

申請日期	85-11-28
案 號	85-114690
類 別	B3 > B37/00, H04K 3/00

A4
C4

449548

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	積層電路板及製造方法
	英 文	MULTILAYER CIRCUIT BOARDS AND PROCESSES OF MAKING THE SAME
二、發明 創作人	姓 名	左治 S. 薄奇薩
	國 籍	美 國
	住、居所	美國, 俄州 44070, 北歐史代得, 艾吉公園大道 27930 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	馬克吉恩-洛可公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國, 俄亥俄州 44113, 克里夫蘭, 1250 大眾廣場 50 號 終端塔台大樓
	代 表 人 姓 名	克勞斯. 隆門

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：1996.04.23案號：08/636,775，☒有 ☐無主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

裝

訂

線

五、發明說明(/)

發明說明

發明領域

本發明係有關一種製備積層印刷電路板的方法，其所製成的板及一種改良銅電路與介電層之間的黏著性之方法。

發明背景

積層印刷電路板 (PCB'S) 典型地係經由將造像好的導電層例如含有銅者，與非導電層例如經部份硬化的 B-階段樹脂，如預浸物 (prepreg) 交插成複層夾層結構，然後施加熱和壓力使彼等黏合在一起而構成的。該導電層，如銅電路，對該非導電性 B-階段樹脂預浸物不能黏合得很好。因此常需要使用中間層將該 B-階段預浸料黏合到銅電路。

於積層電路板的形成中，常需要鑽穿過諸板的洞，且在繞洞孔周圍部位內可能發生因諸層脫層壓 (delamination) 所產生的缺陷。此外，洞孔清潔化學品 (典型地酸性或還原性者) 可能脫除掉黏合性金屬氧化物-金屬氫氧化物層。此種脫除導致部份脫層壓現象，稱為 "淡紅色環" (pink ring) 者。當積層構造暴露於高溫下長時期時，可能發生黏合強度的衰減。因此需要有一種可以用來製備積層構造而不會有上述問題之材料。

核發給 Green et al. 的美國專利第 4,499,152 號係有關金屬覆蓋層板構造。該層板可用於高解析度的印刷電路圖

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(一)

式中。該層板較佳地包括一經樹脂黏，玻璃強化的基材，一層覆蓋且黏合到該基材大部份表面之偶合劑，一層緊貼該偶合劑層的超薄銅層，及一層插置在該銅層與該偶合劑層之間的複合料黏合層。該複合料黏合層包含銅合金與至少一種非銅金屬和非銅金屬的氧化物。在鋁板載材上經由蒸氣沈積覆蓋一薄銅膜。然後在該薄銅膜上覆蓋一薄層的金屬氧化物或金屬氧化物混合物。

核發給 Holtzman et al. 的美國專利第 4,882,202 號係有關浸錫和錫合金作為積層電路所用黏合介質之用途。Holtzman et al. 揭示一種使用含有脲化合物的浸錫組成物改良積層板中的印刷電路板彼此之間的黏合性之方法。

核發給 Palladino 的美國專利第 5,073,456 號係有關積層印刷電路板。該具有許多穿孔的積層印刷電路板係經由在介電材料的表面形成導電性銅電路，在該銅電路上形成一層錫的氧化物，氫氧化物或其組合，在該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的層表面上或在要黏合到該銅電路上的絕緣層上施加矽烷黏合混合物而製備成的，其中該絕緣層包括經部份硬化的熱固性聚合物組成物且該矽烷黏合混合物基本上包括脲基矽烷和二矽烷基交聯劑。在黏合後的物件中形成許多穿孔且該穿孔的壁係經金屬處理而形成導電性途徑。

發明概述

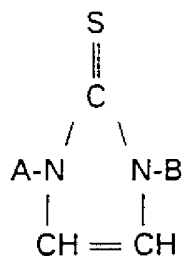
五、發明說明(→)

本發明係有關一種改良銅電路對介電層的黏著性之方法，其包括下列諸步驟：(A)備好一介電擔體，其中在該介電擔體的一表面或兩相反表面上具有導電性銅電路；(B)在該銅電路上形成一層選自錫，鉍，鉛，銻，鎳，鎳，鎳，和該等金屬的合金所成組合之中的金屬之氧化物，氫氧化物，或其組合，其中係經由將該等金屬或其合金的鍍著水溶液施加在該銅電路上而在該銅電路上而沈積該金屬，其中該鍍著溶液包含：

(B-1)至少一種選自錫鹽，鉛鹽，鉍鹽，銻鹽，鎳鹽和鎳鹽所成組合之中的溶液可溶性金屬鹽；

(B-2)至少一種選自氟硼酸，烷磺酸，烷醇磺酸，和彼等的混合物所成組合之中的酸；

(B-3)一種錯合劑，其為具有下式的咪唑-2-硫酮化合物



式中 A 和 B 為相同或相異的 -RY 基其中 R 為具有多達 12 個碳原子的線型，分支或環狀伸烴基且 Y 為氫，鹵素，氰基，乙烯基，苯基，或醚部份體；及

(B-4) 水；

及將如此沈積好的金屬在其表面上轉化或其氧化物，氫氧

五、發明說明(4)

化物或其組合；

(C)(i)於該金屬氧化物，氫氧化物，或其組合的表面上依序加有機矽烷黏合混合物及一絕緣層，或

(ii)於該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的表面上施加一在一側面上經有機矽烷塗被過的絕緣層，其中該絕緣層包括一經部份硬化的熱固性聚合物組成物且其中該有機矽烷塗層係介於該金屬氧化物，金屬氫氧化物，或其組合的表面與該絕緣層之間且其中該絕緣層上與該有機矽烷黏合層相異的表面上視需要含有銅電路，

(D)將從步驟(A)，(B)，和(C)所得組合黏合起來，藉此於黏合中，該經部份硬化的絕緣層即被硬化。

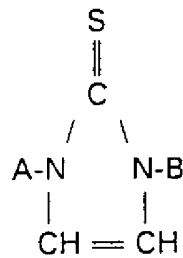
本發明的另一部份係有關一種形成含有導電性穿孔的積層印刷電路板之方法，其中該等導電性穿孔係用來使一系列導電性層越過一或多層絕緣層呈電相接者，該方法包括下列步驟：(A)備好一介電擔體，其中在該介電擔體的一表面或兩相反表面上具有導電性銅電路；(B)在該銅電路上形成一層選自錫，鉍，鉛，銻，鎳，鎳，鎳，鎳，鎳，鎳，和該等金屬的合金所成組合之中的金屬之氧化物，氫氧化物，或其組合，其中係經由將該等金屬或其合金的電鍍水溶液施加在該銅電路上而在該銅電路上沈積該金屬，其中該電鍍溶液包含：

(B-1)至少一種選自錫鹽，鉛鹽，鉍鹽，銻鹽，鎳鹽和鎳鹽所成組合之中的溶液可溶性金屬鹽；

五、發明說明(5)

(B-2)至少一種選自氟硼酸，烷磺酸，烷醇磺酸，和彼等的混合物所成組合之中的酸；

(B-3)一種錯合劑，其為具有下式的咪唑-2-硫酮化合物



式中A和B為相同或相異的-RY基其中R為具有多達12個碳原子的線型，分支或環狀伸烴基且Y為氫，鹵素，氨基，乙烯基，苯基，或醚部份體；及

(B-4)水；

及將如此沈積好的金屬在其表面上轉化或其氧化物，氫氧化物或其組合；

(C)(i)於該金屬氧化物，氫氧化物，或其組合的表面上依序加有機矽烷黏合混合物及一絕緣層，或

(ii)於該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的表面上施加一在一側面上經有機矽烷塗被過的絕緣層，其中該絕緣層包括一經部份硬化的熱固性聚合物組成物且其中該有機矽烷塗層係介於該金屬氧化物，金屬氫氧化物，或其組合的表面與該絕緣層之間且其中該絕緣層上與該有機矽烷黏合層相異的表面上視需要含有銅電路，

(D)重複步驟(A)，(B)和(C)，但其先決條件為當步驟(C)中

五、發明說明(1)

的絕緣層上在與有機矽烷相異的側面上具有銅電路時，則至少有一絕緣層分隔該銅電路，並重複步驟(B)和(C)，

(E)將步驟(D)中所形成的材料黏合到單一物體中藉此在該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的層與該絕緣層之間插置該有機矽烷塗層且藉此在黏合過程中，該經部份硬化的絕緣層即被硬化；

(F)形成穿過步驟(E)中所形成的經黏合物件之眾多孔洞；

及

(G)對該等穿孔的壁實施金屬處理以形成從該等穿孔的兩相異開口之導電途徑而製成積層電路板。

於另一部份中，本發明也有關一種包含導電性穿孔的積層印刷電路板，該導電性穿孔使得一系列導電層越過一或多層絕緣層達到電接觸，該積層印刷電路板包括：

(A)介電層；

(B)在該介電層的一側面或兩側面上之銅電路；

(C)覆蓋該銅電路的一層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合，其中該金屬係選自鈹，鉛，銻，鎳，鎳，鍺，彼等金屬的合金及彼等金屬與錫的合金所成組合之中者；

(D)一有機矽烷層，其係覆蓋在該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的層上者；及

(E)一覆蓋在該有機矽烷層，由經硬化的熱固性聚合物組成物所構成之絕緣層。

於另一部份中為一種包含導電性穿孔的積層印刷電路

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

板，該導電性穿孔使得一系列導電層越過數層絕緣層達到電接觸，該積層印刷電路板包括：

(A)介電層；

(B)在該介電層的一側面或兩側面上之銅電路；

(C)覆蓋該銅電路的一層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合，其中該金屬係選自鈹，鉛，銻，鎳，鎳，鎳，彼等金屬的合金及彼等金屬與錫的合金所成組合之中者；

