或鉀鹽而提供，也就是氯酸鈉或氯酸鉀，主要原因是成本相對降低以及材料取得容易。就功能上而言，鹵氧酸陰離子為很強的氧化劑，而使用其它強力氧化劑（例如過錳酸鹽離子）也會得到相似的觸媒效應。後面的離子不會完全令人滿意，然而，因為該離子有作為錳來源的傾向以得到電沈積層並改變其特性。

硫酸可作為硫酸鹽陰離子的來源，一種用於沈積許多一般使用導電金屬的已知觸媒，其更包括用於製備本發明阻抗層所使用者。鉻沈積被此陰離子所催化。如同以上所

## 五、發明說明(23)

述，電鍍浴中非導電添加劑為最終阻抗層提供非導電添加劑。例如，一有機酸在通上電流之後被分解而釋出氧和碳原子，最後在沈積層晶格形成減少導電係數（也就是增加電阻）而終止。阻抗材料晶格中的雜質和缺陷會降低導電係數（相對於純材料）。根據本發明，阻抗層的內部導電係數（或者較高的薄層電阻）比金屬本身成份低。組合物材料中添加劑的正確性質和／或形式到目前為止並未完全明朗化，可能是組合物其中的添加劑以元素或化合物的形式存在。然而，發明人並不希望被任何有關本發明如何達到目的的理論所限制住。

就此方面而言，本發明阻抗組合物材料包含兩種成份（亦即金屬成份和非金屬添加劑）而且最終電沈積組合物可為固體溶液，純元素，內部元素化合物和／或其混合物的形式。依據本發明所製備的阻抗層只需要足夠厚度使在儲存期間和進一步加工期間能夠保持尺寸安定性，以作為一種印刷電路板的成份。一般而言，本發明的阻抗層厚度為約0.1到約0.4微米。然而，電沈積層和其類似物的表面相當粗糙，使得特殊厚度數目為實際上的平均厚度。本發明的一個目的是提供一種材料，其總體電阻係數大於600微歐姆公分，並且被電沈積於厚度為約0.1到約0.4微米的層上，以期提供薄層電阻係數約15到約1000歐姆每平方公分者，例如為約25歐姆每平方公分。



## 五、發明說明(24)

依照本發明所製備的材料為一種由金屬和非金屬成份所構成的組合物，該組合物不一定要是合金或一分散液。然而，可能達成後來的相或狀態，因為阻抗層的尺寸和外觀特性的關係，要決定其正確化學特性或者甚至其中正確的成份比例都會有困難。綜上所論，所希望的電阻係數特性一般都是由實驗方式藉著改變電鍍浴中成份的濃度並且測量最終電沈積層的電阻，直到達到所要的電阻為止。

正確的控制參數(包括溫度，電流密度，電鍍時間和攪拌)在達到高沈積效率的目的是必需的。在此方面而言，溫度低於約23℃和高於約34℃一般都會對效率造成反效果。最適當的電鍍浴溫度一般為約25到約35℃。電流密度是測量電極總發生反應速率的衡量標準。使用過量高或低電流密度並不好，高電流會造成加熱效果進而使製程的控制更加困難。使用低電流會因為產生氫造成沈積效率差。最適當的電流密度一般都為約75到約300安培每平方英尺(A S F)，每一種電鍍浴組成物的情況均不同。電鍍時間直接與沈積厚度有關，較長的電鍍時間一般會產生較厚的沈積，因此導致較低的薄層電阻，而較短的電鍍時間一般會導致較高的薄層電阻。在電沈積期間攪拌電鍍浴會強化質量傳送而提高可操作電流的限制和改善沈積效率。

根據本發明，希望電沈積阻抗層儘可能的均勻。在配備固定電極的燒杯電池中，沈積效率和均勻性與電極組態

## 五、發明說明(25)

有很大的關係。水平電池作業良好，而傳統垂直電池容易產生較差的均勻性。對電極之間的距離而言，較佳的距離會導致較高的溶液電阻，但是會造成較佳的電流分佈，沈積均勻性因此較佳。在本發明5英寸乘5英寸的水平電池中，2英寸的距離經過廣泛的試驗，結果良好。

電沈積阻抗層的均勻性與沈積物所附著的基質表面有關係，為了達到好的均勻性，以表面粗度較小的基質較佳。然而，使用粗度較小的基質可能導致雙層箔片剝離強度不足。因此，均勻度和剝離強度之間的妥協在選定基質時是必須的。

電鍍浴中所有的成份必須在一種合協的狀態下作業。例如，鉻阻抗材料可從只含有一有機酸，鉻來源如鉻酸酐和硫酸鹽離子的電鍍浴而製備。鉻阻抗材料也可從只含有鹵氧陰離子，一鉻來源例如鉻酸酐和硫酸，或只含有鹵氧陰離子，一鉻來源例如鉻酸酐和有機酸的電鍍浴製備而成。使用鹵氧陰離子可讓電鍍浴的硫酸容許更高濃度。例如，當不使用鹵氧陰離子時，而且硫酸鹽離子含量超過每升0.5克時，會得到很差的結果。然而，當鹵氧陰離子濃度過量每升2.0克時，仍然提供高效率的沈積方法。

