

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、2005/01/17、2005-009595

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

與本說明書有關之發明，係關於電容層形成材料與該電容層形成材料之製造方法、以及使用電容層形成材料所獲致的具有內含電容層之印刷電路板。

【先前技術】

本發明所指之電容層形成材料，係具有在用於上部電極形成之第 1 導電層與用於下部電極形成之第 2 導電層之間具有介電質層之構成。然後，該第 1 導電層與第 2 導電層，係藉由蝕刻加工等來形成電容回路而被加工，如專利文獻 1(日本國專利特表 2002-539634 號公報)中所開示，一般而言係用作構成印刷電路板等電子材料之材料。

然後，前述介電質層，係具有絕緣性，為蓄積一定量之電荷用之物。如此之介電質層之形成方法，有各種的方法被採用，但一般使用化學氣相沈積法(CVD)、濺鍍法、溶膠－凝膠法。例如，在專利文獻 2(日本國專利專利第 3108797 號公報)中，開示：使用化學氣相沈積法之物，包含：在基材上堆積低於 400℃ 之溫度的非晶質狀 SrTiO_3 系薄膜之製程、與將該非晶質狀 SrTiO_3 系薄膜以雷射回火或快速回火處理來使其結晶化，來得到 SrTiO_3 系薄膜之製程之製造方法。此方法所得之介電質層，係以得到具有高介電率之 SrTiO_3 系薄膜為目的。

接著，在專利文獻 3(日本國專利特開 2001-358303 號

公報)中，開示：使用濺鍍法之物，在基板上之任意層上積層了下部電極、高介電率之介電體、上部電極之薄膜電容中，該高介電率之介電體為由結晶粒與結晶粒界所形成之多結晶，含有可取得複數之原子價之金屬離子作為不純物，相較於該結晶粒內部，該結晶粒界附近之含有高濃度之該不純物為特徵之薄膜電容，作為該可取得複數原子價之金屬離子，以錳離子為佳。以此方法所得到之薄膜電容，長期信賴性高，到絕緣破壞之時間長。

更且，在專利文獻 4(日本國專利特開平 07-294862 號公報)中，開示：使用溶膠－凝膠法之物，在基板表面施以氫氧化處理後，在該基板上，形成以金屬醇鹽為原料之氧化物介電質薄膜之氧化物介電質薄膜之製造方法。在此，可作為薄膜來形成之氧化物介電質，係具有介電特性之金屬氧化物，例如，鈮酸鋰 LiNbO_3 、硼酸鋰 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 PbZrTiO_3 、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 PbLaZrTiO_3 、 LiTiO_3 、 ZnO 、 Ta_2O_5 等。以此方法所得到之氧化物介電質薄膜，為配位性良好、結晶性良好之氧化物介電質薄膜。

然而，上述專利文獻 2 以及專利文獻 3 所開示之化學氣相沈積法(CVD 法)或是使用濺鍍法之介電質層之形成，由於使用真空製程，所以設備投資費用大，將作為介電質層之金屬氧化物薄膜在廣泛面積之基板上形成是很困難的，而且，也有高價缺乏經濟性的問題。

相對於此，上述專利文獻 4 中所開示的溶膠－凝膠法之優點，係可在廣泛面積之基板上形成，且存在可僅以塗

布與加熱製程來製造之低成本的優點。另一方面，以溶膠－凝膠法所製造之介電質膜之缺點為介電質膜與基材等之密著性弱，容易發生剝離之點。為解決此缺點，嘗試了將形成介電質層之以溶膠－凝膠法所得到之氧化物覆膜之結晶粒微細化，但是介電體之電氣特性之漏電流有變大的傾向，絕緣破壞變的較快。

一般而言電容回路，係將剩餘的電蓄電等來使電子・電氣機器的省電力化等為可能，因此，被要求具有儘可能大的電容量為基本的品質。電容之容量(C)，係從 $C = \epsilon \epsilon_0 (A/d)$ 之式 (ϵ_0 為真空介電率) 來計算。特別是，從最近之電子、電氣機器之輕薄短小化的趨勢，對於印刷電路板也進行同樣的要求，在一定之印刷電路板等之基板面積中，要廣泛的確保電容電極之面積幾乎是不可能的，關於表面積(A)之改善式有界限之事是很明顯的。特別是，在近年之電子、電氣製品中，為了在更小的面積蓄積高容量之電荷量，要求不增大電容回路之面積而使電容容量增大。

由以上來看，在市場中，要求：使用製造成本優點優良之溶膠－凝膠法之介電質膜，可製造以往沒有之具有高電容量且長壽命之電容回路之電容層形成材料。

【發明內容】

因此，在本發明中，係藉由採用下述溶膠－凝膠法所形成之結晶粒之大的氧化物介電質膜，而想到可解決上述課題之物。

與本發明有關之電容層形成材料：與本發明有關之電容層形成材料之基本構成，係在用於上部電極形成之第 1 導電層與用於下部電極形成之第 2 導電層之間具有介電質層之電容層形成材料中，該介電質層，係以溶膠－凝膠法所形成之氧化物介電質膜，為在該介電質層之厚度方向及平面方向成長之粗大化結晶組織，且，其特徵在於：包含粒徑（長徑）為 50nm~300nm 之氧化物結晶組織。