(D)一有機矽烷層，其係覆蓋在該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的層上者；及

(E)一覆蓋在該有機矽烷層，由經硬化的熱固性聚合物組成物所構成之絕緣層。

(F)一在該絕緣層側面上的第二銅電路層；

(G)一覆蓋在該第二銅電路層上的第二層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合，其中該金屬係選自鈹，鉛，銻，鎳，鎳，鎳，彼等金屬的合金及彼等金屬與錫的合金所成組合之中者；

(H)一第二有機矽烷層，其係覆蓋在該第二層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合之上；及

(I)一第二絕緣層，其係覆蓋在該有機矽烷層上由硬化熱固性聚合物組成物所構成者其先決條件為當該介電層(A)的相反側面上有(B)，(C)，(D)和(E)諸層時，該等二(F)至(I)層係視情況施加者。

本發明的另一部份為一種包含導電性穿孔的積層印刷

五、發明說明(8)

電路板，該導電性穿孔使得一系列導電層越過幾層絕層達到電接觸，該積層印刷電路板依序包括：

(A)一介電層；

(B)一層銅電路；

(C)覆蓋該銅電路的一層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合，其中該金屬係選自鈹，鉛，銻，鎳，鎳，鎳，鎳，彼等金屬的合金及彼等金屬與錫的合金所成組合之中者；

(D)一有機矽烷層，其係覆蓋在該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的層上者；

(E)一絕緣層，其包括經硬化的熱固性聚合物組成物；

(F)一第二有機矽烷層；

(G)一第二層金屬氧化物，金屬氫氧化物，或其組合，其中該金屬係選自鈹，鉛，銻，鎳，鎳，鎳，鎳及彼等金屬的合金所成組合之中者；

(H)一第二銅電路層；及

(I)一第二介電層。

本發明另一部份一種包含導電性穿孔的積層印刷電路板，該導電性穿孔使得一系列導電層越過數層絕緣層達到電接觸，該積層印刷電路板依序包括：

(A)介電層；

(B)銅電路層；

(C)覆蓋該銅電路的一層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合，其中該金屬係選自鈹，鉛，銻，鎳，鎳，鎳，鎳；彼等金屬的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

合金及彼等金屬與錫的合金所成組合之中者；

(D)一有機矽烷層；

(E)一絕緣層，其包括經硬化的熱固性聚合物組成物；

(F)一第二銅電路層；

(G)一覆蓋在該第二銅電路層上的第二層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合，其中該金屬係選自鋇，鉛，銻，鎳，鎳，鎳，鎳，鎳，彼等金屬的合金及彼等金屬與錫的合金所成組合之中者；

(H)一第二有機矽烷層；及

(I)一第二絕緣層，其係由硬化的熱固性聚合物組成物所構成者。

本發明方法提供改良的銅電路對有機矽烷黏合材料之黏著性。此外，本發明方法提供具有改良層板黏著性和強度之積層電路板。再者，經由本發明方法可以減少或避免掉稱為淡紅色環的部份脫層壓現象。另外，該積層構造在暴露於高溫時具有減低的黏合強度惡化傾向。

圖式之簡略說明

於後附圖式中：

圖1為製成積層印刷電路板所用的積層構造之橫截面部份；

圖1A為圖1的一種變化形式之橫截面部份。

圖2為製成印刷電路板所用的積層構造之橫截面部份。

五、發明說明(10)

圖3為形成印刷電路板所用積層物件之橫截面部份。

圖4為形成印刷電路板所用積層物件之橫截面部份。

較佳實施例之詳細說明

本發明係有關一種改良銅電路對介電層的黏著性之方法。本發明也有關一種製備積層電路板的方法及其所製備成的積層電路板。積層印刷電路板典型地係經由將導電層例如含有銅電路者與黏著劑層組合成積層夾層構造，然後施加熱和壓力予以黏合在一起而構成的。這些類型的PCB'S之製造載於"印刷電路手冊"(Printed Circuits Handbook)，第三版，C.F. Coombs, Jr. 編輯，McGraw-Hill, 1988，其併於本文作為參考。通常，在板內會形成穿孔的壁皆經金屬處理以完成銅電路的完整電路。

介電層為非導電性擔體材料，介電層可以用熱固型樹脂製成，例如用環氧樹脂，壓克力樹脂，聚酯樹脂，氟碳聚合物，耐綸聚合物，聚醯亞胺，聚氰酸酯及聚對苯二甲酸丁二醇酯樹脂。可用的介電層載於美國專利第4,499,152號中，彼等揭示內容併於本文以為參考。

在介電層之上者為銅電路。該銅電路可存在於該介電層的一側面或兩側面上。該銅電路典型地具有至少約2至約40，或為3至約16，或為4至約8微米。該銅電路可用技藝中已知的任何手段加在介電層上。彼等技術的一個例子為光敏性阻膜(resist film)攝影造像後將未經保護的部位之

五、發明說明(1/)

銅蝕刻掉。一個適用技術例子揭示於美國專利第3,469,982號中，其併於本文作為參考。

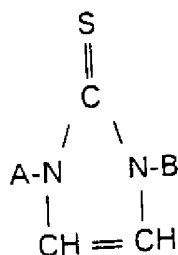
在該銅電路上覆蓋一層金屬氧化物，金屬氫氧化物，或其組合。該層的厚度通常為小於約1.5微米，或小於約1微米。該厚度典型地為約0.1至約0.8微米，或為約0.15至約0.5微米，或為約0.15至約0.25微米。此處，以及在本說明書和申請專利範圍的他處，範圍和比例限制值可能合併。此層的金屬包括一或多種選自錫，鉛，鉍，銻，鎵，銻，和彼等的合金之中的金屬。特別有用的金屬包括鉍，鉛，銻，鎵，銻，彼等金屬的合金及彼等金屬與錫的合金。因此，該等金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合可含有錫，鉛，鉍，銻，鎵和銻，或金屬混合物例如鉍／錫，鉍／鉛，鉍／銻，鉛／錫，銻／錫，銻／鎵，鉍／鉛／錫，鎵／銻／錫，鉍／錫／銻等。氧化錫和氫氧化錫層揭示於美國專利第5,073,456號之中，其併於本文以為參考。

該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合可用技藝中已知的手段沈積在銅電路上。例如，可以用以脲或脲衍生物，其同系物或類似物為基質的浸塗槽來沈積該等金屬。該脲或脲衍生物，其同物或類似物可以取代下文所述槽中的咪唑-2-硫酮化合物或與其一併使用。可用的脲衍生物例子載於Holtzman et al.,美國專利第4,657,632號第14-15欄中，其併於本文作為參考。特殊例子包括硝酸脲，草酸脲

五、發明說明 (12)

， 1-乙醯基脲， 1-丙基脲， 1-丁基脲， 1,1-二乙基脲， 1,1-二苯基脲， 1-羥基脲， 硫脲等。其中以脲為較適用。於一實施例中，本發明鍍液實質地不含硫脲和硫脲衍生物。浸塗槽的例子揭示於核發給 Holtzman et al. 的美國專利第 4,882,202 號，和核發給 Palladino 的美國專利第 5,073,456 號之中。這些專利以其有關鍍槽和使用彼等的方法之揭示內容併於本文作為參考。

於一較佳實施例中，可以將一或多種選自錫，鉛，鉍，銻，鎳和銻所成組合之中的金屬及彼等金屬的合金利用含有下列成份的無電式鍍著水溶液沈積在銅電路上：(A)至少一種選自亞錫鹽，鉛鹽，鉍鹽，銻鹽，鎳鹽，銻鹽和兩種或多種彼等鹽的混合物之中的溶液可溶性金屬鹽；(B)至少一種選自氟硼酸，烷磺酸，烷醇磺酸，和彼等的混合物所成組合中的酸；(C)一種錯合劑，其為具有下式的咪唑-2-硫酮化合物



式中 A 和 B 為相同或相異的 -RY 基其中 R 為含有多達 12 個碳原子的線型，分支或環狀伸羥基，且 Y 為氫，鹵素，氰基，乙烯基，苯基，或醚部份體；及 (D) 水。

視情況而定，該鍍著水溶液可以含有一或多種界面活

五、發明說明(17)

性劑。

彼等金屬係以水溶性鹽形式存在於鍍槽內，包括氟化物，硝酸鹽，鹵化物，乙酸鹽，氟硼酸鹽，氟矽酸鹽，烷磺酸鹽和烷醇磺酸鹽。彼等金屬為上文討論過者。於一較佳實施例中，金屬鹽的陰離子係對應於鍍槽中所用酸的陰離子。例如，在使用氟硼酸作為酸時，該鹽可為，例如，氟硼酸亞錫，氟硼酸鉛，氟硼酸鉍，氟硼酸銻，氟硼酸鎵和氟硼酸鍺。當槽中所用的酸為烷磺酸或烷醇磺酸時，該可溶性金屬鹽可以為，例如，甲烷磺酸鉛，甲烷磺酸鉍，甲烷磺酸銻等。

錫，鉛，鉍，銻，鎵，鍺，或彼等金屬的混合物在較佳實施例鍍液中的含量可在廣範圍內變異例如可為約1至約75克或甚至100克金屬每升溶液。於一較佳實施例中，該較佳範圍為約5至50克且更常者為約6至約25克金屬，不過，經濟性顯示該金屬水平要保持在較低的水平。

較佳實施例鍍液中的第二種成份為至少一種選自氟硼酸，烷磺酸，烷醇磺酸，和彼等的混合物所構成的組合之中的酸。鍍液中的酸含量可從約20度異到約400克的酸每升溶液。更常者，該鍍液中含有約80至約150克酸每升溶液。鍍著水溶液中要含有足夠的酸以使溶液具有約0至約3，更常者約0至約2的pH值。通常，最好使用具有與金屬酸鹽共同的陰離子之酸。