當然，在高鹵氧陰離子濃度之下操作電鍍浴時，必須認識到一點，那就是可能會遇到形成鹵素爆炸性氧化物的情況。基於這個原因，建議鹵氧陰離子濃度應該不超過每升7或8克。

## 五、發明說明(26)

如上所述，電阻器層的薄層電阻隨著一般使用導電金屬來源（例如鉻酸酐）以及觸媒（例如硫酸於電鍍浴中）的濃度而改變。薄層電阻也隨著電鍍期間溶液溫度和電流密度而改變。這些效應在以下表 1 到 5 中會示範，其中列出在含有鉻酸酐，硫酸和乙酸系統的試驗結果。各別改變鉻酸，乙酸和硫酸濃度的效應分別被列於表 1，2 和 3。

表 1 不同鉻酸在電鍍浴中對鉻電阻層電阻的效應

溶液化學 - 鉻酸：不定

乙酸：200 克 / 升

硫酸：250 ppm

溶液：27.5 °C

鉻酸 (克 / 升)	C.D x 時間	薄層電阻 (歐姆 / 平方英尺)
200	300 ASF** x 120 秒	76.0
225	300 ASF** x 120 秒	50.5
250	300 ASF** x 120 秒	58.6
275	300 ASF** x 120 秒	45.7
300	300 ASF** x 120 秒	51.9
200	300 ASF** x 140 秒	43.9
225	300 ASF** x 140 秒	46.3
250	300 ASF** x 140 秒	37.4
275	300 ASF** x 140 秒	24.9
300	300 ASF** x 140 秒	37.1

## 五、發明說明 (27)

\*C.D. = 電流密度

\*\*ASF = 安培每平方英尺

\*\*\* = 在本發明當中，薄層電阻被定義為真實薄膜電阻中對電子流的阻力，其單位表示為“歐姆每平方”。“歐姆每平方”的數值為一常數，不因平方大小而改變，因為式中

$$(h) R = \rho (L / w \times h) \quad (\text{其中 } R \text{ 為一電阻，} \rho \text{ 為電阻係數，} L \text{ 為電阻器長度而 } w \text{ 為寬度) 電阻器的厚度 (h) \text{ 被視為常數。這種現象在“印刷線路設計指南”，第 2.3.2.4 索引 (電路內部連接和包裝，1 / 73)。$$

表 2 不同乙酸在電鍍浴中對鉻電阻層電阻的效應

溶液化學 - 鉻酸：275 克 / 升

乙酸：不定

硫酸：220 ppm

溶液：30 °C

鉻酸 (克 / 升)	C.D x 時間	薄層電阻 (歐姆 / 平方英尺)
100	300 ASF x 135 秒	35.2
110	300 ASF x 135 秒	33.3
120	300 ASF x 135 秒	29.6
130	300 ASF x 135 秒	29.3
140	300 ASF x 135 秒	17.6
150	300 ASF x 135 秒	15.8
160	300 ASF x 135 秒	18.7

## 五、發明說明(18)

170	300	ASF x 135秒	18.6
180	300	ASF x 135秒	22.4
190	300	ASF x 135秒	20.8
200	300	ASF x 135秒	22.4
210	300	ASF x 135秒	26.8
220	300	ASF x 135秒	43.5
230	300	ASF x 135秒	42.3

表 3 不同硫酸在電鍍浴中對鉻電阻層電阻的效應

溶液化學 - 鉻酸 : 247.5 克 / 升

乙酸 : 211.5 克 / 升

硫酸 : 不定

溶液 : 28 °C

硫酸 (ppm)	C.D*時間	薄層電阻 (歐姆 / 平方英尺)	鉻沈積 (mg/dm <sup>2</sup> )*
0	300 ASF x 160秒	54.9	12.0
75	300 ASF x 150秒	52.5	14.1
100	300 ASF x 150秒	35.5	16.2
150	300 ASF x 150秒	29.4	20.0
200	300 ASF x 150秒	25.1	19.4
250	300 ASF x 150秒	26.4	19.4
300	300 ASF x 150秒	34.0	19.7
400	300 ASF x 150秒	78.5	18.3
500	300 ASF x 150秒	152.	16.0

## 五、發明說明 (29)

\*mg/dm<sup>2</sup> = 每平方公寸毫克數

表 1, 2, 3 的三種溶液成份中, 電鍍層的薄層電阻對硫酸濃度最敏感, 增加硫酸濃度造成薄層電阻剛開始下降, 然後通過一最小電阻區域之後又增加, 如表 3 所示。

如表 3 顯示隨著沈積於每平方公寸鉻阻抗層上的鉻的總量變化, 此資料顯示伴隨著每平方公寸阻抗層上鉻毫克數 (mg / dm<sup>2</sup>) 增加的是薄層電阻的降低, 反之亦然。mg / dm<sup>2</sup> 最高時, 電阻最低, 因此提供何時沈積效率最高的指示。從表 3 可看出, 最高的沈積效率發生在硫酸濃度為約 200 到約 250 ppm 時。

電沈積阻抗層的薄層電阻對其它成份濃度變化的敏感度較差, 然而, 該成份濃度變化的效應類似於硫酸效應, 因為可藉以證實薄層電阻何時達到其最小值, 事實上此發生在每升約 275 克鉻酸以及每升約 140 到約 170 克的乙酸。

表 4 表示較佳的溶液溫度介於約 28 到約 33 °C, 薄層電阻在該溫度範圍以外有偏高的趨勢。該表表示在只要調整電鍍時間就可在該範圍內的溫度會產生所希望的薄層電阻。