然後，構成前述介電質層之氧化物介電質膜，係從錳、矽、鎳、鋁、釧、鈮、鎂選出一種或二種以上，以 0.01mol%~3.00mol% 來含有者為佳。

與本發明有關之電容層形成材料之前述介電質層，厚度為 20nm~1 μ m 為佳。

然後，構成與本發明有關之電容層形成材料之前述氧化物介電質膜，以使用為 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 膜， BiZrO_3 膜之任一種為佳。

與本發明有關之電容層形成材料之前述第 2 導電層，係使用厚度 10 μ m~100 μ m 之鎳層或鎳合金層為佳。

然後，前述鎳合金層，以使用鎳－磷合金為佳。

與本發明有關之電容層形成材料之製造方法：與本發明有關之電容層形成材料，其特徵在於：係採用包括以下 (a)~(d) 之製程之電容層形成材之製造方法來製造為佳。

(a) 為調製製造所希望的氧化物介電質膜用之溶膠－凝膠溶液之溶液調製製程。

(b) 將前述溶膠－凝膠溶液塗布於作為第 2 導電層之

金屬箔表面上，反覆進行：在氧含有氣氛中以 $120^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ 分} \sim 10 \text{ 分}$ 之條件來乾燥，在氧含有氣氛中以 $290^{\circ}\text{C} \sim 390^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ 分} \sim 30 \text{ 分}$ 之條件來熱分解之製程，來進行膜厚調整之塗布製程。

(c)然後，最終進行以 $550^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ 分} \sim 40 \text{ 分}$ 之在非活性氣體置換之燒成處理來作為介電質層之燒成製程。

(d)將所得到之介電質層上形成第 1 導電層來作為電容層形成材料之第 1 導電層形成製程。

使用與本發明有關之電容層形成材料之印刷電路板：與本發明有關之電容層形成材料，可適當的用於多層印刷電路板之內含電容層之形成。

【發明效果】

位於與本發明有關之電容層形成材料之第 1 導電層與第 2 導電層之間的介電質層，藉由採用含有以溶膠－凝膠法所形成之粗大化之氧化物結晶粒之氧化物介電質膜，使用此電容層形成材料所製造之電容回路之漏電流變小，高容量，且使作為電容回路之長壽命化變的可能。而且，藉由使其含有 $0.01\text{mol}\% \sim 3.00\text{mol}\%$ 之錳，更可使漏電流減少，使作為電容回路之長壽命化變的可能。又，藉由採用與本發明有關之電容層形成材料之製造方法，使用溶膠－凝膠法之該電容層形成材之效率良好之製造變的可能。

【實施方式】

(與本發明有關之電容層形成材料之實施形態)

與本發明有關之電容層形成材料之基本構成，係在用於上部電極形成之第 1 導電層與用於下部電極形成之第 2 導電層之間具有介電質層之電容層形成材料中，該介電質層，係以溶膠－凝膠法所形成之氧化物介電質膜，為在該介電質層之厚度方向及平面方向成長之粗大化結晶組織，且，其特徵在於：包含粒徑(長徑)為 50nm~300nm 之氧化物結晶組織。

介電質層：此電容層形成材料之介電質層中，為蓄積高容量之電荷所以要求高電容量，蓄積之電荷流出之漏電流愈小愈佳。因此，本發明者們，使用具有同於與本發明有關者之構成的電容層形成材料，形成電容回路，驗證漏電流發生的容易性及機制。其結果，了解到以溶膠－凝膠法所形成之氧化物介電質膜作為介電質層之情況的漏電流，經由氧化物介電質膜之結晶粒界及晶格缺陷而流出之可能性高。亦即，在氧化物介電質膜之組織微細，結晶粒界多之狀態下漏電流會變大。相對於此，了解到氧化物介電質膜之組織粗大化到一定的範圍，在結晶粒界少之狀態之漏電流小，成為高容量之介電質層。

因此，在與本發明有關之電容層形成材料中，構成前述介電質層之氧化物介電質膜，係在其厚度方向或平面方向成長，並且，具有粒徑(長徑)為 50~300nm 之氧化物結晶組織為佳。在此，一邊參照模式的表示上部電極 2 與下部電極 3 之間之介電質層 4 之結晶組織狀態之第 1 圖及第 2