可用於較佳實施例中作為金屬鹽的陰離子或作為酸成

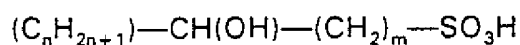
五、發明說明(14)

份之烷磺酸可用下式表之



式中R為具有約1至約12個碳原子且更佳者具有約1至約6個碳原子的烷基。彼等烷磺酸的例子包括，例如，甲烷磺酸，乙烷磺酸，丙烷磺酸，2-丙烷磺酸，丁烷磺酸，2-丁烷磺酸，戊烷磺酸，己烷磺酸，癸烷磺酸和十二烷磺酸。可以使用個別烷磺酸或任何上述烷磺酸的混合物之金屬鹽，例如錫鹽，鉍鹽，銻鹽，鎳鹽，鎂鹽和二或多種彼等的混合物。

烷醇磺酸可以用下式表之：



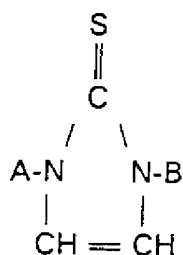
式中n為至0至約10，m為1至約11且m+n的和為多達12。烷醇磺酸的羥基可為末端羥基或內羥基。可用的烷醇磺酸之例子包括2-羥基乙基-1-磺酸，1-羥基丙基-2-磺酸，2-羥基丙基-1-磺酸，3-羥基丙基-1-磺酸，2-羥基丁基-1-磺酸，4-羥基丁基-1-磺酸，2-羥基戊基-1-磺酸，4-羥基戊基-1-磺酸，2-羥基己基-1-磺酸，2-羥基癸基-1-磺酸，2-羥基十二烷基-1-磺酸。

該烷磺酸和烷醇磺酸皆為市面上可取得者且也可以用多種技藝中已知的方法製得。其中一種方法包括將具有式 R_1-SnR_2 的硫醇或脂族硫化物予以催化性氧化，式中 R_1 或 R_2 為烷醇且n為1至6之間的正整數。可以使用空氣或氧

五、發明說明 (15)

氣作為氧化劑，且可以用各種氮的氧化物作為觸媒。該氧化反應通常是在約150℃以下的溫度下完成的。彼等氧化方法載於美國專利第2,433,395號和第2,433,396號之中且為其申請專利範圍標的。另外，也可以用氯作為氧化劑。彼等酸的金屬鹽係經由，例如，將金屬氧化物溶解在烷磺酸或烷醇磺酸的熱濃水溶液中而製備成。任何上述酸的混合物都可以使用，且有用混合物的一個例子為氟硼酸和甲烷磺酸的混合物。

較佳實施例鍍著水溶液的第三種成份為(C)一種錯合劑，其為具有下式的咪唑-2-硫酮化合物



式中A和B為相同或相異的-RY基式中R為含有多達12個碳原子的線型，分支或環狀伸經基，且Y為氫，鹵素，氟基，乙烯基，苯基，或醇部份體。

於一實施例中，該錯合劑為1,3-二烷基咪唑-2-硫酮化合物（此處A和B個別地為烷基或環烷基），且該硫酮化合物可為不對稱者（A和B不相同）或為對稱者（A和B相同）。較佳者，該錯合劑為不對稱者例如（其中A為甲基或乙基且B為含有3至6個碳原子的烷基或環烷基）。較佳者，當A為甲基時，B為C₃-B₆。烷基或環烷基，且當A為乙基時，B

五、發明說明 (16)

為 C₄ - C₆ 烷基或環烷基。不對稱化合物的一個例子為 1-甲基-3-丙基咪唑-2-硫酮。

另外，在鍍著溶液中也可以使用對稱的 1,3-二烷基咪唑-2-硫酮化合物且該二烷基可為具有 1 至 6 個碳原子的相同烷基或環烷基。此類錯合劑的一個例子為 1,3-二甲基咪唑-2-硫酮。

錯合劑在鍍著溶液中的含量可約 5 克 / 升至該錯合劑在鍍著溶液中的溶解度限值。通常，該鍍著溶液含有約 5 至約 100 克錯合劑 / 升，且更常者為約 40 至約 80 克 / 升。當錯合劑的溶解度低時，可以加入共溶劑以溶解化該錯合劑且因而增進其在所得溶液中的活性。適當的共溶劑包括水混溶性溶劑例如醇（如乙醇），二醇（如乙二醇），烷氧基醇（如 2-丁氧基乙醇），酮（如丙酮），非質子溶劑（如二甲基甲醯胺，二甲亞醯，乙腈等），等。

該金屬鍍著溶液也可以含有一或多種錯合劑，其可用來將置換及 / 或被置換的金屬保持在溶液中。可用於本發明溶液中的錯合劑通常包括在 Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" 第 3 版，Vol. 5, 339-368 頁中所揭示的各種錯合劑和特殊化合物。該揭示內容併於本文作為參考。特別較佳的錯合劑包括多元胺，胺基羧酸和羧基羧酸。可以使用的某些胺基羧酸包括乙二胺四乙酸，羥基乙基乙二胺三乙酸，氨基三乙酸，N-二羥基乙基甘胺酸，和伸乙基二（羥基苯甘胺酸）。可以使用的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(17)

羥基羧酸包括酒石酸，檸檬酸，葡萄糖酸和5-磷酸基柳酸。其他可用的鉗合劑包括多元胺例如伸乙二胺，二甲基乙二胺，二伸乙基三胺等。

金屬鍍著溶液中可以含有各種還原劑，且其通常包括有機醛，其可為具多達約10個碳原子的飽和或不飽和，脂族或環狀者。於此部份中可以使用具有多達約6個碳原子的低級烷基醛例如甲醛，乙醛，丙醛，丁醛，等。特別較佳的醛包括羥基脂族醛例如甘油醛，赤蘚糖，蘇糖，阿拉伯糖及彼等的各種位置異構物，及葡萄糖和其各種位置異構物。葡萄糖係已知可阻止金屬鹽氧化到更高氧化態者，如錫(II)離子到錫(IV)離子，且也可為鉗合劑，其基於這些理由而為特別有用者。其他有用的還原劑包括次亞磷酸，二甲胺基硼烷，等。

該鍍著水溶液所含各種成份的濃度可為上文所述者。於一實施例中，該置換鍍液含有以莫耳基礎計算之下列成份：

約1至約15份的金屬離子；

約10至約125份的錯合劑化合物；及

約1至約360份的酸。

該溶液也含有以莫耳基礎計算之下列成份：

約10至約125份的脲化合物；

約5至約40份的鉗合劑；及

約5至約110份的還原劑。。

五、發明說明(18)

該溶液濃度當然可依特別的預期鍍著應用而變異。該鍍著溶液可經由將諸成份加到水中而製備成。該等成份可用任何順序加入。

該較佳實施例的無電式鍍著水溶液可以用來以浸漬，噴佈，淹沒或串級施加法鍍著銅電路。較佳者係經由將銅電路浸漬或浸沒在維持於約15℃至約70℃溫度下的鍍液內使該銅電路與該鍍液接觸。更常者，該鍍著溶液的溫度係在約25℃至約35℃範圍之內。要被鍍著的銅電路係保持在該槽中約1至約5分鐘以提供合意的鍍層品質及厚度例如至少約4微米或至少約32微米的鍍層厚度。該鍍著溶液可經機械地或超聲波地攪拌以加速置換反應。

下面的實施例闡述較佳實施例的鍍著溶液。於下面的實施例和本說明書其他部份與申請專利範圍中，除非另外示出，否則所有的份數和百分比皆為以重量計者，溫度皆為攝氏度數，且壓力為大氣壓或近乎大氣壓。

實施例 1

	克 / 升
錫為甲烷磺酸亞錫	10
甲烷磺酸	150
1-甲基-3-丙基咪唑-2-硫酮	85
水	至1升

五、發明說明(19)

實施例 2

	克 / 升
鉍為甲烷磺酸鉍	6
甲烷磺酸	100
1-甲基-3-丙基咪唑-2-硫酮	60
水	至 1 升

實施例 3

	克 / 升
錫為甲烷磺酸亞錫	10
鉍為甲烷磺酸鉍	6
甲烷磺酸	150
1-甲基-3-丙基咪唑-2-硫酮	80
水	至 1 升

實施例 4

	克 / 升
鉛為氟硼酸鉛	31
氟硼酸	110
1-甲基-3-丙基咪唑-2-硫酮	60
Surfonic N-150	5
水	至 1 升

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (30)

實施例 5

	克 / 升
鉛 為 氟 硼 酸 鉛	25
錫 為 氟 硼 酸 亞 錫	10
氟 硼 酸	100
1-甲 基 -3-丙 基 咪 唑 -2-硫 酮	60
水	至 1 升

實施例 6

	克 / 升
鉍 為 甲 烷 磺 酸 鉍	6
氟 硼 酸	100
1-甲 基 -3-丙 基 咪 唑 -2-硫 酮	60
水	至 1 升

實施例 7

	克 / 升
錫 為 氟 硼 酸 亞 錫	10
氟 硼 酸	50
1-甲 基 -3-丙 基 咪 唑 -2-硫 酮	40
水	至 1 升

下 表 包 含 闡 述 較 佳 實 施 例 鍍 著 溶 液 的 其 他 實 施 例 。 於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (2)

每一實施例中，都加水至1升。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

訂

五、發明說明 (>>)

	8	9	10	11	12	13	14
鉍 ¹	6	10	--	10	10	10	10
錫 ²	--	--	--	6	--	6	--
鉛 ³	6	--	25	--	--	--	--
氟硼酸	50	--	90	--	--	--	--
甲烷磺酸	50	120	--	150	100	130	100
1-甲基-3-丙基咪唑-2-硫酮	--	--	30	--	--	--	50
1,3-二甲基咪唑-2-硫酮	50	60	30	--	--	30	--
1-乙基-3-丙基咪唑-2-硫酮	--	--	--	--	60	30	--