表 4 : 不同硫酸在電鍍浴溫度對鉻電阻層電阻的效應

溶液	鉻酸 (g/l)	乙酸 (g/l)	硫酸 (ppm)
1	247.5	211	200
2	272	200	236

## 五、發明說明 (35)

溶液溫度 (°C)	溶液	C. D. x 時間	薄層電阻 (歐姆 / 平方英尺)
28	1	300ASFx160秒	54.9
38	1	300ASFx160秒	49.7
48	1	300ASFx160秒	135
21.5	2	300ASFx140秒	35.8
25	2	300ASFx140秒	31.3
28	2	300ASFx140秒	22.4
29	2	300ASFx140秒	22.4
33	2	300ASFx140秒	21.5
36.5	2	300ASFx140秒	30.7

表 5 顯示沈積阻抗層的薄層電阻在使用每平方英尺 300 安培的電流密度顯著比使用 600 安培時降低。

表 5：不同電鍍浴電流密度對鉻電阻層電阻的效應

溶液化學 - 鉻酸：247.5 克 / 升

乙酸：211 克 / 升

硫酸：250 ppm

溶液：28 °C

C. D. x 時間	電荷密度 (Coul/Ft <sup>2</sup> )	薄層電阻 (歐姆 / 平方英尺)
300ASFx200秒	60000	10.5
600ASFx100秒	60000	62.3
300ASFx240秒	72000	8.5
600ASFx120秒	72000	45.5

## 五、發明說明(31)

300ASFx280秒	84000	7.0
600ASFx140秒	84000	34.8

將氯酸鈉加入阻抗電鍍液中會促進鉻的沈積，例如每升含有300克鉻酸，每升200克乙酸和100ppm硫酸。電鍍浴中存在氯酸鈉會導致較低的薄層電阻，如圖6所示。表6的資料是在電流密度300安培/平方英尺，電鍍浴溫度30℃，電鍍時間45秒。威信電鍍浴中存在氯酸鹽僅僅會導致鉻沈積速度的增加。當氯酸鹽和其它鹵氧化物被用於電鍍浴中，電鍍操作效率更高且更容易控制。

表6：不同氯酸鈉在電鍍浴溫度對鉻電阻層電阻的效應

電鍍浴中氯酸鈉(g/l) 薄層電阻(歐姆/平方英尺)

0.4	163.2
0.5	80.1
0.6	38.4
0.75	17.5
1.0	10.7
1.5	7.7
2.5	5.9

實試中使用乙酸作為有機酸以製備以上表中的資料。然而，一般都已經知道丙酸是目前已知材料中可作為鉻阻抗層中碳和氧最佳來源。因此，製備一種含有每升300克鉻酸，每升15毫升丙酸，每升3克氯酸鈉的電鍍浴。



五、發明說明(32)

電鍍條件為溫度 22 °C，電流密度每平方英尺 7.5 安培以及電鍍時間 4.5 秒。如此製得的阻抗層的薄層電阻為每平方英尺 2.5 歐姆。

某些電鍍浴組成的化學性和操作模式的實例被列於以下的表 7。電鍍浴的操作是在一水平式燒杯電池中進行的，每一種例子的薄層電阻均達到每平方英尺 2.5 歐姆。根據本發明，銅基質被用作方法中的陰極，阻抗層被直接電沈積於素面安定銅箔的暗面。

表 7：較佳電鍍浴組成物和操作模式

	組成物		
	I	II	III
鉻酸 (g/l)	300	300	300
硫酸 (g/l)	0.2-0.3	0.2-0.3	0.2-1.0
氨酸鈉 (g/l)	-	2.5	3.0
乙酸 (g/l)	150	150	-
丙酸 (ml/l)	-	-	40
溶液溫度 (°C)	28-30	28-30	28-30
電流密度 (ASF)	300	300	75
電鍍時間 (秒)	100	25-30	44
電極距離 (英寸)	2	2	2
基質	LP-P&S*	LP-P&S*	LP-P&S*
攪拌	無	無	無

\* 代表厚度約 3.5 μ 以及平均粗糙度小於約 1 μ 的低輪廓

199360

## 五、發明說明 (33)

(LP) 銅箔，其為素面（除了安定作用之外未經其它任何處理），很安定（P & S）。

由以上的表中，以組成物 I I I 較佳，因為該組成物可達到高電流密度和較大的沈積均勻性。

每一個電鍍浴操作的結果是一多層箔片，該箔片包括一厚度約為 0.25 到約 0.35  $\mu$  的電沈積阻抗鉻層以及厚度約為 35  $\mu$  的導電銅層。由電鍍組成物 I 所製備的阻抗層含有 90 重量百分比的鉻，0.64 重量百分比的碳以及 2.83 重量百分比的氧，因此碳對鉻的原子比例約為 0.031 : 1，氧對鉻原子比例約為 0.10 : 1。

由電鍍組成物 I I I 所製備的阻抗層也含有約 90 重量百分比的鉻，但是只有約 0.063 重量百分比的碳以及約 0.39 重量百分比的氧，因此碳對鉻原子的比例約為 0.003，氧對鉻原子的比例約為 0.014 : 1。

依照表 7 所製備的每一個阻抗層的薄層電阻完全在較佳的 15 到 1000 歐姆每平方英尺的範圍內，且每一個電阻皆大於約 600 微歐姆每公分。

用表 7 所列電鍍浴組成物 I I I 化學和操作條件所製備的多層箔片被結合到包括起初塗佈著部份硬化液體環氧樹脂的多層玻纖布，其中銅導電層面向外。此一預浸布為此技人士所習知，可方便的於市面上購得。結合作業包括對該結構施以熱量和壓力，結果便成為一積層板 10，如

## 五、發明說明(34)

圖 1 和 2 所示，其中多層箔片被標號為 1 4，導電銅箔被標號為 1 8，阻抗鉻層被標號為 1 6，對預浸布施以熱量和壓力所製得到的絕緣層被標號為 1 2。圖中所示各層的厚度不為實際上的尺寸。

