

五、發明說明()

本發明係關於包括一電絕緣基底之積層結構，該積層結構載有一具有最高為 $1000\ \Omega$ / 平方薄片電阻之聚合物之導電聚合物層，一以電解沈澱至導電聚合物層上之金屬層。本發明亦相關於製造此一結構之方法。

此等結構是用作印刷電路板，其中該金屬層（大多數為銅）是根據所期望之導電軌跡圖型設置。使用之基底材料例如是由例如合成樹脂、諸如玻纖 / 環氧樹脂之複合材料、紙 / 酚性樹脂或陶瓷作成。雖然該基底材料可交替地以例如家用設備或刮鬚刀之合成樹脂殼體之扁平或彎曲形式形成，但其通常為扁平及板狀。

印刷電路板可經由一粘合層設置一具銅箔之基底製成。銅箔具一光阻層且連續於定型輻射下曝光及顯影，此後，不需要之銅即在化學蝕刻浸浴中移除。就關環保之理由而言，此方法有待改進。根據另一種方法，該非導電性基底是在一無電程序中提供銅層。為達此一目的起見，基底首先以諸如鈹之貴重金屬激活，而後浸漬於非電金屬化浴中。此一浸浴特別包含銅鹽、諸如EDTA(乙二胺四乙酸)之複合劑以及諸如甲醛之還原劑之水溶液。在無電程序中提供之銅層通常藉電解沈積施加之銅層加強。在此程序中，一外部電流源用以自一含水銅鹽溶液來電解沈積銅至形成陰極之銅層上。

然而，非電金屬化法具有活化為非選擇性之缺點，因此沈積均勻之銅層後必須以光刻法及藉極費力之化學蝕刻法提供圖型。另一缺點乃是必須極昂貴之貴重金屬（諸如鈹）來激活基底表面，且用以敷金屬之浸浴易不穩定。此外

五、發明說明()

，該金屬化浴含有諸如上述複合與還原劑之毒性成分。

起首章節中所述及類型之積層結構是自 S. Gottesgeld 等人在電化學雜誌第 139 卷第 1 期 L14(1992) 發表之論文中獲知。該已知之結構是藉提供導電聚吡咯層而製造。為達此目的起見，基底浸漬在吡咯及鐵鹽之水溶液中。在至少 0.5 小時之浸漬於此溶液之時間後，具 60 S/cm 之比電導率之導電聚吡咯層乃在基底上形成。該片電阻為數百 Ω / 平方。雖則一般而言聚合物是不良導體，但已知含有多共軛鏈之聚合物具導電性。該電導率乃稱之為固有導電率。此類聚合物之實例有：聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩及聚吡咯。此等聚合物之導電率通常低，但其可藉例如以(電)化學氧化(稱之為摻雜)聚合物而增加，形成 p-型導體。用以獲得 p-型導通之適當摻雜劑有例如 I_2 、 AsF_5 、 SbF_3 、 HBf_4 、高氯酸鹽、磺酸鹽、 SO_3 及 $FeCl_3$ 。此種摻進導致聚合物鏈上正電荷載子之形成，該電荷是由負性電荷之平衡離子所補償。如此獲得之摻雜聚吡咯之片電阻低至足以在電解沈積程序中以一層銅層形成。

該已知方法之一種缺點乃是該銅層是以非選擇性設置，故其仍必需在稍後階段結構此均勻銅層以便獲得所需圖型。根據該文獻，銅層可藉自基底移除不需要之聚吡咯而構成。該文並未指出如何完成此舉；無論如何，移除不需要之導電性聚吡咯需要附加之處理步驟。

本發明之一目的特別在於提供一種積層結構，該結構之聚合物層包括導電及實質上非導電之聚合物圖型以及一層藉電解沈積施加至導電聚合物圖型上之金屬層。本發明之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