圖一邊說明。第 1 圖係表示與本發明有關之電容層形成材料之介電質層之模式。相對於此，第 2 圖係模式的表示以往之以溶膠－凝膠法所得到之氧化物介電質膜之結晶狀態。

以以往之溶膠－凝膠法所得到之氧化物介電質膜之結晶狀態，係如第 2 圖所示般存在微細的結晶粒，因此即使用穿透式電子顯微鏡也無法明顯的捕捉結晶粒界，成為上部電極 2 與下部電極 3 之間的漏電流之流路的結晶粒界變多。此微粒化結晶部位 6 之結晶粒界的模樣難以在圖式上表示，會看成單一層，但藉由 X 光繞射，即可確認具有一定之結晶性。相對於此，與本發明有關之電容層形成材料之介電質層之結晶組織，係包括如第 1 圖所示之粗大化結晶部位 5。若是如此之組織，則在上部電極 2 與下部電極 3 之間成為漏電流之流路之結晶粒界變少。因此，本發明者們確認後，發現該介電質層之粗大化結晶組織在厚度方向及平面方向成長，並且，為包含粒徑(長徑)為 50~300nm 之氧化物結晶組織者之情況時，漏電流變少，且成為高電容量之介電質層，更且可達成耐長期使用之長壽命化。在此所指粒徑，係將電容層形成材之剖面，集中光束加工，測定從穿透式電子顯微鏡用 1000000 倍來觀察時之觀察像來直接觀察之粗大粒的長徑之結晶粒的大小，嚴密的來講無法稱為粒徑，但作為使粗大化結晶粒之存在明確化之指標並沒有任何問題。

在此，氧化物結晶組織之粒徑(長徑)若僅存在未滿

50nm 者之情況時，相較於以往之以溶膠－凝膠法所得到之氧化物介電質膜，漏電流的減少與電容量的增加皆不顯著。另一方面，為得到氧化物結晶組織之粒徑（長徑）超過 300nm 之等級之結晶粒，非得使用極為特殊之製造條件不可，在實質的工業規模上的生產為不可能的範圍。

然後，在上述氧化物介電質膜之結晶粒界及粒內使其含有從錳、矽、鎳、鋁、釧、鈦、鎂選出一種或二種以上為佳。其中，以使用錳為佳。此錳，可想成在介電質膜內部作為錳氧化物來存在，作為偏析於以溶膠－凝膠法所得到之氧化物介電質膜之結晶粒界之一種，為遮斷漏電流之流路用。此時使該氧化物介電質膜中所含有之錳量為 0.01mol%~3.00mol% 為佳。該錳量若未滿 0.01mol% 之情況，則對於以溶膠－凝膠法所得到之氧化物介電質膜之結晶粒界之錳的偏析不充分，無法得到良好之漏電流減少效果。另一方面，若該錳量超過 3.00mol% 之情況，則對於以溶膠－凝膠法所得到之氧化物介電質膜之結晶粒界之錳的偏析變的過剩，介電質膜太脆失去韌性，在以蝕刻法等加工上部電極形狀等時之由於蝕刻液浴等之介電質層破壞之發生等的不良變的容易發生。又，若錳量過剩，則在以下所述之製造方法中之氧化物結晶組織的成長有被抑制的傾向。因此，藉由採用上述範圍所含之組合之錳，可使作為電容之電容量大幅上升，使漏電流更小而達成長壽命化。又，更佳的是，使該氧化物介電質膜所含有之錳量為 0.25mol%~1.50mol%。這是為了更確實的確保氧化物介電質

膜之品質。又，氧化物介電質膜係指具有碳鈣礦構造之介電質膜，在此氧化物介電質膜中若無明示含有氧化錳成分，則不含有氧化錳。

又，也想定錳置換配置在氧化物結晶格內之情況。一般而言，氧化物介電質膜由於在低氧分壓下之結晶化而產生缺氧。因此，鈦之價數從 4 價被還原為 3 價，由於此價數差異之鈦原子間之電子越遷，絕緣性低下。然而，適量的錳，在氧化物結晶內置換固溶之情況，可取得 2 價或 3 價的原子價配置，補償缺氧，鈦之還原不會發生，而可期待使絕緣性增加之效果。

然後，與本發明有關之電容層形成材料之前述介電質層，係以厚度 $20\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 為佳。由於此介電質膜之厚度愈薄愈可使電容量增加，所以愈薄愈佳，但是若介電質層之厚度未滿 20nm ，則即使例如使介電質層之氧化物大，使漏電流小的效果仍變小，由於絕緣破壞在早期發生，所以無法長壽命化。相對於此，若電容量小也沒關係的話，則介電質膜之厚度即使厚也無妨。但是，考慮到市場上所要求之電容回路之電容量等之要求值，以此程度之厚度為上限。

然後，構成與本發明有關之電容層形成材料之前述氧化物介電質膜，以使用 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 膜， BiZrO_3 之任一種為佳。

在此 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 膜中， $x=0$ 之情況中係意味 BiTiO_3 組合， $x=1$ 之情況係意味 SrTiO_3 組合。然而，作為此中間組合，存在 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ 等。

第 2 導電極(下部電極)：在本發明中，採用鎳層或鎳合金層作為第 2 導電層，係由於下述 4 點理由。(1)可以金屬箔入手，在該箔直接的狀態，在其表面上藉由溶膠－凝膠法來形成介電質層為可能。(2)對於以溶膠－凝膠法形成介電質層時所負荷之過於苛刻之熱履歷之耐氧化性、抗軟化特性優良。(3)藉由變化鎳合金組合，可以控制一定程度之與介電質層之密著性。(4)藉由使成為單一成分之金屬層，藉由蝕刻法，在形成下部電極形狀時，微細的電容回路之形成為可能。