此處所述依照本發明所製備的阻抗層具備優良的抗熱和抗老化安定性。以鉻阻抗層為例，一般的溫度電阻係數在 20 到 100 °C 範圍內低於約 300 ppm / °C。換言之，以每平方英尺約 25 歐姆的薄層電阻為例，在上述溫度範圍內的薄層電阻對每一度攝氏溫度會增加約每平方英尺 0.0075 歐姆。

致於老化安定性，不管是儲存在室溫空氣中達 26 周，在 40 °C，相對濕度 70 % 的大氣中儲存 18 小時，或者是暴露在 125 °C 的空氣達 4 小時，對鉻組合物薄層電阻而言，均會造成小於 1.5 % 的淨變化。

鉻和 / 或含氧阻抗層，例如鉻碳氧阻抗層，也能防腐蝕，這項特點對產物在儲存期間的安定性，以及加工作業和應用領域也有很大的助益。

許多項優點都來自使用一阻抗材料，該材料組成為一鉻和增加電阻數量非金屬添加劑的組合物的電沈積，該添加劑例如為氧或硫和 / 或碳，氮和 / 磷。含鉻阻抗材料例如鉻，碳，氧阻抗材料，利用銅蝕刻液例如氯化銅 / 氫氯酸蝕刻液，來抵抗蝕刻，該蝕刻液可被用來選擇性的除去銅。如此一來更便利控制蝕刻程序，進而使最終產物的品

## 五、發明說明(35)

質提升。

雖然阻抗鉻層可被鉻酸蝕刻液蝕刻，蝕刻步驟並不需  
要使用鉻酸作為試劑，如此可減少處理鉻酸和被鉻酸污染  
材料所衍生出來的環保問題。有關由此，本發明的鉻阻抗  
材料也不被過氧化氫／硫酸，氯化鐵，鹼性氨和氯化銅蝕  
刻液（的確可除去銅）蝕刻，藉此可依照所用特殊的導電  
和阻抗層來選定一種蝕刻液以提供一適當微差的蝕刻速率  
。

在選用適當的蝕刻液的情況下，本發明進行微差蝕刻  
的能力在其它阻抗和導電層也能得到發揮。

在本發明的另一內容方面，乃提供一阻抗層，其包括  
一種泛用導電金屬（例如鎳）以及一增加電阻數量的硫作  
為非金屬添加劑的組合物的電沈積層。在製備本發明鎳硫  
阻抗材料時，可使用一電鍍浴，該電鍍浴包括作為一般使  
用導電金屬鎳來源的硫酸鎳，作為增加非金屬阻抗添加劑  
來源的硫代硫酸鈉和作為pH緩衝劑的硼酸。例如，一鎳  
硫阻抗層的製備，可使用下列組成的電鍍浴而完成：含有  
每升100克硫酸鎳（ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ），每升  
30克硼酸（ $\text{H}_3\text{BO}_3$ ）和每升50克硫代硫酸鈉（ $\text{NaS}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）。此一溶液剛製備成時為中等酸  
性，因為其pH為3.2。在電鍍之前加入一足量的氫氧  
化鈉將pH調整到約6，pH乃由pH計測量。然後將電  
鍍浴溶液加熱到約45℃，維持在該溫度，即將被電鍍在

## 五、發明說明 (36)

其上的導電銅箔被連接作為燒杯電鍍裝置的陰極，被浸入電鍍浴中。將電流密度約 10 到約 40 安培每平方英尺的電流流過電鍍浴，鎳硫組合物層就被電鍍在銅箔上。

含有每升 100 克硫酸鎳，每升 30 克硼酸和每升 10 克的硫代硫酸鈉的電鍍浴也可被使用。同樣的，也是加入氫氧化鈉將 pH 調整到 6，每一種材料的濃度可予以變化以提供不同的效應。電鍍浴中較高的硫酸鎳濃度一般會造成電沈積阻抗層中較高的鎳濃度，因而增加電沈積層的導電係數（也就是減少薄層電阻）。

然而，較高的硫酸鎳水平一般在電鍍期間會造成較大的化學損失。較高的硫代硫酸鈉濃度一般會在電沈積阻抗層中產生較高的硫水平，進而增加電沈積的薄層電阻。

在製備鎳硫阻抗層時，可改變電流密度和電鍍時間以得到不同的結果。因為鎳硫層截面積一般決定了薄層電阻，不同層厚度將造成不同的電阻。將某量電荷通過溶液，就可沈積某固定厚度的材料。

電流密度可從約 10 到約 40 安培每平方英尺，電鍍時間可從約 30 到 120 秒。

例如，電鍍時間可從電流密度為每平方英尺 40 安培的約 30 秒到電流密度為每平方英尺 10 安培的約 120 秒。在該範圍內，電沈積電阻層厚度隨著電鍍時間增加而呈線性的增加，因此薄層電阻隨著電鍍時間增加而減少。依照本發明的鎳硫電阻層在使用 1200 電荷被電鍍在一

### 五、發明說明(37)

導電銅箔基質上，其厚度約0.4微米，薄層電阻約25歐姆每平方英尺。

在多層阻抗箔片從電鍍浴中被移開之後，可採取一選擇性的步驟，亦即再將該箔片浸入一每升2克鉻酸的溶液中以安定多層阻抗箔片。

上述實例中，使用所述電鍍浴，電鍍時間和電流密度在導電銅箔上所形成的鍍硫組合物層會得到約每平方英尺25歐姆的薄層電阻。如此製得的鍍阻抗層相當安定，即使在暴露到空氣中一段長時間，薄層電阻值變化不會超過約2%。

