



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201642425 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：105114962

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 13 日

(51)Int. Cl.：

*H01L23/52 (2006.01)**H05K3/10 (2006.01)*

(30)優先權：2015/05/13

歐洲專利局

15167572.5

(71)申請人：德國艾托特克公司(德國) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)

德國

(72)發明人：拜倫 大衛 湯瑪士 BARON, DAVID THOMAS (GB)；蘭普瑞赫特 史文

LAMPRECHT, SVEN (DE)；麥西 羅傑 MASSEY, ROGER (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 22 頁

(54)名稱

製造細線電路的方法

METHOD FOR MANUFACTURING OF FINE LINE CIRCUITRY

(57)摘要

本發明係關於一種製造細線電路之方法，其包括：提供介電基板；於該介電基板之至少一側上塗覆遮蔽層，其中該遮蔽層為具有藉由靜態不濡液滴法測定之至少 90° 之水作參比(against water)接觸角的疏水材料；於該介電基板之承載該遮蔽層之一側上形成開口；選擇性地於該等開口中藉由自第一電鍍浴組合物無電(自催化)電鍍來沈積導電金屬種晶層；及以至少一種選自由以下組成之群的填充材料填充該等開口：金屬、金屬合金及光學透明材料。

The invention relates to a process for manufacturing of fine line circuitry, comprises: providing a dielectric substrate; coating a masking layer onto at least one side of said dielectric substrate, wherein the masking layer is a hydrophobic material having a contact angle against water of at least 90° determined by the static sessile drop method; forming openings in said dielectric substrate on the side bearing the masking layer; depositing a conductive metal seed layer selectively in said openings by electroless (autocatalytic) plating from a first plating bath composition; and filling said openings with at least one filling material selected from the group consisting of metals, metal alloys and optically transparent materials.

指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- 1 . . . 介電基板
 - 2 . . . 遮蔽層
 - 3 . . . 開口
 - 4 . . . 導電種晶層
 - 5 . . . 填充材料

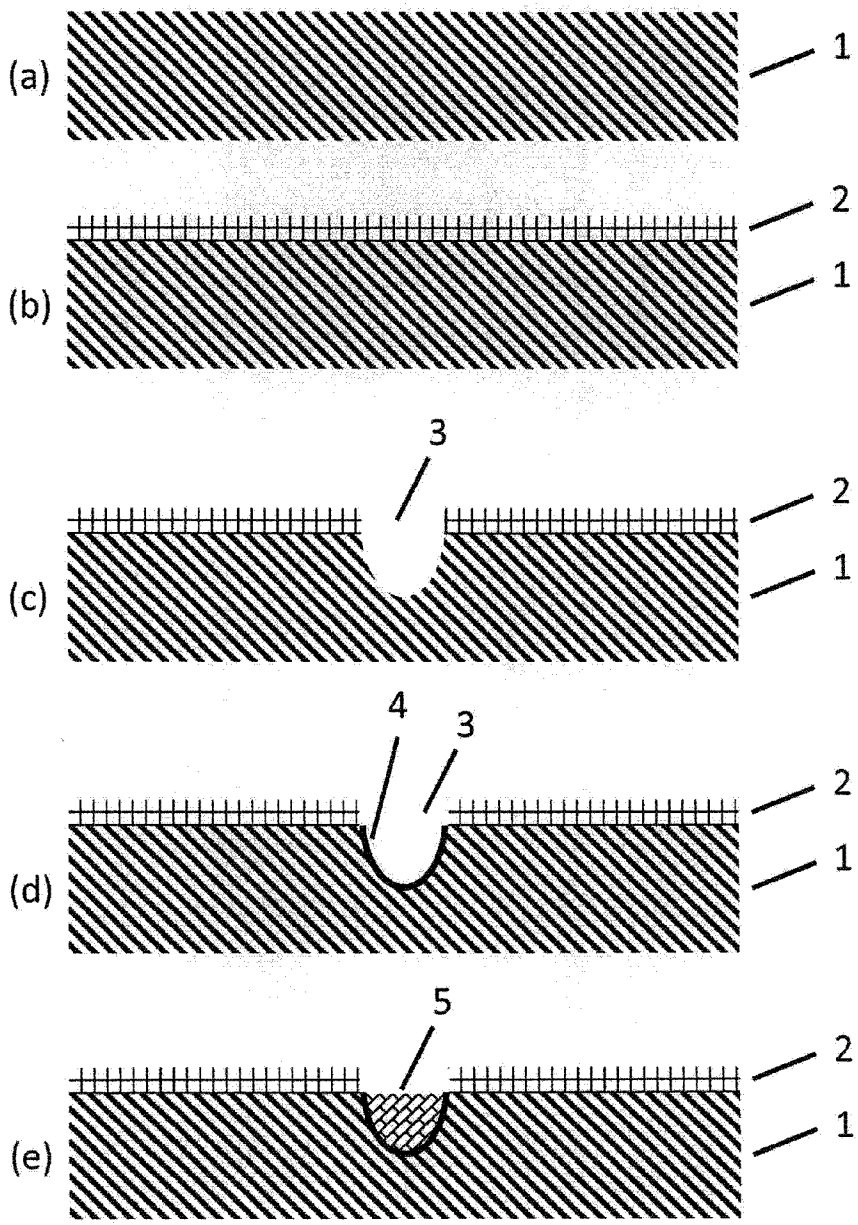


圖 1

發明摘要

※ 申請案號：105114962

※ 申請日：105.5.13

※ IPC 分類：H01L 23/52 (2006.01)