在此所說鎳層或鎳合金層，係主要意指使用金屬箔。因此，鎳層係指所謂純度 99.9%(其他為無法避免之不純物)以上之純鎳箔所形成之層。然後，鎳合金層，係使用例如鎳－磷合金來形成之層。在此所說鎳－磷合金之磷含有量以 0.1wt%~11wt%為佳。鎳－磷合金層之磷成分，被認為若在電容層形成材料之製造及在一般的印刷電路板之製程中受到高溫負荷，則會往內部擴散，使與介電質層之密著性劣化，對介電率會造成變化。然而，具有適當之磷含有量之鎳－磷合金層，可使作為電容之電氣特性提高。磷含有量若未滿 0.1wt%之情況，則成為與使用純鎳之情況沒有差之物，失去合金化的意義。相對於此，若磷含量超過 11wt%，則在介電值層之界面磷偏析，與介電質層之密著性劣化，而成為容易剝離之物。因此，磷含有量以 0.1wt%~11wt%的範圍為佳。然後，為確保與介電質層之更安定之密著性，若磷含有量在 0.2wt%~3wt%之範圍內，則即使製程有一定

製程來調整，一邊將此進行適當之退火作業一邊以壓延滾輪來加工成箔狀之物，採用以往之手法便足夠。

相對於此，在電解法之情況中，由於不同電解液、電解條件等，析出之金屬組織相異，結果對物理強度也造成影響。然而，若在形成鎳層之情況，鎳電鍍液係作為已知的溶液而可被廣泛的使用。例如，(i)使用硫酸鎳，鎳濃度為 5~30g/l，液溫 20~50℃，pH2~4，電流密度 0.3~10A/dm²之條件；(ii)使用硫酸鎳，鎳濃度為 5~30g/l，焦磷酸鉀 50~500g/l，液溫 20~50℃，pH8~11，電流密度 0.3~10A/dm²之條件；(iii)使用硫酸鎳，鎳濃度為 10~70g/l，硼酸 20~60g/l，液溫 20~50℃，pH2~4，電流密度 1~50A/dm²之條件，其他為一般瓦特浴之條件等。

然後，以電解來製造鎳—磷合金箔之情況中，使用磷酸系溶液作為電解液。在此情況，採用：(i)硫酸鎳濃度 120g/l~180g/l，氯化鎳濃度 35g/l~55g/l，H₃PO₄濃度 3g/l~5g/l，H₃PO₃濃度 2g/l~4g/l，液溫 70℃~95℃，pH0.5~1.5，電流密度 5A/dm²~50A/dm²之條件；(ii)硫酸鎳濃度 180g/l~280g/l，氯化鎳濃度 30g/l~50g/l，H₃BO₃濃度 16g/l~25g/l，H₃PO₃濃度 1g/l~5g/l，液溫 45℃~65℃，電流密度 5A/dm²~50A/dm²之條件等。又，使用市售之無電解電鍍液，以無電解法來形成鎳—磷合金層也是可能的，但在製膜速度的點來看無法滿足工業上的生產性。

(與本發明有關之電容層形成材料之製造方法)

與本發明有關之電容層形成材料，其特徵在於：係採

氣氛中進行，亦即，若在還原氣氛中進行不會促進有機物的分解。

上述乾燥結束後，在氧氣含有氣氛中，以 $290^{\circ}\text{C} \sim 390^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ 分} \sim 30 \text{ 分}$ 之條件來進行熱分解。在此，所採用之熱分解溫度是極為有特徵的。以往之熱分解溫度採用 $450^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍。相對於此，與本發明有關之製造方法中，為防止第 2 導電層之過份的氧化而採用在 $290^{\circ}\text{C} \sim 390^{\circ}\text{C}$ 之低溫域之熱分解溫度。在此若熱分解溫度未滿 290°C ，不管進行多長時間的加熱也無法發生良好的熱分解，除了欠缺生產性之外，也無法得到良好之電容特性。另一方面，介電質膜係形成在第 2 導電層之表面上，若加熱超過 390°C ，則在介電質膜與第 2 導電層之界面上，第 2 導電層之表面氧化會看起來很顯著。然而，在進行大量生產上更考慮到製程之差異與品質安全性，以其以下之溫度之 370°C 為上限較佳。然後，加熱時間係根據所採用之分解溫度與溶膠－凝膠溶液之性狀來決定，但以採用上述之加熱溫度範圍為前提，在未滿 5 分鐘之加熱無法進行充分之熱分解。又，若加熱時間超過 30 分鐘，則即使在上述溫度範圍，仍會進行第 2 導電層表面之酸化。

反覆重複上述(b)之製程，調整其成為所希望之膜厚來進行。關於反覆進行時之乾燥及熱分解條件，可使用同於上述之條件。

(c)然後，最終進行以 $550^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ 分} \sim 40 \text{ 分}$ 之在非活性氣體置換之燒成處理來作為介電質層之燒成製程。