威信含鉻和鍍阻抗層會有較高薄層電阻是因為雜質被帶進入金屬沈積物中。然而，本發明不希望被任何特殊的有關於其發明如何達到內部優良的理論給限制。

一般而言，本發明阻抗層較大的薄層電阻可讓該層被應用於整個導電器上的表面，而不需要使用機械或化學方法以稀釋或除去在選定區域內的層，進而減少有效的截面積區域以達到局部位置所希望得到的薄層電阻。不過，所希望得到的薄層電阻可藉由改變電鍍浴化學成份和/或電鍍條件而達成。

內部份較大的薄層電阻在總體阻抗層中大致上呈均勻狀態，威信是因為非金屬被均勻的分佈於整個材料的晶格中。然而，本發明人不希望被任何特殊的有關於其發明如何達到內部優良的理論給限制。

## 五、發明說明(38)

本發明的阻抗層以一種可整個覆蓋導體表面的方式被使用。再者，在阻抗層被積層到一介電基質上而且導體被移開所希望區域之後，阻抗層完全的覆蓋著介電基質。當電阻器被適當罩設計和技藝作品正確的界定时，並不需要機械和／或化學方法對阻抗材料進行後加工來達到匠希望的電阻。

例如，上述層16的厚度可予以變化以達到商業化所需要的平面電阻尺寸和其薄層電阻。導體層18的厚度並不影響電阻器的電阻。典型情況，依照本發明所製備來達到薄層電阻25歐姆每平方英尺的層16的厚度約會在0.1到約0.4 $\mu$ 。

依照本發明，目標薄層電阻範圍可從約15到約1000歐姆每平方英尺。具備任何在此範圍內的薄層電阻的功能性電阻可藉由控制被蝕刻電阻器的幾何形狀，亦即變化電路板上被蝕刻電阻的長度和寬度予以製備。該電阻範圍內，以約25歐姆每平方英尺的薄層電阻較佳，因為簡化製程的緣故。因此，藉著控制電鍍時間，在上述任何電鍍浴條件上，例如電鍍浴成份和溫度，可被用來製備預先決定的薄層電阻，例如約25歐姆平方英尺。

混合適當的物理和立體形態設計，可依本發明達到25，100和1000歐姆每平方英尺的薄層電阻，並且被用來製備電阻在商業可用的1歐姆到1百萬歐姆範圍的平面電阻器。本發明的電阻器可被大量生產，容許應用

五、發明說明(39)

值相當窄。± 2.5% 以內或少於目標電阻係數的再現性可達到。

雖然本發明係以其較佳的實例說明，應該了解的是其不同的改變對閱讀過此說明書的此技人士是很明顯的。因此應該了解的所揭示的本文乃欲涵蓋任何改變以落於申請專利範圍內。

(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：)

## 阻抗金屬層及其製法

本發明揭示一種電沈積平面阻抗層，其可與導電層和絕緣層一起使用，以製備用於生產印刷電路板的積層板。阻抗層的製備乃是在一電鍍浴中進行電鍍而得來，該電鍍浴包含一種泛用導電性金屬成份的來源以及一種增加非金屬電阻的添加劑來源。由此可製造薄層電阻為約 15 到約 1000 歐姆 / 平方公分的平面電阻器。

英文發明摘要(發明之名稱：RESISTIVE METAL LAYERS AND METHOD FOR MAKING SAME)

Electrodeposited planar resistive layers are disclosed, which may be combined with conductive layers and insulative layers to produce laminates useful in the preparation of printed circuit boards. The resistive layers are prepared by electroplating from an electroplating bath containing a source of a normally conductive metal component and a source of a non-metallic resistance increasing additive. Planar resistors may be produced which have sheet resistances in the range of from about 15 to about 1000  $\Omega$  per square.

附註：本案已向 美 國(地區)申請專利、申請日期： 索號：07/750,070  
-2- 1991年8月26日

(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. 一種阻抗層，其係包括一種泛用導電金屬成份（A）和一種增加電阻數量的非金屬添加劑（B）所構成的組合物，其中

金屬成份（A）包括鉻；

非金屬添加劑（B）包括對總體阻抗層中每個一般使用導電金屬成份（A）原子至少平均約0.001個碳或氮原子，或兩個或兩個以上碳，氮和磷混合物；和

金屬成份（A）包括平均至少約總阻抗層約80%重量組成。

2. 如申請專利範圍第1項的阻抗層，其中當阻抗層的厚度為約0.1到約0.4微米時，阻抗層的薄層電阻為每平方英尺約15到約1000歐姆。

3. 如申請專利範圍第1項的阻抗層，其中總阻抗層包括每個金屬成份（A）原子至少約0.01個氧原子。

4. 如申請專利範圍第1項的阻抗層，其中總阻抗層包括至少平均約80%重量組成的鉻。

5. 如申請專利範圍第1項的阻抗層，其中總阻抗層包括每個金屬成份（A）原子至少約0.01個碳原子。

6. 如申請專利範圍第1項的阻抗層，其中金屬成份（A）尚包括鈷，鈳，鉬或鎢。

7. 如申請專利範圍第1項的阻抗層，其中

非金屬添加劑（B）包括對總體阻抗層每個金屬成份（A）而言平均至少約0.01個氧原子和至少約

## 六、申請專利範圍

0.001 原子碳；和

鉻包括平均至少約占阻抗層 80% 重量組成。

8. 一種阻抗層，其係包括一種泛用導電金屬成份 (A) 和一種增加電阻數量的非金屬添加劑 (B) 所構成的組合物，其中

金屬成份 (A) 包括鉻和鈷，鈦，鉬或鎢；

非金屬添加劑 (B) 包括對每個金屬成份 (A) 而言，至少平均約 0.001 個碳，氮或磷原子，或兩個或兩個以上碳，氮和磷混合物。

9. 如申請專利範圍第 8 項的阻抗層，其中金屬成份 (A) 包括至少占總體阻抗層平均約 80% 重量組成。

10. 如申請專利範圍第 8 項的阻抗層，其中非金屬添加劑 (B) 包括對總體阻抗層中對每個金屬成份 (A) 原子而言平均至少約 0.01 個氧原子和至少約 0.001 個原子碳。