-24-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

訂

五、發明說明(之)

1. 為甲烷磺酸鉍
2. 為甲烷磺酸亞錫
3. 為氟硼酸鉛

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

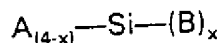
衣

訂

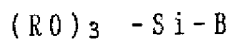
五、發明說明(中)

使用有機矽烷組成物將金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合黏合到一或多層絕緣層。該有機矽烷可以施加到該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合之上或施加在絕緣層上。該有機矽烷組成物包括下列成份之混合物：(i)至少一種矽烷偶合劑和(ii)至少一種選自三-(矽烷基有機基)胺，三-(矽烷基有機基)烷，和二矽烷基化合物所成組合之中的成份。於一實施例中，該有機矽烷組成物包括下列成份之混合物：(i)至少一種矽烷偶合劑和(ii)下述之三-(矽烷基有機基)-胺或-烷。於另一實施例中，該有機矽烷組成物包括下列成份的混合物：(i)脲基矽烷和(ii)後文所述二矽烷基化合物。

矽烷偶合劑係熟知者，且有多種傳統矽烷偶合劑可以使用。矽烷偶合劑的例子包括矽烷酯，胺基矽烷，醯胺基矽烷，脲基矽烷，鹵素基矽烷，環氧基矽烷，乙烯基矽烷，甲基丙烯醯氧基矽烷，氫硫基矽烷，和異氰酸基矽烷。於一實施例中，該矽烷偶合劑的特徵為具有下式



式中A為可水解基，X為1,2或3，且B為單價有機基。該A基為可在水存在中水解的基且可包括乙醯氧基或各具多達20個碳原子的烷氧基及氨基。於一實施例中，X=1且各A為RO基例如下式所表者

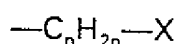


其中各R獨立地為含有少於20個碳原子，更常者含有最多達

五、發明說明 (✓)

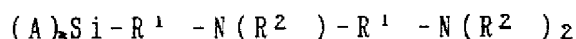
約 5 個碳原子的烷基，芳基，芳烷基或環烷基。矽烷偶合劑中的可水解基 A 之數目可為 1, 2 或 3 且較佳者為 3 (亦即， $X=1$)。RD 基的特殊例子包括甲氧基，乙氧基，丙氧基，甲基甲氧基，乙基甲氧基，苯氧基等。

上述 B 基可為烷基或芳基，或為下式所表之官能基



其中 n 為 0 至 20 且 X 為選自下列所成組合之中者：胺基，醯胺基，羥基，烷氧基，鹵素基，氫硫基，羧基，醯基，乙烯基，烯丙基，苯乙烯基，環氧基，異氰酸基，環氧丙氧基和丙烯醯氧基。該烷基和芳基可以具有多達約 10 個碳原子。具有 1 至約 5 個碳原子的烷基為特別有用者。於一實施例中， n 為 0 至 10 的整數且常為 1 至約 5。

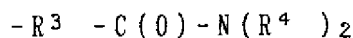
該胺基可含有一或多個氮原子且因而可為一胺基，二胺基，三胺基，等。二胺基矽烷偶合劑的一般例子可以用下式表之



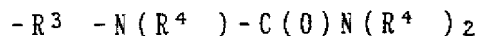
其中 A 為上文所定義者，各 R^1 獨立地為具有 1 至約 5 個碳原子的二價烴基，且各 R^2 獨立地為氫或各具有多達約 10 個碳原子的烷基或芳基。該二價烴基包括亞甲基，伸乙基，伸丙基，等。各 R^2 較佳者為氫或甲基或乙基。

可含有醯胺基的矽烷偶合劑包括 $A(4-x)-Si-(B)_x$ 所表的組成物，其中 A 和 X 皆為上文所定義者，且 B 基可用下面兩式表之

五、發明說明 (56)



和



式中各 R^3 獨立地為具有 1 至 20 個碳原子，更常者 1 至約 5 個碳原子的二價烴基，且各 R^4 獨立地為氫或具有多達約 10 個碳原子的烷基或芳基。因此，該醯胺基可為醯胺基或脲基。通常，在醯胺基式中的各 R^4 為氫或具有 1 至約 5 個碳原子的烷基。

可用於本發明第一實施例中的矽烷偶合劑之特殊例子包括 N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷，3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷，3-(2-(乙烯基苄胺基)乙胺基)-丙基三甲氧基矽烷，3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷，三乙醯氧基乙烯基矽烷，三-(2-甲氧基乙氧基)-乙烯基矽烷，3-氯丙基三甲氧基矽烷，1-三甲氧基矽烷基-2-(對，間-氯甲基)苯基乙烷，3-氯丙基三乙氧基矽烷，N-(胺乙基甲基)苯基三甲氧基矽烷，N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三-(2-乙基己氧基)矽烷，3-胺基丙基三甲氧基矽烷，三甲氧基矽烷基伸丙基三胺， β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷，3-氫硫基丙基三甲氧基矽烷，3-氫硫基丙基三乙氧基矽烷，3-氫硫基丙基甲基二甲氧基矽烷，二-(2-羥基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷，1,3-二乙烯基四甲基二矽胺烷，乙烯基三甲氧基矽烷，2-(二苯膦基)乙基三乙氧基矽烷，氯化 2-甲基丙烯醯氧基乙基二甲基 [3-三甲氧基矽

五、發明說明 (> 7)

烷基丙基]鉍，3-異氰酸基丙基二甲基乙氧基矽烷，N-(3-丙烯醯氧基-2-羥基丙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷，乙烯基三-(第三丁基過氧基)矽烷，甲基三甲氧基矽烷，乙基三甲氧基矽烷，苯基三甲氧基矽烷，苯基三乙醯氧基矽烷，甲基三甲氧基矽烷，苯基三甲氧基矽烷。

較佳的矽烷偶合劑為市面上可取得且為諸於此技者公認為有效的偶合劑者。有許多種有機官能基矽烷可得自，例如 Union Carbide, Specialty Chemicals Division, Danbury, Connecticut。可得自 Union Carbide 的有用矽烷偶合劑之例子摘列於下表中：

表 1

矽 烷 偶 合 劑		
類 別	商 品 編 號	化 學 式
酯	A-138	$(EtO)_3 SiC_8 H_{17}$
	A-162	$(EtO)_3 SiCH_3$
胺	A-1100	$(EtO)_3 Si(CH_2)_3 NH_2$
	A-1110	$(MeO)_3 Si(CH_2)_3 NH_2$
	A-1120	$(MeO)_3 Si(CH_2)_3 NH_2$
脲基	A-1160*	$(EtO)_3 Si(CH_2)_3 NHC(O)NH_2$
異 氰 酸 基	A-1310	$(EtO)_3 Si(CH_2)_3 N=C=O$
乙 烯 基	A-151	$(EtO)_3 SiCH=CH_2$
	A-171	$(MeO)_3 SiCH=NH_2$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

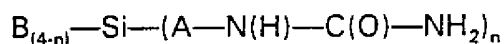
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(28)

	A-172	$(\text{CH}_3 \text{ OC}_2 \text{ H}_4 \text{ O})_3 \text{ SiCH}=\text{CH}_2$
甲基丙烯醯氧基	A-174	$(\text{MeO})_3 \text{ Si}(\text{CH}_2)_3 \text{ OC(O)C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
		0
		/ \
環氧基	A-187	$(\text{MeO})_3 \text{ Si}(\text{CH}_2)_3 \text{ OCH}_2 \text{ CH}=\text{CH}_2$
巯基	A-189	$(\text{MeO})_3 \text{ Si}(\text{CH}_2)_3 \text{ SH}$

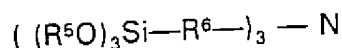
*50%w/w 甲醇中

於一實施例中，該矽烷偶合劑為下式所表之脲基矽烷



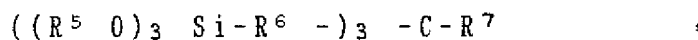
式中 A 為具有 1 至約 8 個碳原子的伸烷基，B 為烴基或有 1 至約 8 個碳原子的烷氧基，且 n 為 1 至 3 的整數但其限制條件為若 n 為 1 或 2 時，各 B 基可相同或相異。於一實施例中，各 B 為含有 1 至約 5 個碳原子的烷氧基，特別是甲氧基或乙氧基，且 A 為含有 1 至約 5 個碳原子的二價烴基。彼等二價烴基的例子包括亞甲基，伸乙基，伸丙基，伸丁基等。彼等脲基矽烷的特殊例子包括 β -脲基乙基-三甲氧基矽烷； β -脲基乙基-三乙氧基矽烷； γ -脲基乙基-三甲氧基矽烷； β -脲基丙基-三乙氧基矽烷等。

可用於本發明中的有機矽烷組成物之第二種成份為 (1) 下式所表的三-(矽烷基有機基)胺

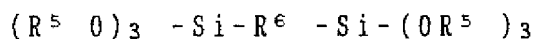


五、發明說明 (>9)