經過此燒成製程，而成為最終的介電質層。在此燒成製程中，為防止金屬材之第 2 導電層之氧化劣化，在置換非活性氣體氣氛中加熱。此時之加熱溫度，採用 $550^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ 分} \sim 40 \text{ 分}$ 之條件。在未滿此溫度條件之加熱，燒成是困難的，而無法得到與第 2 導電層之密著性優良，氧化物組織適度的肥大化之良好的介電質膜。然後，若進行超過此溫度條件之過剩的加熱，則介電質膜之劣化及第 2 導電層之物理的強度之劣化進行，除了無法得到機械強度優良之電容層形成材料之外，也無法求得電容特性之高電氣容量及長壽命化。

(d)將所得到之介電質層上形成第 1 導電層來作為電容層形成材料之第 1 導電層形成製程。在此製程中，作為在所得到之介電質層上形成第 1 導電層之方法，可採用：使用金屬箔貼合之方法；以電鍍法來形成導電層之方法；濺鍍等方法。

(使用與本發明有關之電容層形成材料之印刷電路板)

與本發明有關之電容層形成材料，可適當地用於多層印刷電路板內藏電容層形成材料。在該電容層形成材料之兩面之第 1 導電層與第 2 導電層與電容回路形狀係以蝕刻法來形成，作為多層印刷電路板之構成材料來使用。又，藉由在第 2 導電層使用上述之鎳或鎳合金，形成與介電質層之密著性優良之下部電極變的可能，由於該下部電極為耐熱性優良之素材，所以即使經過複數次之在 $300^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 之範圍之熱間沖壓加工，也不會發生氧化劣化，也不太

會發生物性變化。關於此使用與本發明有關之電容層形成材料之具有內含電容回路之印刷電路板之製造方法，並沒有特別限定，可採用各種方法。

【實施例 1】

<第 2 導電層用箔之製造>

在此，使用以壓延法製造之 $50\mu\text{m}$ 厚之鎳箔。又，以壓延法製造之鎳箔的厚度係以量規厚度來表示。

<電容層形成材料之製造>

上述之鎳箔，係用於電容層形成材料之下部電極之形成所使用之第 2 導電層之形成，在該鎳箔之表面上使用溶膠－凝膠法來形成介電質層。以溶膠－凝膠法形成介電質層前之鎳箔，進行 $250^{\circ}\text{C}\times 15$ 分之加工，照射紫外線 1 分鐘來作為前處理。

(a)在此溶液調製製程中，使用溶膠－凝膠法來調至溶膠－凝膠溶液。在此，係使用股份公司高純度化學研究所製之 ST-06（氧化鋇 3wt%~4wt%、氧化鈦(IV) 2wt%~3wt%、醋酸異戊基 65wt%~70wt%、1-丁醇 6wt%~10wt%、有機物系安定化劑 13wt%~15wt%、其他黏度調整劑），與同公司之 Mn-03（氧化錳(III) 2.8wt%~3.2wt%、松節油 44wt%~46wt%、乙酸丁酯 22wt%~24%、乙酸乙酯 7wt%~8wt%、有機物系安定化劑 10wt%~11wt%、其他黏度調整劑），為得到所希望之組合之 SrTiO_3 氧化物介電質膜來調製。又，在不包含錳之情況不使用 Mn-03。

(b)將上述之溶膠－凝膠溶液，使用旋轉塗布機，塗布於前述鎳箔之表面，以 $150^{\circ}\text{C} \times 2$ 分之氧含有氣氛(大氣氣氛)，在 $330^{\circ}\text{C} \times 15$ 分之大氣氣氛進行熱分解，更將此塗布製程反覆進行 6 次來進行膜厚調整。

(c)然後，最終進行在 $650^{\circ}\text{C} \times 15$ 分之非活性氣體置換(氮置換氣分)之燒成處理，來形成各種組合之介電質層。在此實施例中，錳含有量為 $0\text{mol}\% \sim 3.00\text{mol}\%$ 之範圍內，將複數之介電質層形成於第 2 導電層之表面。

(d)在如以上所形成之介電質層上，藉由濺鍍法來形成 $2\mu\text{m}$ 厚之銅層作為第 1 導電層，作為在介電質層之兩面上具有第 1 導電層與第 2 導電層之 8 種的電容層形成材料。在此階段，負荷既定之電壓，進行層間耐電壓測定，但在第 1 導電層與第 2 導電層之間沒有發現短路現象。又，在這些電容層形成材料之介電質層中所包含之氧化物組織之粗大化結晶的結晶粒徑係在 $55\text{nm} \sim 300\text{nm}$ 之範圍。又，第 3 圖係表示與本發明有關之電容層形成材料 1 之剖面之代表的穿透式電子顯微鏡像。在此圖中，介電質層 4 係位於上部電極 2 與下部電極 3 之間，介電質層 4 之氧化組織中，混在著粗大結晶化部位 5 與微細結晶化部位 6，可把握粗大結晶化部位 5 之結晶粒徑。