另一目的乃是提供一不具上述缺點之製造此一積層結構之簡單方法，特別在該方法中無需非電金屬化浴，且其中該金屬化法是根據所需圖型選擇性地實施。

根據本發明，如在起首章節中說明之積層結構，其特徵為實質上非導電聚合物區之圖型之片電阻至少較聚合物層中形成之導電聚合物之片電阻高 10° 倍，而該圖型並不具金屬層。本發明係基於此一洞察，即為藉電解沈積在一導電聚合物層上生長金屬層，其需最大之片電阻使金屬層之厚度差別最小，而此外，為獲得所需圖型明晰度起見，金屬層在聚合物層之部分上所不期望部分之片電阻必須至少較導電部分之片電阻高 10° 倍。此意謂如果聚合物層之導電部分與實質上非導電部分之層面厚度相等，則其分別之片電阻之比率至少為 10° 。特別在狹窄軌跡之製造而言，聚合物圖型之低片電阻對來自金屬鹽溶液之均勻層中之電解沈積金屬至為重要。在電解作用期間，導電聚合物圖型電阻降太高，則較小之金屬沈澱於隨後將由外部電流源之電連接點移除之區域。如果金屬軌跡彼此以較小距離（例如，0.5 mm 毫米）定位，則圖型明晰度重要。位於聚合物層之令人滿意之導電區間之高片電阻區域可減少金屬電解沈積於該等區域，因而排除在其後應用中金屬軌跡間之所不期望之短路。

根據本發明用途對積層結構之基底而言，其可由合成樹脂、玻璃、石英、陶瓷及諸如玻纖 / 環氧樹脂 (FR-4)、紙 / 酚性樹脂 (FR-2) 以及紙 / 環氧樹脂 (FR-3) 合成材料製成。基底可以是分開部分之形式，或其可與殼體部分成一整

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

體，殼體部分可以是也可以不是彎曲之電器裝置。

根據本發明積層結構之一適當具體實例，其特徵在於聚合物層主要含有聚-3,4-伸乙基二氧噻吩(PEDOT)。根據下文將詳加說明之一種方法，PEDOT可以由導電及實質上非導電兩狀態製造。在一典型實例中，導電PEDOT具 300S/cm 之比電導率及 $0.07\mu\text{m}$ (微米)厚層面下具 $470\Omega/\text{平方之片}$ 電阻。實質上非導電PEDOT具 $1.4 \cdot 10^9\Omega/\text{平方之片}$ 電阻以及 10^{-4}S/cm 之電導率。除高電導性外，當曝光於紫外線($\lambda(\text{波長}) > 300\text{毫微米}$)時，導電PEDOT層具有極大之穩定性。PEDOT之溫度穩定性較其它已知之導電聚合物好了許多倍。PEDOT之伸乙基可經 $-C_1-C_{12}$ 烷基或烷氧基取代。此等取代基改良了EDOT單體之可溶性。

根據本發明積層結構之另一適當具體實例，其特徵在於聚合物層主要含有聚苯胺(PANI)。根據將於下文中作更詳細說明之一種方法，PANI可由導電及非導電兩狀態製造。在一典型實例中，導電PANI具 48S/cm 之電導率及在 $2.1\mu\text{m}$ 厚層面下具 $100\Omega/\text{平方之片}$ 電阻。在相同之層面厚度下，實質上非導電PANI具 $10^9\Omega/\text{平方之片}$ 電阻。

銅常用作軌跡圖型之金屬層，因銅具有另人滿意之電導性、可焊性，同時有許多電鍍銅浸浴可用。此外，其它之金屬可藉電鍍提供，例如銀、鎳、鉻、錫、鉛以及該等金屬之合金。

本發明亦提供一種製造上述積層結構之簡單方法，該方法之特徵為在基質上提供含有3,4-伸乙基二氧噻吩單體、氧化劑、鹽基及溶劑之溶液層，隨後令該層曝光於圖型輻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