或 (2) 下式所表的三 (矽烷基有機基) 烷



或，(3) 下式所表二矽烷基化合物



其中各 R^5 獨立地為具有少於 20 個碳原子的烷基，烷氧烷基，芳基，芳烷基或環烷基； R^6 為具有少於 20 個碳原子的二價烴基或聚醚基；且 R^7 為 $C_nH_{2-n}X$ 所表的官能基其中 n 為 0 至 20 且 X 係選自下列所成組合之中者：胺基，醯胺基，羥基，烷氧基，鹵素基，氫硫基，羧基，醯基，乙烯基，烯丙基，苯乙烯基，環氧基，異氰酸基，環氧丙氧基，和丙烯醯氧基。於一實施例中，各 R^5 基獨立地為具有少於 10 個碳原子的烷基，烷氧烷基，芳基，芳烷基或環烷基且更常者為含有 1 至 5 個碳原子的烷基或含有 2 至 10 個碳原子的烷氧烷基。 R^6 為含有少於 20 個，或最多達約 8 個碳原子的二價烴基或二價聚醚基。 R^6 可以為，例如，伸烷基如亞甲基，伸乙基，伸丙基，亞乙基和亞異丙基；伸環烷基如伸環庚基和伸環己基；二價芳基如伸苯基，伸甲苯基，伸二甲苯基和萘；及式， $-C^6H_4-R^1-$ ，二價芳烷基，其中 R^1 為伸烷基如亞甲基，伸乙基或伸丙基。 R^6 也可以為，例如式 $-R^8-(O-R^8)_z-$ 二價聚醚基其中 R^8 為伸烷基且 z 為 1 至約 5 的整數。該二價聚醚基可為例如二伸乙基醚。於一實施例中， R^7 係定義成與上述 B 基相同的基此處 B 基為官能基。

可用於矽烷組成物中的三-(矽烷基有機基)胺為已知的

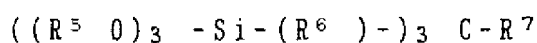
五、發明說明(10)

化合物，且製備彼等三-(矽烷基有機基)胺的程序已載於，例如美國專利第5,101,055號；第2,920,095號；和第2,832,754號之中；這些專利中有關三-(矽烷基有機基)胺及製備彼等胺的方法之揭示內容皆係於本文作為參考。

可以用於矽烷組成物中的三-(矽烷基有機基)胺之特殊例子包括三-(三甲氧基矽烷基甲基)胺；三-(三乙氧基矽烷基甲基)；三-(三甲氧基矽烷基乙基)胺；三-(三甲氧基矽烷基乙基)；三-(三乙氧基矽烷基乙基)；三-(三甲氧基矽烷基丙基)胺；三-(二甲氧基乙氧基矽烷基丙基)胺；三-(三丙氧基矽烷基丙基)胺；等。

如在美國專利第5,101,055號中所述者，三-(矽烷基有機基)胺可以用對應的雙-胺經由將該雙-胺與粒狀一氧化鉍在約50℃至300℃範圍內的溫度下接觸而製備成。另一種製備三-(矽烷基有機基)胺化合物的程序係利用二-(三烷氧基矽烷基烷基)胺與等莫耳量的三烷基矽烷基丙基鹵化例如氯化物之反應。例如，可以經由二-(三甲氧基矽烷基丙基)胺與三甲氧基矽烷基丙基氯的反應製備成三-(三甲氧基矽烷基丙基)胺。此方法為美國專利第4,775,415號中所述用3-胺基丙基三甲氧基矽烷與3-氯丙基三甲氧基矽烷製備二-(三甲氧基矽烷基丙基)胺的方法之修改方法。

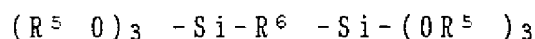
本發明矽烷組成物中所用的三-(矽烷基有機基)化合物也可為下式所表的烷



五、發明說明 (7)

其中 R^5 , R^6 和 R^7 皆為上文所定義者。 R^5 基的較佳例子包括甲基, 乙基, 丙基, 甲氧甲基等。二價烴基或二價聚醚基 (R^6) 可為上文中對 R^6 所述的二價烴基或聚醚基。較佳例子包括亞甲基, 伸乙基, 伸丙基, 伸丁基, 等。 R^7 所表官能基可為在上文中對於式 $A(4-x)-Si-(B)_x$ 所表矽烷偶合劑中的 B 基所述之任一官能基。

於另一實施例中, 矽烷組成物包括二矽烷基化合物, 例如下式所表者



式中 R^5 和 R^6 皆為上文所定義者。這些物質的例子包括二-(三甲氧基矽烷基)乙烷, 二-(三乙氧基矽烷基)乙烷, 六甲氧基二矽烷基乙烷, 等。該等二矽烷基化合物可用技藝中已知的手段製成。核發給 Plueddemann 的美國專利第 4,689,085 號述及二矽烷基化合物及其製備方法。該文以彼等揭示之故併於本文作為參考。

矽烷偶合劑 (i) 和三-(矽烷基有機基)胺或烷或二矽烷基化合物 (ii) 在矽烷組成物中的用量可在廣範圍內變異。例如, 該矽烷偶合劑 (i) 對該三-(矽烷基有機基)-胺或-烷或二矽烷基化合物 (ii) 的重量比例可為約 1:99 至約 99:1。更常者表為 (i):(ii) 莫耳比例的比值可在約 1:1 至約 5:1 的範圍內。

該矽烷組成物可包括其他物質例如溶劑, 填料等。溶劑必須為能夠同時溶解矽烷偶合劑和三-(矽烷基有機基)-

五、發明說明(之)

胺或-烷或二矽烷基化合物。典型地，彼等溶劑包括低級醇例如甲醇，丁醇或異丙醇。水，或水與醇的混合物也可以用為溶劑，不過彼等溶液的穩定性通常比用醇製備成的溶液更受限制。於矽烷組成物中可以加入少量的水以水解習用的矽烷偶合劑(A)和三-(有機基矽烷基)-胺或-烷或二矽烷基化合物。另外，也可以在適當的有機溶劑或水和有機溶劑的混合物中製備矽烷組成物的分散液或乳液。典型的溶劑除了上述醇之外，還包括醚，酮，脂族烴，芳族烴，鹼胺例如N,N-二甲基鹼胺，等。矽烷偶合劑的水乳液可依習用方式以習用的分散劑和界面活性劑包括非離子界面活性劑而製備成。

本發明矽烷組成物的固體含量可從純混合物中的100重量%變異到少至在非常稀的溶液或乳液中之0.1重量%或更低者。

一廣範圍的填料可以用來加到矽烷組成物中。該填料可為粒狀或纖維狀填料，彼等包括含矽物質例如玻璃，石英，陶瓷，石棉，聚矽氧樹脂，玻璃纖維，金屬例如鋁，鋼，銅，鎳，鎂和鈦，金屬氧化物例如氧化鎂，氧化鐵，和氧化鋁，以及金屬纖維和金屬覆被玻璃纖維。填料在矽烷組成物中的含量可為0至約10重量%。在含有填料時，其量更常者為約0.1至約3或4重量%。

下面的實施例闡示可用的矽烷組成物之特殊實施例。

五、發明說明(??)

實施例 1 5

份數 / 重量	
3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧	
基矽烷 (A-174)	75
三-(三甲氧基矽烷基丙基)胺	25

實施例 1 6

3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧	
基矽烷 (A-174)	75
三-(三甲氧基矽烷基丙基)胺	25
甲醇	50

實施例 1 7

γ -脲基丙基三乙氧基矽烷 (A-1160)	19.2
三-(三甲氧基矽烷基丙基)胺	7.2
甲醇	74.6

下表列出可用的矽烷組成物之其他實施例。其含量係以重量份數表之。

實 施 例						

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

長

訂

五、發明說明(＞4)

矽烷偶合劑(i)	18	19	20	21	22	23
3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(A 187)	60	--	--	15	--	--
乙烯基三甲氧基矽烷(A 171)	--	70	--	--	80	--
甲基三乙氧基矽烷(A 162)	--	--	25	--	--	50
矽烷成份(ii)						
三-(三甲氧基矽烷基丙基)胺	40	--	--	--	--	50
三-(三甲氧基矽烷基丙基)乙烷	--	20	--	9	--	--
二-(三甲氧基矽烷基)乙烷	--	--	12	--	20	--
甲醇	--	50	63	76	--	--

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (35)

在實用中，矽烷組成物可用液體溶液或乳液的形式施加到氧化物層或氫氧化物層，施加到絕緣層，或施加到兩種層。矽烷組成物，特別是溶液和乳液，可以用任何習用手段施加到表面，例如用浸沒，噴霧，刷塗，浸漬等。

於另一實施例中，該矽烷黏合混合物係放置在絕緣層上，該絕緣層可為B-階段預浸物。矽烷黏合層與絕緣層的組合即用來形成積層印刷電路板。該B-階段預浸物典型地為經樹脂浸漬過的纖維例如玻璃，纖維素（如紙）和類似物的編織層或不織層。該樹脂為熱固性樹脂例如用於上文所述介電擔體者。可用的樹脂之例子包括環氧樹脂，壓克力樹脂，對苯二甲酸丁二烯酯樹脂，聚酯樹脂，氟碳聚合物，耐綸聚合物，聚醯亞胺，聚氰酸酯樹脂，聚對苯二甲酸丁二烯酯及彼等的混合物。

製備積層構造的方法包括備好含有銅電路的介電層。該銅電路可以加在該介電層的任一側面上且可為覆銅預浸物（兩側皆有銅），可得自Polyclad Laminates, Inc., West Franklin, New Hampshire。在該銅電路上用本文所述無電式鍍著水溶液沈積一層金屬氧化物，氫氧化物，或其組合。於本發明方法一實施例中，在該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的表面上塗被矽烷黏合混合物例如本文所述者。於該矽烷黏合混合物上施加一絕緣層。經由重複該方法可以組合許多層，但其限制條件為在每一銅電路層之間至少有一絕緣層且該金屬氧化物，金屬氫氧化物或

五、發明說明(36)