然後，上部電極之電極面積為 1mm^2 之情況時之初期的平均容量顯示為 $600\text{nF}/\text{cm}^2 \sim 1600\text{nF}/\text{cm}^2$ 之非常高的電氣容量。又，絕緣破壞電壓相對於以往之溶膠－凝膠法所得到之介電質膜的情況為 $3\text{V} \sim 4\text{V}$ ，已知可得到 6V 以上之良好的

絕緣破壞特性。這 8 種的資料示於表 1。

【比較例】

在此所述之比較例，除了藉由實施例 1 之溶膠－凝膠法來形成介電質層時之錳含有量為 5mol%以外，其餘採用同樣的方法。因此，由於會變成重複說明，所以省略關於製程之說明，僅說明關於性能評價結果。

所得到之電容層形成材料之介電質層中所包含的氧化物組織之結晶粒徑，幾乎認不出來有明瞭的粗大結晶。在圖 4 中，顯示以此比較例所製造之電容層形成材料 1 之剖面之代表的穿透式電子顯微鏡之照片。在此圖中，介電質層 4 位於上部電極 2 與下部電極 3 之間，在介電質層 4 之氧化物組織中，沒有發現粗大結晶化部位 5，僅存在微細結晶化部位 6。

然後，上部電極之電極面積為 1mm^2 之情況時之初期的平均容量顯示為 $450\text{nF}/\text{cm}^2$ 之較實施例低之電氣容量。又，絕緣破壞電壓為 4V，可知為以往程度之絕緣破壞特性。此資料與實施例 1 共同示於表 1。

表 1

試料號碼	作為介電質層之氧化物介電質膜種別	錳含有量 mol%	絕緣破壞電壓 V	平均容量 密度 nF/cm^2	粗大粒之粒徑	
					粒徑範圍	平均結晶粒徑
實 施 例	1	0	6.0	1189	120~250	175
	2	0.01	6.5	1228	140~275	186
	3	0.25	7.0	1235	150~275	191
	4	0.75	8.7	1574	190~300	287
	5	1.00	10.5	924	105~175	145
	6	1.25	9.5	844	80~140	128

	7		2.00	7.0	657	75~125	107
	8		3.00	6.0	618	55~115	83
比較例			5.00	4.0	450	無粗大粒	

【產業上的可利用性】

與本發明有關之電容層形成材料，係將位於第 1 導電層與第 2 導電層之間之介電質，藉由採用包含以溶膠－凝膠法所形成之粗大化之氧化物結晶粒之氧化物介電質膜，可使使用此電容層形成材料所製造之電容回路之漏電流小，高容量，且作為電容回路之長壽命化。更且，藉由使此含有 0.01mol%~3.00mol%之錳，可以更減少漏電流，而使作為電容回路之長壽命化為可能。因此，使用此電容層形成材料所得之印刷電路板等，有助於電子及電氣製品之省電力化。又，藉由採用與本發明有關之電容層形成材料之製造方法，使用不需要過大之設備投資的溶膠－凝膠法之該電容層形成材料之效率良好之製造為可能。因此，對市場供給廉價且高品質之電子及電氣製品成為可能。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係與本發明有關之電容層形成材料之以溶膠－凝膠法所形成的介電質層之結晶構造的模式剖面圖。

第 2 圖係以先前例之電容層形成材料之以溶膠－凝膠法所形成的介電質層之結晶構造的模式剖面圖。

第 3 圖係將電容層形成材料之剖面，以集中光束的離子光束加工，以穿透式電子顯微鏡以 1000000 倍觀察時之

觀察相片。

第 4 圖係將先前例之電容層形成材料之剖面，以集中光束的離子光束加工，以穿透式電子顯微鏡以 1000000 倍觀察時之觀察相片。

【主要元件符號說明】

2~上部電極； 3~下部電極；

4~介電質層； 5~粗大化結晶部位；

6~微粒化結晶部位。

五、中文發明摘要：

一種使用溶膠－凝膠法之製造成本優點良好之介電質膜，以提供以往沒有之包括高電容量且可製造長壽命之電容回路之電容層形成材料為目的。為達成此目的，在用於上部電極形成之第 1 導電層 2 與用於下部電極形成之第 2 導電層 3 之間包括介電質層 4 之電容層形成材料 1 中，該介電質層 4，係以溶膠－凝膠法所形成之氧化物介電質膜，為在該介電質層之厚度方向及平面方向成長之粗大化結晶組織，且包含粒徑（長徑）為 50nm~300nm 之氧化物結晶組織為特徵之電容層形成材料。然後，提供效率良好得到此電容形成材料之製造方法。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

2~上部電極； 3~下部電極；

4~介電質層； 5~粗大化結晶部位；

6~微粒化結晶部位。

八、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**公告本**

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95101708

※ 申請日期：95.1.17

※IPC 分類：H01G4/12, H01G4/33

H05k 1/16

一、發明名稱：(中文/英文)