射，然後加熱，藉此在未曝光區域形成導電聚合物，而在已曝光區域形成非導電聚合物，最後由金屬鹽溶液將金屬層電解沈積至導電聚合物上。

含有單體或未摻雜之寡聚物或聚合物及典型上用作摻雜劑(諸如Fe(III)-鹽)之氧化劑的溶液一般並不穩定。在混合該等組份期間，瞬時地摻雜聚合物在該溶液形成，故不可能在基底上形成導電聚合物圖型。但令人驚異地，經發現聚合作用反應及/或摻雜反應之反應率是藉加入少量之鹽甚至該溶液而減少。視鹽基之濃度而定，反應可在室溫下完全抑制。如果使用有效之鹽基濃度，則含有單體、寡聚物或聚合物及適當氧化劑之溶液可於室溫下保持穩定約12小時，不致發生聚合作用。此等穩定溶液可用以轉塗薄層至基底上。在該層經加熱後，可形成導電聚合物。如果在單體或寡聚物之轉塗層加熱之前，該層即先曝光於例如紫外線下，則令人驚異地，在加熱後形成非導電聚合物。如果該轉塗層為部份曝光，則導電聚合物是在未曝光區域形成，而實質上非導電聚合物(亦即片電阻至少 10^6 倍高)乃在加熱後在已曝光區域形成。根據此方法，例如經由一掩蔽之圖型曝光乃產生在未曝光區域中之導電聚合物圖型以及在已曝光區域中之絕緣聚合物之區域。

含有3,4-伸乙基二氧噻吩(EDOT)單體、適當量之鹽基及作為氧化劑之Fe(III)-鹽之溶液在室溫中穩定。該溶液層可藉轉塗、噴塗或浸漬施加於基底。該層以深度紫外線($\lambda < 300 \text{ nm}$)曝光至圖型輻射。其後，該層加熱至約 110°C ，藉此引發聚合作用反應。具有一低片電阻之導電聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

物乃在未曝光區域形成，而實質上非導電聚合物則在已曝光於深度紫外線之區域中形成。其後，該層例如藉水、甲醇或1-丁醇萃洗。由於該萃洗，例如Fe(II)-鹽形成還原之氧化劑乃自該層移除。

所獲得之片電阻以及曝光和未曝光間片電阻差至少 10^6 倍已足以達成電解沈積所形成金屬層之選擇性加強之目的。

EDOT之伸乙基可經 C_1-C_{12} 烷基或烷氧基取代以便改良可溶性。此外，經或未經取代之諸如EDOT- C_6H_{13} 四聚物之EDOT寡聚物可用於根據本發明之方法中。

可適當用於根據本發明之此方法中之氧化劑乃是諸如三(甲苯磺酸鹽)Fe(III)之可溶Fe(III)-鹽、諸如 $Cu(BF_4)_2$ 之Cu(II)-鹽、及Ce(IV)-鹽。一適當有機氧化劑之實例乃是2,3-二氮-5,6-二氧基-1,4-苯醌(DDQ)。氧化劑之選擇是受控於所使用之單體、寡聚物或聚合物之氧化還原電勢。為了在室溫下抑制聚合作用/摻雜反應起見，氧化劑及單體、寡聚物或聚合物之氧化還原電勢必須不能相差太多。

供此方法之用之適當可溶鹽基有例如2,3-二氮雜茂，二環乙基胺及1,8-重氮-雙環[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)。

根據本發明之另一適當方法，其特徵為在基質上提供含有導電聚苯胺、光化學基團生成元及溶劑之溶液層，隨後令該層於輻射下曝光，藉此在已曝光區域形成實質上非導電聚合物，而後加熱，在加熱後，該金屬層即用一金屬鹽溶液電解沈積至導電聚苯胺上。經發現如果特殊基團是在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

該聚苯胺產生，則導電聚苯胺乃變成實質上非導電性。該基團可以光化學獲得。諸如1-苯醌-1-環己醇之脂族二苯甲酮為極有效之光化學基團生成元。已曝光與未曝光區域片電阻間之比率大於 10^7 ，故未曝光區域之選擇性之金屬化因而可能。曝光是藉以深度紫外線（波長 $<320\text{ nm}$ ）之輻射產生。在加熱步驟中，未反應之基團生成元是藉蒸發移除。