其組合要覆蓋每一銅電路層。例如，可以用無電式鍍槽處理兩側面都有銅電路的覆銅預浸物以在該銅電路上沈積金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合。該矽烷黏合混合物可施加在該金屬氧化，金屬氫氧化物或其組合的表面上且在每一有機矽烷黏合混合物層上面放置一絕緣層。可以用添加的有機矽烷黏合層和承載在介電層上經金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的銅電路層來形成積層構造。

於第二實施例中，該有機矽烷黏合混合物係施加在該絕緣層的一側面。然後將具有該有機矽烷的絕緣層側面施加在該銅電路／介電層上有金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的塗層表面之上。如同第一實施例一般，可以經由加添更多的矽烷黏合混合物層和銅電路層而在該構造上施加更多的層，其中該銅電路層包括覆蓋著銅電路的介電層，而該銅電路的表面上則用金屬氧化物，氫氧化物或其組合塗被過。

該方法可以重複到製成約2至約55銅層。銅層的數目係經由計算積層構造中的銅電路層數目而測定者。於一實施例中，一積層印刷電路板的內部銅層都用矽烷黏合混合物黏合在一起。其最外面的銅層不需要用矽烷黏合物質黏合，不過彼等也可以用矽烷黏合物質黏合。如上文所述者，該方法可重複進行以形成較佳數目的銅層。於一實施例中，用本發明方法製備成的積層電路板具有約4至約25層銅層。

五、發明說明 (>7)

在依上文所述製備好積層構造之後，即將該構造置於液壓器內並在壓力下硬化。典型地係使用約125℃至約250℃的溫度和約200至約500 psi的壓力。美國專利第4,882,202號和第5,073,456號，及“印刷電路手冊”，第3版，C. F. Loombe, Jr.編輯，McGraw-Hill, 1988，述及製備印刷電路板的方法，彼等揭示皆併於本文作為參考。

除了製備印刷電路板的方法之外，本發明也包括積層印刷電路板。

於如圖1中所示的一實施例中，積層印刷電路板10，含有一介電層101，在該層101的一側面上有銅電路102。該銅電路101上塗被一層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合之層103，其係衍生自銻，鉛，銻，鎳，鎳，鎳，鎳，彼等金屬的合金及彼等金屬與錫的合金，且在該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合層103之上覆蓋著一矽烷層104和絕緣層105。圖1所示材料可彼此在頂端堆積並黏合而形成印刷電路板。

圖1(A)中所示構造10A類似於圖1中所示者，不同處在於該介電層101的兩側面上都有銅電路102，且在該介電層101的兩側上都有對圖1所說明的其他層（亦即，103，104和105）。

於圖2中，印刷電路板20包含一介電層201及在層201的一側面上之銅電路202。該銅電路202上塗被著一層衍生自銻，鉛，銻，鎳，鎳，鎳，鎳，該等金屬的合金，及該等金屬與錫的合金之金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合203且在該金

五、發明說明(28)

屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合層203上覆蓋著一矽烷層204和絕緣層205。絕緣層205上面覆蓋一矽烷層206，其上覆蓋著一第二層的金屬氧化物，金屬氫氧化物，或其組合之層207，其上再覆蓋銅電路208，其係在介電層209之上。隨後可將此種構造與其他構造組合形成積層電路板，如諳於此技者所知者。

圖3中所示的積層構造30依序包括一第一介電層301，一第一銅電路層302，一第一層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的層303，一第一層有機矽烷層304，一絕緣層305，一第二有機矽烷層306，一第二層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的層307，一第二銅電路層308及一第二介電層309。個別的第一層和第二層可相同或相異。

於圖4中，積層構造40依序具有介電層401，銅電路402，金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的層403，矽烷層404，絕緣層405，銅電路406，金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的層407，矽烷層408，絕緣層409。

雖然本發明已就其較佳實施例解說過，不過，要了解的是，諳於此技者在閱讀本說明書後即可明瞭其各種修改之處。所以，要了解者，本文所揭示的本發明意欲涵蓋彼等修改之處而包括在後附申請專利範圍的本發明範圍之內。

五、發明說明(39)

圖式元件符號說明

- 10 積層印刷電路板
- 101 介電層
- 102 銅電路
- 103 金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合層
- 104 矽烷層
- 105 絕緣層
- 20 印刷電路板
- 201 介電層
- 202 銅電路
- 203 金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合層
- 204 矽烷層
- 205 絕緣層
- 206 矽烷層
- 207 第二層的金屬氧化物，金屬氫氧化物，或其組合層
- 208 銅電路
- 209 介電層
- 30 積層構造
- 301 第一介電層
- 302 第一銅電路層
- 303 第一層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合層
- 304 第一層有機矽烷層
- 305 絕緣層

五、發明說明 (40)

- 306 第二有機矽烷層
- 307 第二層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合層
- 308 第二銅電路層
- 309 第二介電層
- 40 積層構造
- 401 介電層
- 402 銅電路
- 403 金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合層
- 404 矽烷層
- 405 絕緣層
- 406 銅電路
- 407 金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合層
- 408 矽烷層
- 409 絕緣層

(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：

積層電路板及製造方法

本發明係有關改良銅電路對介電層的黏著性之方法及一種形成積層印刷電路板的方法，其中在該板的銅電路上覆蓋一層選自錫，鉍，鉛，銻，鎵，銻，和彼等金屬的合金所成組合之中的金屬之氧化物，氫氧化物或其組合。該方法及由此所製成的積層電路板具有改良的層板黏著性和強度。此外，用本發明方法可以減少或避免掉稱為淡紅色環的部份脫層壓現象。此外，該積層構造在接觸到高溫時具有減低的黏合強度惡化情況。

英文發明摘要（發明之名稱：

MULTILAYER CIRCUIT BOARDS AND PROCESSES OF MAKING THE SAME**Abstract of the Invention**

This invention relates to a process for improving the adhesion of copper circuitry to a dielectric layer and a method for forming a multilayer printed circuit board wherein the copper circuitry of the board is covered with a layer of an oxide, hydroxide, or combination thereof of a metal selected from the group consisting of tin, bismuth, lead, indium, gallium, germanium, and alloys of said metals. The process and multilayer circuit boards made thereby, have improved laminate adhesion and strength. Further, partial delamination, known as pink ring, is decreased or avoided by the present process. Further, the multilayer structures have decreased bond strength deterioration when exposed to elevated temperatures.

（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. 一種改良銅電路對介電層的黏著性之方法，其包括下列諸步驟：

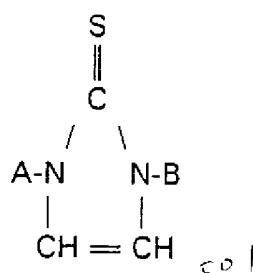
(A) 備好一介電擔體，其中在該介電擔體的一表面或兩相反表面上具有導電性銅電路；

(B) 在該銅電路上形成一層選自錫，鉍，鉛，銻，鎳，鎳，和該等金屬的合金所成組合之中的金屬之氧化物，氫氧化物，或其組合，其中係經由將該等金屬或其合金的鍍著水溶液施加在該銅電路上而在該銅電路上而沈積該金屬，其中該鍍著溶液包含：

(B-1) 至少一種選自錫鹽，鉛鹽，鉍鹽，銻鹽，鎳鹽和鎳鹽所成組合之中的溶液可溶性金屬鹽；

(B-2) 至少一種選自氟硼酸，烷磺酸，烷醇磺酸，和彼等的混合物所成組合之中的酸；

(B-3) 一種錯合劑，其為具有下式的咪唑-2-硫酮化合物



式中 A 和 B 為相同或相異的 -RY 基其中 R 為具有多達 12 個碳原子的線型，分支或環狀伸烴基且 Y 為氫，鹵素，氰基，乙烯基，苯基，或醚部份體；及

(B-4) 水；

六、申請專利範圍

及將如此沈積好的金屬在其表面上轉化或其氧化物，氫氧化物或其組合；

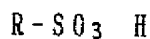
(C)(i)於該金屬氧化物，氫氧化物，或其組合的表面上依序加有機矽烷黏合混合物及一絕緣層，或

(ii)於該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的表面上施加一在一側面上經有機矽烷塗被過的絕緣層，其中該絕緣層包括一經部份硬化的熱固性聚合物組成物且其中該有機矽烷塗層係介於該金屬氧化物，金屬氫氧化物，或其組合的表面與該絕緣層之間且其中該絕緣層上與該有機矽烷黏合層相異的表面上視需要含有銅電路，

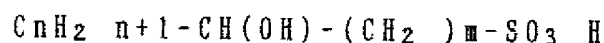
(D)將從步驟(A)，(B)，和(C)所得組合黏合起來，藉此於黏合中，該經部份硬化的絕緣層即被硬化。

2．如申請專利範圍第1項之方法，其中該介電層包含環氧樹脂，聚醯亞胺，聚氰酸酯，丁二烯對苯二甲酸酯樹脂，及彼等的混合物。

3．如申請專利範圍第1項之方法，其中該酸(B-2)為下式所表之烷磺酸



式中R為含有1至12個碳原子的烷基；或為下式所表的烷醇磺酸



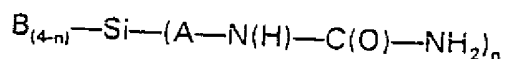
式中n為0至10，m為1至11，且n+m的和為1至12。

4．如申請專利範圍第1項之方法，其中在該步驟(C)

六、申請專利範圍

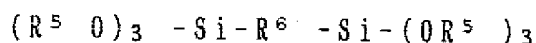
中所用的該有機矽烷黏合混合物包括：

(i)具有下式構造的脲基矽烷



式中(A)為具有1至8個碳原子的伸烷基，(B)為羥基或含有1至8個碳原子的烷氧基，且n為1至3的整數，其限制條件為若n為1或2時，各(B)可相同或相異；及

(ii)具有下示構造的二矽烷基交聯劑

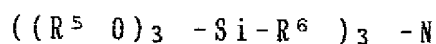


式中各 R^5 獨立地為含有1至8個碳原子的烷基，且 R^6 獨立地為含有1至8個碳原子的伸烷基。

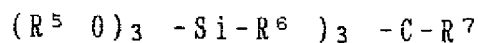
5. 如申請專利範圍第2項之方法，其中在該步驟(C)中使用的該有機矽烷黏合混合物包括：