11. 一種阻抗層，其係包括一種一般使用導電金屬成份 (A) 和一種增加電阻數量的非金屬添加劑 (B) 所構成的組合物，其中

金屬成份 (A) 包括鉻；

非金屬添加劑 (B) 包括碳和氧；和

阻抗層的厚度約 0.1 到約 0.4 微米，薄層電阻為每平方英尺約 15 到約 1000 歐姆。

12. 如申請專利範圍第 11 項的阻抗層，其中阻抗層的

### 六、申請專利範圍

總體電阻大於600微歐姆公分。

13. 如申請專利範圍第11項的阻抗層，其中總阻抗層經X射線繞射分析包括一體心立方晶格結構和一簡單立方晶格結構。

14. 如申請專利範圍第13項的阻抗層，其中簡單立方晶格結構包括阻抗層一小相晶格結構。

15. 一種多層箔片，其包括一在導電箔片層上的如申請專利範圍第1項的阻抗層。

16. 一種多層箔片，其包括一在導電箔片層上的如申請專利範圍第7項的阻抗層。

17. 一種多層箔片，其包括一在導電箔片層上的如申請專利範圍第8項的阻抗層。

18. 一種多層箔片，其包括一在導電箔片層上的如申請專利範圍第10項的阻抗層。

19. 一種多層箔片，其包括一在導電箔片層上的如申請專利範圍第11項的阻抗層。

20. 一種積層板，其係包括粘附到一絕緣層上如申請專利範圍第1項的阻抗層。

21. 如申請專利範圍第20項的積層板，其更包括一粘附到阻抗層的導電箔片層。

22. 一種積層板，其係包括一粘附到一絕緣層上如申請專利範圍第7項的阻抗層，以及一粘附到該阻抗層的導電箔片層。

六、申請專利範圍

23. 一種積層板，其係包括一粘附到一絕緣層上如申請專利範圍第8項的阻抗層，以及一粘附到該阻抗層的導電箔片層。

24. 一種積層板，其係包括一粘附到一絕緣層上如申請專利範圍第10項的阻抗層，以及一粘附到該阻抗層的導電箔片層。

25. 一種積層板，其係包括一粘附到一絕緣層上如申請專利範圍第11項的阻抗層，以及一粘附到該阻抗層的導電箔片層。

26. 一種印刷電路板，其係包括一絕緣層和一結合到該絕緣層上的阻抗線，該阻抗線包括一般使用導電金屬成份和一增加電阻數量的非金屬添加劑所構成的組合物，其中：

金屬成份 (A) 包括鉻；

非金屬添加劑 (B) 包括對總體阻抗層中每個一般使用導電金屬成份 (A) 原子至少平均約 0.001 個碳或氮原子，或兩個或兩個以上碳，氮和磷混合物；和

金屬成份 (A) 包括平均至少約總阻抗層 80% 重量組成。

27. 一種印刷電路板，其係包括一絕緣層和一結合到該絕緣層上的阻抗線，該阻抗線包括一般使用導電金屬成份和一增加電阻數量的非金屬添加劑所構成的組合物，其中：

### 六、申請專利範圍

金屬成份 (A) 包括鉻和鈷，鈳，鉬或鎢；

非金屬添加劑 (B) 包括對每個金屬成份 (A) 而言，每個一般使用導電金屬成份 (A) 原子至少平均約 0.001 個碳，氮或磷原子，或兩個或兩個以上碳，氮和磷混合物。

28. 一種印刷電路板，其係包括一絕緣層和一結合到該絕緣層上的阻抗線，該阻抗線包括一一般使用導電金屬成份和一增加電阻數量的非金屬添加劑所構成的組合物，其中：

金屬成份 (A) 包括鉻；

非金屬添加劑 (B) 包括碳和氮；和

阻抗層的總電阻至少約 600 微歐姆公分。

29. 一種電鍍阻抗層的方法，其包括：

(A) 提供一種電鍍浴，其中包括一水溶液，水溶液由一種一般性的導電金屬成份的第一來源和一種可提高電阻數量的非金屬添加劑的第二來源的水溶液組成，添加劑包括碳或氮，或者是二或多種碳，氮和磷的混合物；

(B) 將導電元件置入該電鍍浴中；

(C) 將一層由該金屬元件和該添加劑的組合物電鍍在該導電元件上，其係以該導電元件作為陰極將電流通入電鍍浴中。

30. 如申請專利範圍第 29 項的方法，其中第二來源包括甲酸，乙酸，丙酸或該酸的鹼金屬鹽。

#### 六、申請專利範圍

3 1 . 如申請專利範圍第 2 9 項的方法，其中該第二來源包括乙酸或丙酸。

3 2 . 如申請專利範圍第 2 9 項的方法，其中電鍍浴包括鹵氧陰離子。

3 3 . 一種電沈積一阻抗層的電鍍浴，其係包括泛用導電金屬成份的第一來源和一種可提高電阻數量的非金屬添加劑的第二來源的水溶液，該添加劑包括碳或氮，或者是二或多種碳，氮和磷的混合物。