上述兩方法皆形成一負程序：聚合物層之已曝光區域變成非導電性。

一正程序可藉使用其含有單體、寡聚物、氧化劑、鹽基及光化學酸生成元之溶液而獲得。由於鹽基的關係，溶液在室溫下穩定。藉以選擇性曝光此一溶液層於紫外線下，光化學酸生成元乃產生其中和鹽基含量之質子。該中和作用引發聚合作用反應，此種反應在原處導致已曝光區域中覆有導電聚合物。諸如三苯基銻、六氟銻酸鹽以及聯苯碘鎔、六氟磷酸鹽之鎔鹽可用作電化學酸生成元。諸如苯胺之芳族化合物及諸如吡咯、呋喃及噻吩之雜環芳族化合物可用作單體。為增加可溶性及改善可處理性起見，該等單體可經例如烷基或烷氧基取代。此一化合物之實例乃是3-十二基噻吩。適當之單體有例如經四-十二基側鏈取代之三噻吩及 α, α' -偶聯之十一噻吩，在文獻中稱之為 $T_{12}d_4(2,5,8,11)$ ，亦即在2、5、8及11上具4-十二基側鏈(d_4)。上述化合物可用作氧化劑及鹽基。

根據本發明之方法能使金屬層以簡單之方法選擇性地沈積於基底上，其無需使用非電金屬化浴，亦無需以光劑蝕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

刻處理。

圖式之簡單說明

本發明將藉範例性具體實例及附圖而更詳加解釋，附圖中：

圖1是3,4-伸乙基二氧噻吩(EDOT)之結構式，以及

圖2是根據本發明積層結構之一部份之透視剖面圖。

積層結構1包含基底3及其上之聚合物層5。該聚合物層5包含區域7，其未於紫外輻射下曝光而成為導電性。於導電區域7上沈積銅圖型9。

範例性具體實例1

0.35 mmol(毫克分子)量之3,4-伸乙基二氧噻吩(EDOT，供應廠商Bayer AG，公式參閱圖1)與0.81 mmol溶液之三(甲苯磺酸鹽)Fe(III)及0.25 mmol之咪唑於1.5 g(克)之1-丁醇中混合。所獲得之溶液可在室溫保持約12小時之穩定。該溶液通經一 $0.5\ \mu\text{m}$ (微米)之過濾器。

圖2是根據本發明積層結構1之一部份之透視剖面圖。該圖示一聚甲基丙烯酸甲酯基底3，一上述之溶液層5是藉轉塗敷至其上。層5是在 50°C 乾燥3分鐘而獲得。層5是藉一水銀燈以紫外線($\lambda < 300\ \text{nm}$)經由一掩蔽而於圖型輻射下曝光，區域7則保留未曝光。其後，層5加熱至 110° 一分鐘。在冷卻後，形成之Fe(II)-鹽是藉1-丁醇自該層萃洗。在萃洗後，平均層面厚度為 $0.07\ \mu\text{m}$ 。層5之未曝光部分7包括具有一 $470\ \Omega/\text{平方}$ 之薄片電阻之導電聚-3,4-伸乙基二氧噻吩，電導率可自此化學成份計算為 $300\ \text{S/cm}$ 。該層之已曝光部分包括一具有 $1.4 \cdot 10^9\ \Omega/\text{平}$

五、發明說明()

方之片電阻之非導電聚合物。片電阻是藉四探針測量決定。

該導電及非導電聚合物二者皆透明於可見之光。原地摻雜之導電聚合物是由非導電聚合物之區域所環繞，故更進一步之平面化步驟乃是多餘。導電圖型在紫外線($\lambda > 300$ nm)中穩定，此外，具有較目前已知導電聚合物為高之熱穩定性。

導電圖型隨後在室溫下於含有0.5莫耳/公升 CuSO_4 及0.5莫耳/公升 H_2SO_4 之含水銅浴中鍍銅。電流密度為 0.1 A/cm^2 (安培/平方公分)。銅圖型9僅沈積在聚合物層5之導電(亦即未曝光)部分7。銅層至聚合物層之粘合通過黏帶試驗。