(i)矽烷偶合劑；及

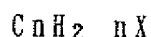
(ii)下面諸式所表的三-(矽烷基有機基)胺或烷



或



式中各 R^5 獨立地為含有少於20個碳原子的烷基，烷氧烷基，芳基，芳烷基或環烷基； R^6 為含有少於20個碳原子的二價烴基或聚醚基；且 R^7 為下式所表之官能基



式中n為0至20且X為選自下列所成組合之中者；胺基，鹽胺基，羥基，烷氧基，鹵素基，氫硫基，羧基，鹽基，乙烯

六、申請專利範圍

基，烯丙基，苯乙烯基，異氰酸基，環氧丙氧基，和丙烯醯氧基。

6. 一種形成含有導電性穿孔的積層印刷電路板之方法，其中該等導電性穿孔係用來使一系列導電性層越過一或多層絕緣層呈電相接者，該方法包括下列步驟：

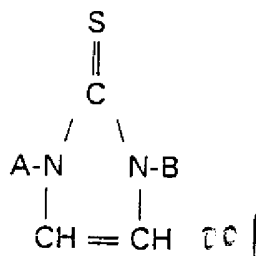
(A) 備好一介電擔體，其中在該介電擔體的一表面或兩相反表面上具有導電性銅電路；

(B)在該銅電路上形成一層選自錫，鉍，鉛，銻，銻，銻，銻，和該等金屬的合金所成組合之中的金屬之氧化物，氫氧化物，或其組合，其中係經由將該等金屬或其合金的鍍著水溶液施加在該銅電路上而在該銅電路上而沈積該金屬，其中該鍍著溶液包含：

(B-1)至少一種選自錫鹽，鉛鹽，鉍鹽，銻鹽，鎳鹽和銻鹽
所成組合之中的溶液可溶性金屬鹽；

(B-2)至少一種選自氟硼酸，烷磺酸，烷醇磺酸，和彼等的混合物所成組合之中的酸；

(B-3) 一種錯合劑，其為具有下式的咪唑-2-硫酮化合物



式中 A 和 B 為相同或相異的 -RY 基其中 R 為具有多達 12 個碳原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂——線

六、申請專利範圍

子的線型，分支或環狀伸烴基且Y為氫，鹵素，氨基，乙烯基，苯基，或醚部份體；及

(B-4)水；

及將如此沈積好的金屬在其表面上轉化或其氧化物，氫氧化物或其組合；

(C)(i)於該金屬氧化物，氫氧化物，或其組合的表面上依序加有機矽烷黏合混合物及一絕緣層，或

(ii)於該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的表面上施加一在一側面上經有機矽烷塗被過的絕緣層，其中該絕緣層包括一經部份硬化的熱固性聚合物組成物且其中該有機矽烷塗層係介於該金屬氧化物，金屬氫氧化物，或其組合的表面與該絕緣層之間且其中該絕緣層上與該有機矽烷黏合層相異的表面上視需要含有銅電路，

(D)重複步驟(A)，(B)和(C)，但其先決條件為當步驟(C)中的絕緣層上在與有機矽烷相異的側面上具有銅電路時，則至少有一絕緣層分隔該銅電路，並重複步驟(B)和(C)，

(E)將步驟(D)中所形成的材料黏合到單一物體中藉此在該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的層與該絕緣層之間插置該有機矽烷塗層且藉此在黏合過程中，該經部份硬化的絕緣層即被硬化；

(F)形成穿過步驟(E)中所形成的經黏合物件之眾多孔洞；
及

(G)對該等穿孔的壁實施金屬處理以形成從該等穿孔的兩相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

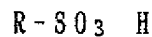
線

六、申請專利範圍

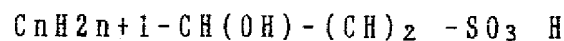
異開口之導電途徑而製成積層電路板。

7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該介電層包含環氧樹脂，聚醯亞胺，聚氰酸酯，丁二烯對苯二甲酸酯樹脂，及彼等的混合物。

8. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該酸(B-2)為下式所表之烷磺酸



式中R為含有1至12個碳原子的烷基；或為下式所表的烷醇磺酸



式中n為0至10，m為1至11，且n+m的和為1至12。

9. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該酸(B-2)為烷磺酸。

10. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該酸(B-2)為烷磺酸和氟磺酸之混合物。

11. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該酸(B-2)為甲磺酸。

12. 如申請專利範圍第6項之方法，其中A為甲基或乙基且B為C₃-6. 烷基或環烷基。

13. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該錯合劑B-3為1-甲基-3-丙基咪唑-2-硫酮。

14. 如申請專利範圍第6項之方法，其中在該步驟(B)中所用鍍著溶液係實質地不含硫脲者。

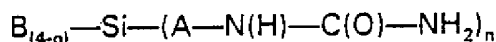
六、申請專利範圍

15. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該金屬鹽B-1係選自錫，鉍，鉛，和彼等的合金所成組合之中者。

16. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該鍍著溶液包括鉍和錫，或鉛和錫，或鉍，鉛和錫的水溶性鹽。

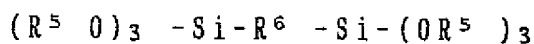
17. 如申請專利範圍第6項之方法，其中在該步驟(C)中所用的該有機矽烷黏合混合物包括：

(i)具有下式構造的脲基矽烷



式中(A)為具有1至8個碳原子的伸烷基，(B)為羥基或含有1至8個碳原子的烷氧基，且n為1至3的整數，其限制條件為若n為1或2時，各(B)可相同或相異；及

(ii)具有下示構造的二矽烷基交聯劑



式中各R⁵獨立地為含有1至8個碳原子的烷基，且R⁶獨立地為含有1至8個碳原子的伸烷基。

18. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該矽烷黏合混合物也包含對脲基矽烷和該交聯劑的複溶劑。

19. 如申請專利範圍第17項之方法，其中在該矽烷黏合混合物中(i)對(ii)的重量比例為99:1至1:99之間。

20. 如申請專利範圍第17項之方法，其中(A)為伸乙基或伸丙基。

21. 如申請專利範圍第17項之方法，其中(B)為甲

六、申請專利範圍

氧基或乙氧基。

2 2 . 如申請專利範圍第 1 7 項之方法，其中該脲基矽烷為 γ -脲基丙基-三乙氧基矽烷。

2 3 . 如申請專利範圍第 1 7 項之方法，其中各 R^5 獨立地為甲基或乙基。

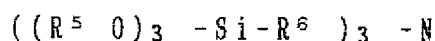
2 4 . 如申請專利範圍第 1 7 項之方法，其中 R^6 為伸乙基或伸丙基。

2 5 . 如申請專利範圍第 1 7 項之方法，其中該二矽烷基交聯劑為六甲氧基二矽烷基乙烷。

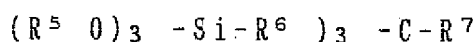
2 6 . 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中在該步驟 (C) 中使用的該有機矽烷黏合混合物包括：

(i) 矽烷偶合劑；及

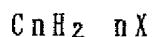
(ii) 下面諸式所表的三-(矽烷基有機基)胺或烷



或



式中各 R^5 獨立地為含有少於 20 個碳原子的烷基，烷氧烷基，芳基，芳烷基或環烷基； R^6 為含有少於 20 個碳原子的二價烴基或聚醚基；且 R^7 為下式所表之官能基



式中 n 為 0 至 20 且 X 為選自下列所成組合之中者；胺基，醯胺基，羥基，烷氧基，鹵素基，氫硫基，羧基，醯基，乙烯基，烯丙基，苯乙烯基，異氰酸基，環氧丙氧基，和丙烯

六、申請專利範圍

醯氧基。

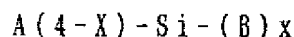
27. 如申請專利範圍第26項之方法，其中(i)為三-(矽烷基有機基)胺。

28. 如申請專利範圍第26項之方法，其中各R⁵獨立地為烷基。

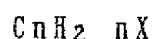
29. 如申請專利範圍第26項之方法，其中各R⁵獨立地為具有1至5個碳原子的烷基。

30. 如申請專利範圍第26項之方法，其中R⁶為含有最多達8個碳原子的二價烴基。

31. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該矽烷偶合劑(i)係下式所表者



式中(A)為可水解基，X為1,2或3，且(B)為烷基或芳基或下式所表的官能基



式中n為0至20且X為選自下列所成組合之中者；胺基，醯胺基，羥基；烷氧基，鹵素基，氫硫基，羧基，醯基，乙烯基，烯丙基，苯乙烯基，異氰酸基，環氧丙氧基，和丙烯醯氧基。

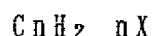
32. 如申請專利範圍第31項之方法，其中各A為R⁰基，式中各R獨立地為含有少於20個碳原子的烷基，芳基，芳烷基或環烷基，且X=1。

33. 如申請專利範圍第32項之方法，其中各R為含

六、申請專利範圍

有最多達5個碳原子的烷基。

34. 如申請專利範圍第31項之方法，其中B係下式所表者



式中n為1至5的整數且X為鹵胺基。

35. 如申請專利範圍第31項之方法，其中B為胺基。

36. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該矽烷偶合劑(i)對該三-(矽烷基有機基)胺(ii)的莫耳比例係在1:1至5:1的範圍內。