3 4 . 如申請專利範圍第 3 3 項的電鍍浴，其中第一來源包括鉻，第二來源包括乙酸或丙酸。

3 5 . 如申請專利範圍第 3 4 項的電鍍浴，其中該電鍍浴更包括鹵氧陰離子。

3 6 . 一種製備印刷電路板的方法，該電路板具備至少一阻抗線和一在絕緣層上的導電面積，其包括以下步驟；（A）提供一積層板，該積層板具備一絕緣層，一結合到絕緣層上的阻抗層，和一固定在導電層上並且包括主要數量的導電金屬（鉻除外）導電金屬箔層，阻抗層包括一般使用導電金屬元件和增加電阻數量的非金屬電阻添加劑的組合物，金屬元件包括鉻而非金屬添加劑包括碳或氮，或者其兩者的混合，或者碳，氮和磷的組合，於所有阻抗層中；

（B）用第一罩罩住積層板；

（C）使具備第一罩的積層板與可較佳的蝕刻相對於阻抗

## 六、申請專利範圍

層的金屬箔片層的第一蝕刻液接觸，以期從未被第一罩覆蓋的阻抗鉻層除去導電箔片層；

(D) 使積層板與包括氫氯酸的蝕刻液接觸，以期從所有未被第一罩覆蓋的絕緣層除去阻抗層；

(E) 從積層板除去第一罩；

(F) 使用第二罩罩住積層板；和

(G) 使具備第二罩的積層板與可較佳的蝕刻相對於阻抗層的導電箔片層的第三蝕刻液接觸，以期從未被第二罩覆蓋的積層板除去導電箔片層而同時留下阻抗鉻層；

其中被第一罩覆蓋的阻抗層在絕緣層上界定一阻抗含鉻線，而被第二罩覆蓋的導電箔片在阻抗鉻線上的一部份界定一導電金屬區域。

37. 如申請專利範圍第36項的方法，其中導電金屬箔片層為一銅箔，第一和第三蝕刻液包括氯化銅。

38. 如申請專利範圍第36項的方法，其中導電箔片層為一鎳箔，第一和第三蝕刻液分別包括鹼性氨蝕刻液，氯化鐵，氯化銅或過氧化氫。

39. 如申請專利範圍第36項的方法，其中非金屬添加劑也包括氧。

40. 如申請專利範圍第36項的方法，其中非金屬添加劑包括碳和氧。

41. 一種製備印刷電路板的方法，該電路板具備至少一阻抗線和一在絕緣層上的導電面積，其包括以下步驟；（



#### 六、申請專利範圍

A) 提供一積層板，該積層板具備一絕緣層，一結合到絕緣層上的阻抗層，和一固定在導電層上的導電金屬箔層，其中阻抗層包括一般使用的含鎳導電金屬元件和增加電阻數量的非金屬（不是磷）電阻添加劑的組合物；

(B) 用第一罩罩住積層板；

(C) 使具備第一罩的積層板與可較佳的蝕刻銅箔和含鎳阻抗層的第一蝕刻液接觸，以期從未被第一罩覆蓋的所有部份的絕緣層除去導電銅箔和阻抗層；

(D) 從積層板除去第一罩；

(E) 使用第二罩罩住積層板；

(F) 使具備第二罩的積層板與可較佳的蝕刻相對於含鎳阻抗層的銅箔的第三蝕刻液接觸，以期從積層板未被覆蓋的所有部份除去導電銅箔而同時留下阻抗層；

其中被第一罩覆蓋的阻抗層在絕緣層上界定一阻抗線，而被第二罩覆蓋的銅箔在阻抗線的一部份界定一導電銅區域。

4 2 . 如申請專利範圍第 4 1 項的方法，其中非金屬添加劑包括硫。

4 3 . 如申請專利範圍第 4 2 項的方法，其中在步驟 (C) 和步驟 (D) 之間為步驟 (C 1)，其包括使具備第一罩的積層板與包括鉻酸和硫酸的第二蝕刻液接觸，以去除絕緣層所有未被罩覆蓋部份的殘留物。

4 4 . 如申請專利範圍第 4 3 項的方法，其中第一蝕刻液

A7  
B7  
C7  
D7

199260

六、申請專利範圍

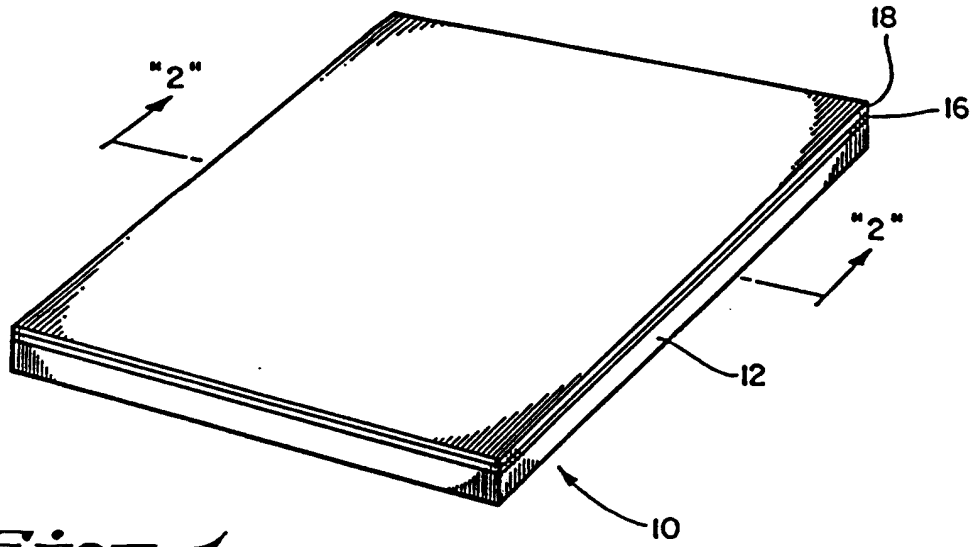
包括氯化銅，第一蝕刻液包括鉻酸和硫酸的混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