範例性具體實例2

將 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 之水溶液加入苯胺之氫氨酸溶液中以調製導電聚苯胺，沈澱出之聚苯胺經濾出並以水沖洗。此種合成法指述於Y.Cao等人在聚合物雜誌30期(Polymer, 30, 2305-2311, 1989)之論文中。製成2 g量之溶液，該溶液是由0.5 wt.% (重量百分比)之導電聚苯胺，於m-甲酚中。將0.15 g量之1-苯醌-1環己醇加入此溶液。將該溶液轉塗至玻璃基底上，所獲得之聚合物層在 90°C 乾燥一分鐘。聚合物層之厚度為 $2.1 \mu\text{m}$ 。其後，乾燥之聚合物層在氮氣壓下以深度紫外線下以圖型輻射曝光。聚合物層之未曝光部分具有 $100 \Omega/\text{平方之片電阻}$ (計算之電導率為 48 S/cm)，而已曝光部分則具有超過 $10^9 \Omega/\text{平方之數值}$ 。其後，自範例性具體實例1電鍍浸浴之銅乃沈積在聚合物層

五、發明說明 ()

之未曝光區域上。如此，乃產生具0.5 mm寬度之銅軌跡。

如果聚甲酚甲醛(Bakelite™)使用為基底材料，則可獲得相同之結果。

根據本發明之方法能使聚合物圖型以光化學在聚合物層產生，聚合物圖型導電部分之片電阻最大為1000Ω / 平方，此外，其較未曝光部分之片電阻低至少10⁶ 倍。根據本發明，導電聚合物圖型可藉電解沈積以選擇性提供金屬層，因而形成對應之金屬圖型。因此，根據本發明之方法極適合用於金屬圖型之添加製造，因而對非電金屬化法是一有利之更改選擇。

(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):

設於一導電聚合物層上之金屬層
之積層結構以及製造此結構之方法

提供一種包括一基底(3)及一聚合物層(5)之積層結構(1)之說明。該聚合物層是由具最高為 $1000\ \Omega$ (歐姆)/平方之片電阻之導電區域(7)組成。聚合物層之鄰接部件實質上是非導電性,且其具 10^6 倍高之片電阻。一層例如銅之電解沈積金屬層(9)設於導電區域(7)上。

本發明亦提出一種以光化學產生導電圖型(7)之簡單方法之說明,該導電圖型(7)可藉金屬層(9)之電積而在金屬鹽水溶液中強化。特別地,提出有關一層3,4-伸乙基二氧噻吩或聚苯胺之圖型化曝光之說明。該方法極適合用於在諸如印刷電路板之絕緣基底上製造金屬圖型。

英文發明摘要(發明之名稱):

"LAMINATED STRUCTURE OF A METAL LAYER ON
A CONDUCTIVE POLYMER LAYER AND METHOD
OF MANUFACTURING SUCH A STRUCTURE"

A description is given of a laminated structure (1) comprising a substrate (3) and a polymer layer (5). The polymer layer consists of conductive areas (7) having a sheet resistance of maximally $1000\ \Omega/\text{sqare}$. The adjacent parts of the polymer layer are substantially non-conductive and have a sheet resistance which is a factor of 10^6 higher. An electrodeposited metal layer (9), for example of copper, is present on the conductive areas (7).

A description is also given of a simple method of photochemically generating the conductive pattern (7) which can be reinforced in an aqueous metal-salt solution by electrodeposition of a metal layer (9). A description is given of, *inter alia*, the patterned exposure of a layer of 3,4-ethylene dioxythiophene or polyaniline. The method can very suitably be used for the manufacture of metal patterns on insulating substrates, such as printed circuit boards.