電容層形成材料與該電容層形成材料之製造方法、以及使用該電容層形成材料所獲致的具有內含電容層之印刷電路板

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文) 三井金屬鑛業股份有限公司/

MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

植原紘

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都品川區大崎 1 丁目 11 番 1 號

國 籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 阿部直彦

2. 杉岡晶子

3. 菅野明弘

國 籍：(中文/英文)

1.~3. 日本/JAPAN

的差異，也可形成品質安定的電容回路。又，若硬是要指出最適當的範圍，則磷含有量在 0.25wt%~1wt%時可確保與介電質層之最良好的密著性，同時也可確保良好之介電率。又，在本發明中磷含有量，係 $[P \text{ 成分重量}]/[Ni \text{ 成分重量}] \times 100(\text{wt}\%)$ 來換算的值。

本發明所說之鎳箔及鎳合金箔，係包含以壓延法及電解法等各種方法所得之物。然後，在金屬箔的最表層上，也記述著包含如包括這些鎳或是鎳合金層之複合箔之物之概念。例如，作為構成第 2 導電層之材料，可使用在銅箔表面上具有鎳層或是鎳合金層之複合材料。

只要包括如此物性之物，在以氟樹脂基板、液晶高分子等為基板材料之印刷電路板，即使經過 $300^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 之高溫加工製程，也幾乎沒有強度的劣化，結果為，幾乎沒有使用此金屬箔作為第 2 導電層之電容層形成材料之品質劣化。又，在本發明中所說鎳箔及鎳合金箔之結晶組織，使結晶粒儘可能的細，而使強度提高者為佳。更具體的說，平均結晶粒徑微細化至 $0.5 \mu\text{m}$ 以下之程度，包括機械強度之高物性為佳。

然後，鎳層或鎳合金層之厚度以 $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 為佳。上述厚度若未滿 $10 \mu\text{m}$ ，則顯著缺乏作為金屬箔來看之操作性，對其表面形成介電質層是非常困難的。

以上所述之用於第 2 導電層之構成之鎳箔或鎳合金箔，可使用電解法或壓延法來製造之物。關於這些方法，並沒有特別限定。特別是，壓延法係將晶錠之成分以冶金

用具有以下(a)~(d)之製程之電容層形成材料之製造方法來製造為佳。

(a)為調製製造所希望的氧化物介電質膜用之溶膠－凝膠溶液之溶液調製製程。關於此製程，並沒有特別限制，可以使用市售之調製劑，也可自行配合。結果只要得到所希望之 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)膜， BiZrO_3 膜之任一即可。

(b)將前述溶膠－凝膠溶液塗布於作為第2導電層之金屬箔表面上，反覆進行：在氧含有氣氛中以 $120^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C} \times 1 \text{分} \sim 10 \text{分}$ 之條件來乾燥，在氧含有氣氛中以 $290^\circ\text{C} \sim 390^\circ\text{C} \times 5 \text{分} \sim 30 \text{分}$ 之條件來熱分解之製程，來進行膜厚調整之塗布製程。此製程係相異於以往之溶膠－凝膠法，具有製造方法上的特徵。在此，關於將溶膠－凝膠溶液塗布於作為第2導電層之金屬箔表面時之塗布手段，並沒有特別限定。然而，若考慮膜厚之均一性及溶膠－凝膠溶液的特質等，以使用旋轉塗布機為佳。

然後，若溶膠－凝膠溶液之塗布完了後，在氧含有氣氛中，以 $120^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C} \times 1 \text{分} \sim 10 \text{分}$ 之條件來乾燥，在氧含有氣氛中以 $290^\circ\text{C} \sim 390^\circ\text{C} \times 5 \text{分} \sim 30 \text{分}$ 之條件來進行熱分解。此時之乾燥條件，係以 $120^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C} \times 1 \text{分} \sim 10 \text{分}$ 之條件來進行，若超過此範圍，由於乾燥不充分，之後的熱分解後的介電質膜表面上產生粗荒，或是若乾燥過剩，則之後的熱分解反應變的不均一，所得到之介電質膜之情況容易產生品質差異。在進行此乾燥及熱分解時，係在氧含有

十、申請專利範圍：

97年(0月/5日修(更)正替換頁

1. 一種印刷電路板用的電容層形成材料，用於上部電極形成之第 1 導電層與用於下部電極形成之第 2 導電層之間具有介電質層的電容層形成材料，

其特徵在於：

該介電質層係以溶膠－凝膠法所形成之氧化物介電質膜，具備 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 之組成，含有 0.01mol%~3.00mol% 的錳，厚度為 20nm~1 μm ；

在該介電質層之厚度方向及平面方向成長之粗大化氧化物結晶組織，粒徑(長徑)為 50nm~300nm。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電容層形成材料，其中，前述第 2 導電層，為厚度 10 μm ~100 μm 之鎳層或鎳合金層。

3. 如申請專利範圍第 2 項之電容層形成材料，其中，前述鎳合金層，為鎳－磷合金。

4. 一種電容層形成材料之製造方法，係申請專利範圍第 1 項之電容層形成材料之製造方法，

其特徵在於：

包括以下(a)~(d)之製程：

(a) 為調製製造具備 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 之組成、更含有 0.01mol%~3.00mol% 的錳之氧化物介電質膜用之溶膠－凝膠溶液之溶液調製製程；