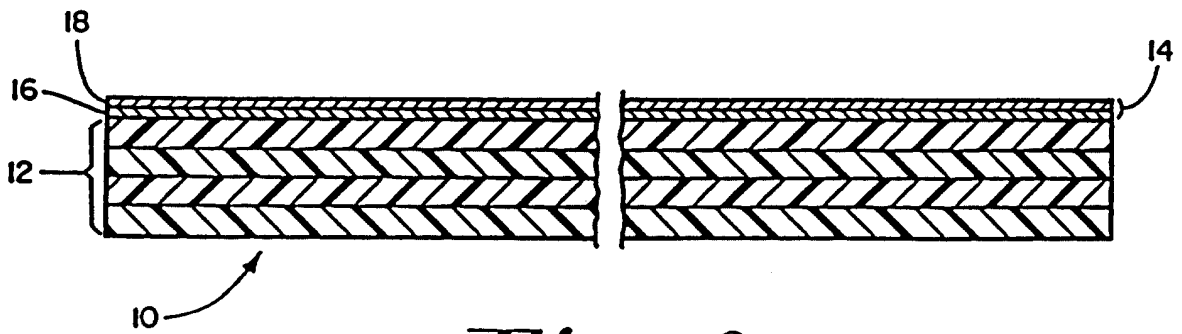
裝  
訂  
線

199266

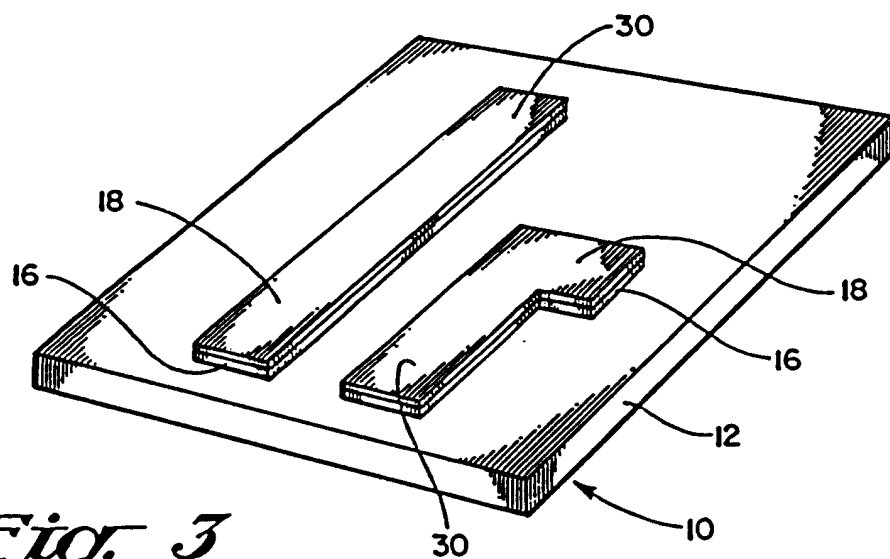
81107 SFS



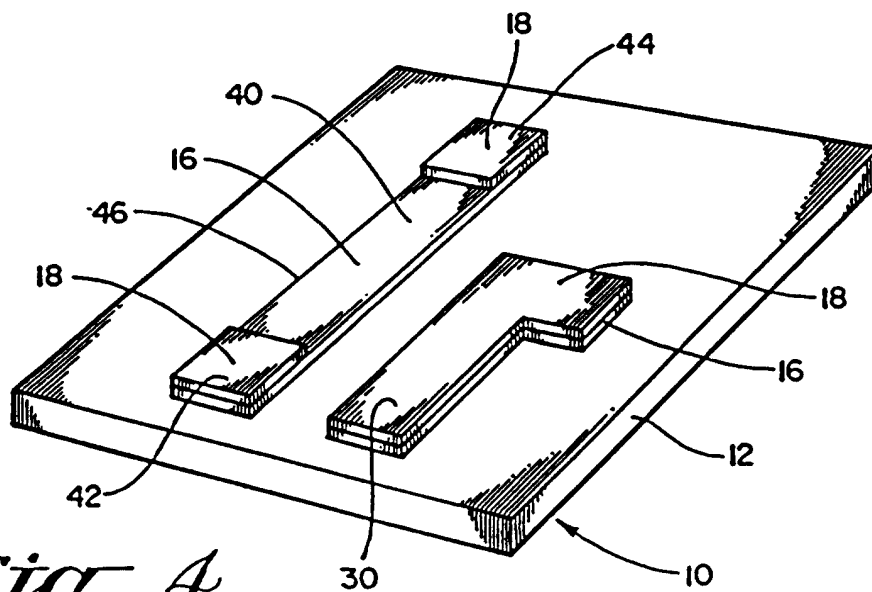
*Fig. 1*



*Fig. 2*



*Fig. 3*



*Fig. 4*