37. 一種包含導電性穿孔的積層印刷電路板，該導電性穿孔使得一系列導電層越過一或多層絕緣層達到電接觸，該積層印刷電路板包括：

(A)介電層；

(B)在該介電層的一側面或兩側面上之銅電路；

(C)覆蓋該銅電路的一層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合，其中該金屬係選自鋁，鈦，鎳，鎳，鉻，鉻等金屬的合金，鉻等金屬與錫或鉛的合金，及錫和鉛的合金所成組合之中者；

(D)一有機矽烷層，其係覆蓋在該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的層上者；及

(E)一覆蓋在該有機矽烷層，由經硬化的熱固性聚合物組成物所構成之絕緣層。

38. 如申請專利範圍第37項之積層印刷電路板，

六、申請專利範圍

其中該銅電路係在該介電層的兩側面上，且各銅電路上覆蓋著一層(C)金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合，一有機矽烷層(D)和一由硬化熱固性聚合物組成物構成的絕緣層(E)。

39. 一種包含導電性穿孔的積層印刷電路板，該導電性穿孔使得一系列導電層越過一或多層絕緣層達到電接觸，該積層印刷電路板包括：

(A)一介電層；

(B)在該介電層的一側面或兩側面上之銅電路；

(C)覆蓋該銅電路的一層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合，其中該金屬係選自鈹，鈮，鎵，鍺，鉍等金屬的合金，鉍等金屬與錫或鉛的合金，及錫和鉛的合金所成組合之中者；

(D)一有機矽烷層，其係覆蓋在該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的層上者；

(E)一由硬化熱固型聚合物組成物所構成的絕緣層，其係覆蓋在有機矽烷層上，且其在與該有機矽烷層相異的側面上具有銅電路，

(F)一覆蓋在該第二銅電路層上的第二層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合，其中該金屬係選自鈹，鉛，鈮，鎵，鍺，鉍等金屬的合金及鉍等金屬與錫的合金所成組合之中者；

(G)一第二有機矽烷層，其係覆蓋在該第二層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合之上；及

六、申請專利範圍

(H)一第二絕緣層，其係覆蓋在該有機矽烷層上由硬化熱固性聚合物組成物所構成者其先決條件為當該介電層(A)的相反側面上有(B)，(C)，(D)和(E)和(F)諸層時，該等二(F)至(H)層係視情況施加者。

40．如申請專利範圍第39項之積層印刷電路板，其中該銅電路具有至少2微米的厚度。

41．如申請專利範圍第39項之積層印刷電路板，其中該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的層所具厚度不大於1.5密爾。

42．如申請專利範圍第39項之積層印刷電路板，其中該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的層所含金屬係選自鈹和鈹合金之中者。

43．一種包含導電性穿孔的積層印刷電路板，該導電性穿孔使得一系列導電層越過數層絕緣層達到電接層，該積層印刷電路板依為包括：

(A)一介電層；

(B)一層銅電路；

(C)覆蓋該銅電路的一層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合，其中該金屬係選自鈹，鈮，鎳，鎢，鉻等金屬的合金，鉍等金屬與錫或鉛的合金，及錫和鉛的合金所成組合之中者；

(D)一有機矽烷層，其係覆蓋在該金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合的層上者；

(E)一絕緣層，其包括經硬化的熱固性聚合物組成物；

六、申請專利範圍

(F)一第二有機矽烷層；

(G)一第二層金屬氧化物，金屬氫氧化物，或其組合，其中該金屬係選自鉍，鉛，銻，鎵，銻及彼等金屬的合金所成組合之中者；

(H)一第二銅電路層；及

(I)一第二介電層。

44. 一種包含導電性穿孔的積層印刷電路板，該導電性穿孔使得一系列導電層越過數層絕緣層達到電接觸，該積層印刷電路板依序包括：

(A)一介電層；

(B)一銅電路層；

(C)覆蓋該銅電路的一層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合，其中該金屬係選自鉍，銻，鎵，銻，彼等金屬的合金，彼等金屬與錫或鉛的合金，及錫和鉛的合金所成組合之中者；

(D)一有機矽烷層；

(E)一絕緣層，其包括經硬化的熱固性聚合物組成物；

(F)一第二銅電路層；

(G)一覆蓋在該第二銅電路層上的第二層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合，其中該金屬係選自鉍，鉛，銻，鎵，銻，彼等金屬的合金及彼等金屬與錫的合金所成組合之中者；

(H)一第二有機矽烷層；及

(I)一第二絕緣層，其係由硬化的熱固性聚合物組成物所構

六、申請專利範圍

成者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

16

8611469

公告本

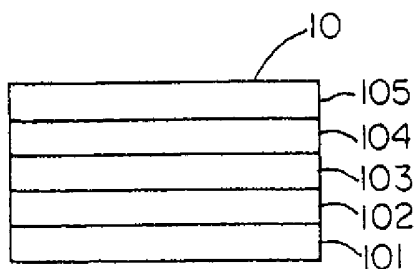


圖 1

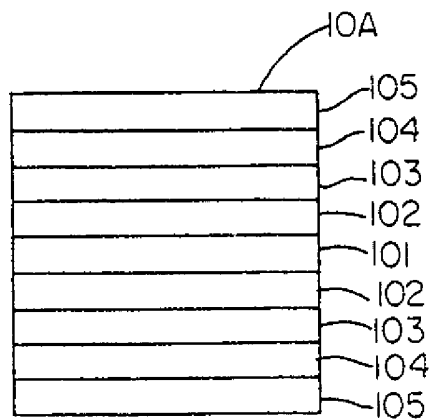


圖 1A

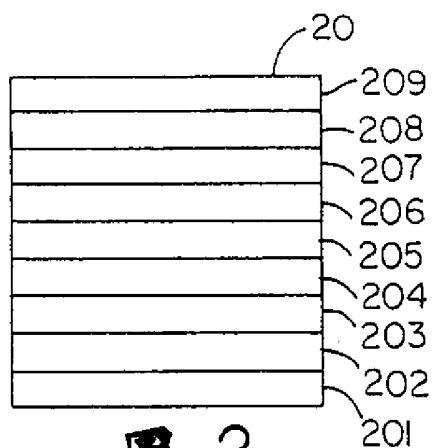


圖 2

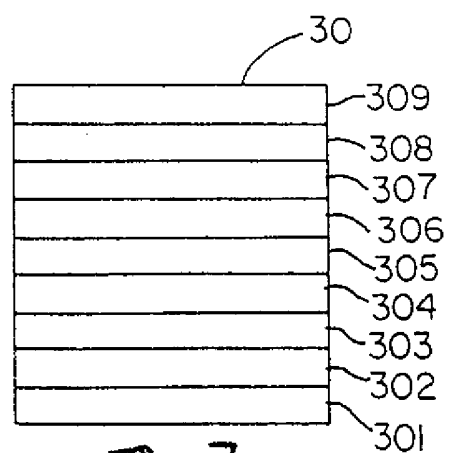


圖 3

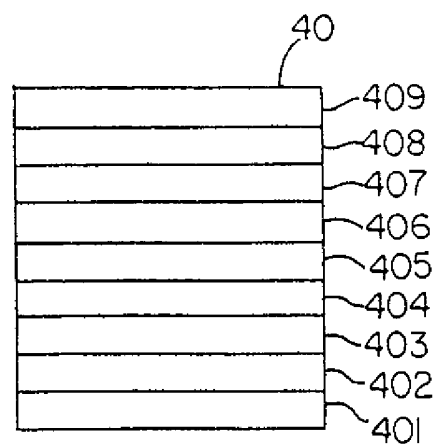


圖 4

五、發明說明(39)

圖式元件符號說明

- 10 積層印刷電路板
 - 101 介電層
 - 102 銅電路
 - 103 金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合層
 - 104 矽烷層
 - 105 絕緣層
- 20 印刷電路板
 - 201 介電層
 - 202 銅電路
 - 203 金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合層
 - 204 矽烷層
 - 205 絕緣層
 - 206 矽烷層
 - 207 第二層的金屬氧化物，金屬氫氧化物，或其組合層
 - 208 銅電路
 - 209 介電層
- 30 積層構造
 - 301 第一介電層
 - 302 第一銅電路層
 - 303 第一層金屬氧化物，金屬氫氧化物或其組合層
 - 304 第一層有機矽烷層
 - 305 絕緣層

六、申請專利範圍

1. 一種改良銅電路對介電層的黏著性之方法，其包括下列諸步驟：

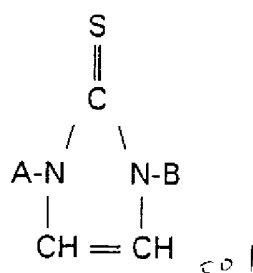
(A) 備好一介電擔體，其中在該介電擔體的一表面或兩相反表面上具有導電性銅電路；

(B) 在該銅電路上形成一層選自錫，鉍，鉛，銻，鎳，鎳，和該等金屬的合金所成組合之中的金屬之氧化物，氫氧化物，或其組合，其中係經由將該等金屬或其合金的鍍著水溶液施加在該銅電路上而在該銅電路上而沈積該金屬，其中該鍍著溶液包含：

(B-1) 至少一種選自錫鹽，鉛鹽，鉍鹽，銻鹽，鎳鹽和鎳鹽所成組合之中的溶液可溶性金屬鹽；

(B-2) 至少一種選自氟硼酸，烷磺酸，烷醇磺酸，和彼等的混合物所成組合之中的酸；

(B-3) 一種錯合劑，其為具有下式的咪唑-2-硫酮化合物



式中 A 和 B 為相同或相異的 -RY 基其中 R 為具有多達 12 個碳原子的線型，分支或環狀伸烴基且 Y 為氫，鹵素，氰基，乙烯基，苯基，或醚部份體；及

(B-4) 水；