(b) 將前述溶膠－凝膠溶液塗布於作為第 2 導電層之金屬箔表面上，反覆進行；在氧含有氣氛中以

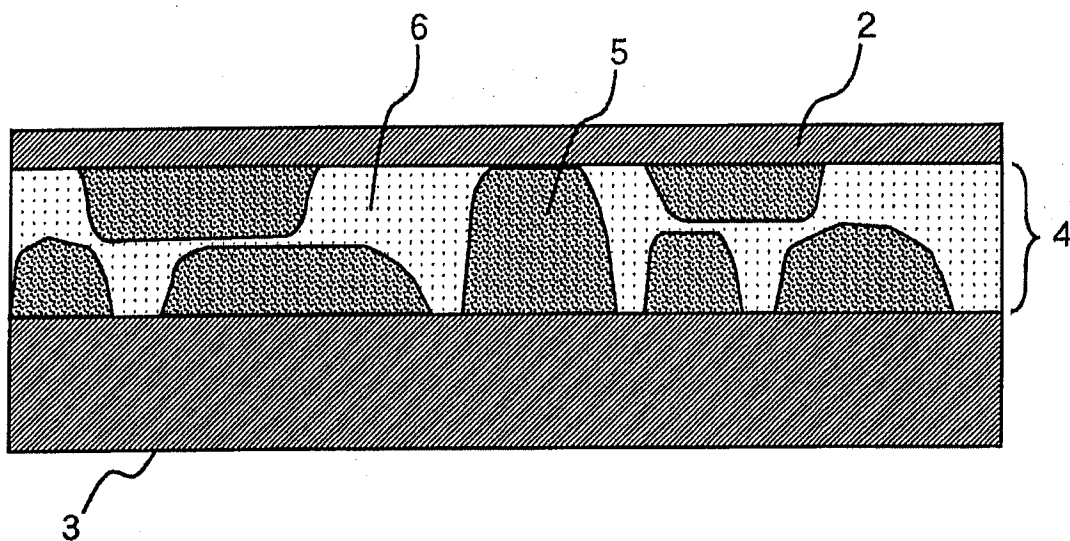
120°C ~ 250°C × 1 分 ~ 10 分之條件來乾燥，在氧含有氣氛中以 290°C ~ 390°C × 5 分 ~ 30 分之條件來熱分解之製程，來進行膜厚調整之塗布製程；

(c) 然後，最終進行以 550°C ~ 800°C × 10 分 ~ 40 分之在非活性氣體置換之燒成處理，燒成包含結晶內粒徑 50nm ~ 300nm 的粗大氧化物結晶組織、厚度 20nm ~ 1 μm 之介電質層之燒成製程；以及

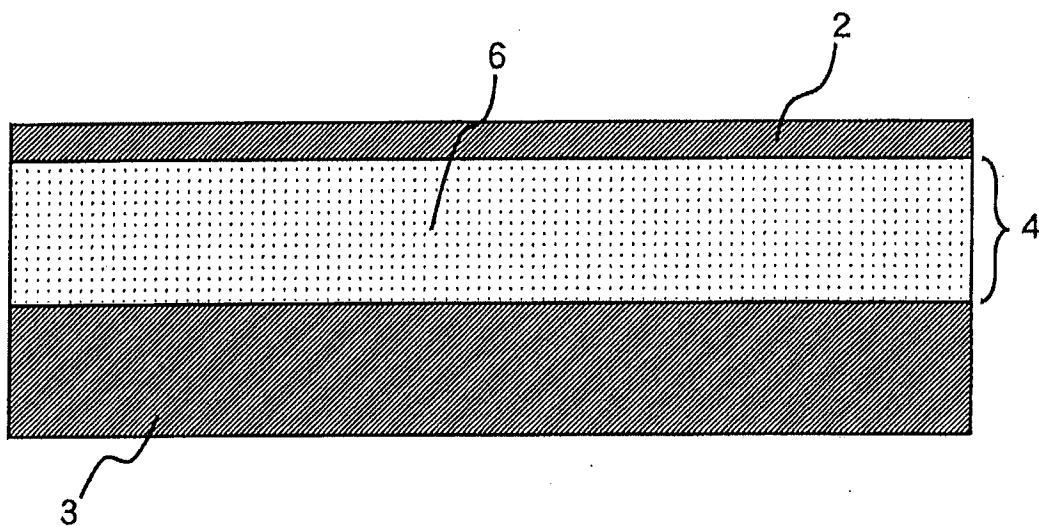
(d) 將所得到之介電質層上形成第 1 導電層來作為電容層形成材料之第 1 導電層形成製程。

5. 一種印刷電路板，其特徵在於：包括使用申請專利範圍第 1 項之電容層形成材料所獲致的內含電容層。

97年10月15日修(更)正替換頁



第1圖



第2圖