附註:本案已向 歐

國(地區) 申請專利·申請日期

1993.3.9
1993.9.7

案號 93200665.3
93202602.4

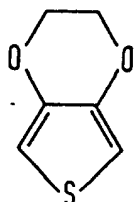
292989



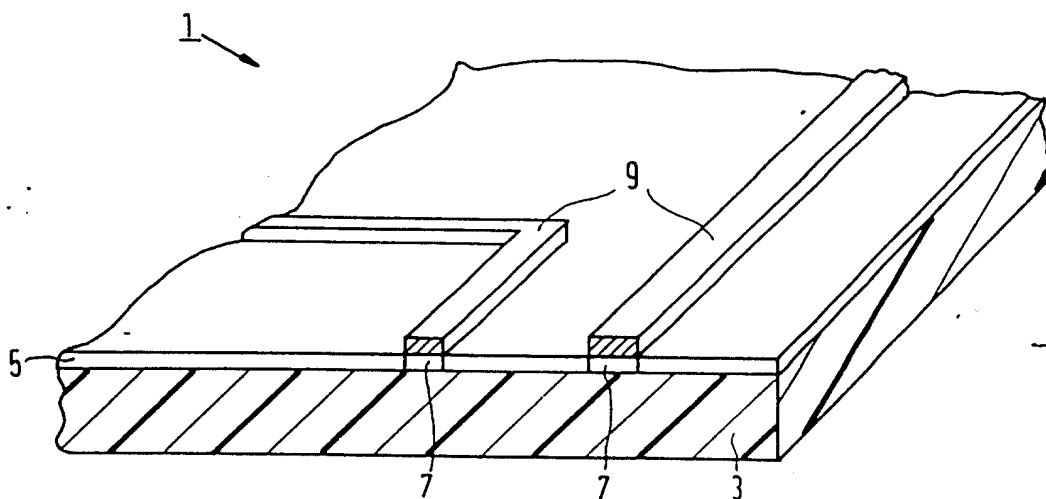
83101852

1/1

3567/HW



第 1 圖



第 2 圖

公 告 292989

84.6.16 修正 補充

申請日期	83.03.03		
案 號	83101852		
類 別	B32B	15/8	

A4
C4

修正本(84年6月)
292989

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	設於一導電聚合物層上之金屬層之 積層結構以及製造此結構之方法
	英 文	"LAMINATED STRUCTURE OF A METAL LAYER ON A CONDUCTIVE POLYMER LAYER AND METHOD OF MANUFACTURING SUCH A STRUCTURE"
二、發明 創作人	姓 名	1.達葛伯特·麥可·德·李伍 2.柯奈利斯·馬可斯·強拿斯·莫沙兒 3.摩瑞斯·瑪利·強拿斯·西蒙
	國 籍	均荷蘭
	住、居所	1.荷蘭恩特荷芬市格諾內梧茲路1號 2.荷蘭恩特荷芬市格諾內梧茲路1號 3.荷蘭恩特荷芬市格諾內梧茲路1號
三、申請人	姓 名 (名稱)	荷蘭商飛利浦電子股份有限公司
	國 籍	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭恩特荷芬市格諾內梧茲路1號
	代 表 人 姓 名	傑·伊·姆·葛拉瑪

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

六、申請專利範圍

84616

1. 一種包括電絕緣基底之積層結構，該積層結構載有一層具有最高為 1000Ω / 平方片電阻之聚合物之導電聚合物層以及一層以電解沈積至導電聚合物層上之金屬層；該結構之特徵為在聚合物層上形成實質上非導電聚合物區域之圖型，其片電阻至少為導電聚合物片電阻之 10^6 倍，且該圖型並非以金屬層提供。
2. 根據申請專利範圍第1項之積層結構，其中該聚合物層主要包含經或未經取代之聚-3,4-伸乙基二氧噻吩。
3. 根據申請專利範圍第1項之積層結構，其中該聚合物層主要包含聚苯胺。
4. 根據申請專利範圍第1項之積層結構，其中該金屬層主要包含銅。
5. 一種製造如申請專利範圍第1或2項之積層結構之方法，其特徵為在基底上提供含有3,4-伸乙基二氧噻吩單體、氧化劑、鹽基及溶劑之溶液層，接著將該層曝光於圖型輻射而後加熱至 110°C 一分鐘，藉此在未曝光區域形成導電聚合物，而在已曝光區域形成非導電聚合物，最後將該金屬層由金屬鹽溶液電解沈積至導電聚合物上。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中 Fe(III) -鹽用作氧化劑。
7. 一種製造如申請專利範圍第2或3項之積層結構之方法，其特徵為在基底上提供含有導電聚苯胺、光化學基團生成元及溶劑之溶液層，接著令該層於圖型輻射下曝光，藉此在已曝光區域形成實質上非導電聚合物，隨後予

(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

以加熱至90℃一分鐘，在加熱後，該金屬層由金屬鹽溶液電解沈積至導電聚苯胺上。

8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中脂族苯基酮用作光化學基團生成元。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線