H05K 3/00 (2006.01)

【發明名稱】

製造細線電路的方法

METHOD FOR MANUFACTURING OF FINE LINE CIRCUITRY

【中文】

● 本發明係關於一種製造細線電路之方法，其包括：提供介電基板；於該介電基板之至少一側上塗覆遮蔽層，其中該遮蔽層為具有藉由靜態不濡液滴法測定之至少90°之水作參比(against water)接觸角的疏水材料；於該介電基板之承載該遮蔽層之一側上形成開口；選擇性地於該等開口中藉由自第一電鍍浴組合物無電(自催化)電鍍來沈積導電金屬種晶層；及以至少一種選自由以下組成之群的填充材料填充該等開口：金屬、金屬合金及光學透明材料。

【英文】

● The invention relates to a process for manufacturing of fine line circuitry, comprises: providing a dielectric substrate; coating a masking layer onto at least one side of said dielectric substrate, wherein the masking layer is a hydrophobic material having a contact angle against water of at least 90° determined by the static sessile drop method; forming openings in said dielectric substrate on the side bearing the masking layer; depositing a conductive metal seed layer selectively in said openings by electroless (autocatalytic) plating from a first plating bath composition; and filling said openings with at least one filling material selected from the group consisting of metals, metal alloys and optically transparent materials.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|---|-------|
| 1 | 介電基板 |
| 2 | 遮蔽層 |
| 3 | 開口 |
| 4 | 導電種晶層 |
| 5 | 填充材料 |

【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

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

製造細線電路的方法

METHOD FOR MANUFACTURING OF FINE LINE CIRCUITRY

【技術領域】

本發明係關於一種製造供印刷電路板、封裝基板(包括晶圓級封裝)、微晶片、光學裝置(諸如平板顯示光電及光子裝置)及相關電子組件用之細線電路的方法。

【先前技術】

若干種製造細線電路之方法係相關技術已知。術語細線電路係用於具有 $10\ \mu\text{m}$ ($10\ \mu\text{m}$ 線及空間一L/S)或更小之線寬及線間距的結構。目前難以在製造方法中，尤其在高產量及大體積製造中獲得有機介電質上之此種細線電路。

未來幾年，導線尺寸將從 $>10\ \mu\text{m}$ L/S減少至最初之 $5/5\ \mu\text{m}$ ，接著 $3/3\ \mu\text{m}$ 及然後 $1/1\ \mu\text{m}$ 。出於成本原因，矽處理方法，雖然有能力，但不太可能用於製備討論中之電子組件。因此，在工業中需要維持有機介電材料作為亦用於製造此種細線電路之合適基材。就有機介電材料而言，其成本水準為可接受的，但是當前技術不能夠製造範圍在 $5/5\ \mu\text{m}$ 或更少的L/S。出於此原因，需要促成在有機或其他低成本介電材料(例如，玻璃)上之細特徵的方法。

相關技術中已描述若干獲得細線電路之嘗試。

第一方法在本技術中係被稱為「半添加方法」(SPA)且例如揭示於US 6,278,185 B1中。於此，將銅電路提供於裸介電層之頂部。該SPA方法之一劣勢為銅電路與裸介電層之間的微弱黏附力。

另一種製造細線電路之方法包括以下步驟：a)藉由雷射消融在裸介電基板上形成凹入結構；b)在包括該凹入結構之整個介電基板上沈積電鍍基底；c)在包括該凹入結構之整個介電基板上電鍍銅及d)藉由例如化學機械拋光(CMP)將銅從該介電基板除了該凹入結構以外之所有區域移除。此種方法揭示於(例如)WO 2005/076681 A1中。步驟d)可成為問題，因為鍍銅之介電基板不總是具有所需平整度，不同於非常適合CMP的鍍銅矽晶圓。

於US 5,891,513 A中揭示一種製造細線電路的方法，其中在半導體晶圓上之開口由藉由無電(自催化)電鍍之銅填充。包括該開口之整個基板表面首先由貴金屬催化劑活化及隨後沈積銅。該銅沈積為非選擇性且銅係沈積於待填充之開口中且亦沈積於該基板之其他部分上。據此，在鍍銅後移除過量銅係必需的。

US 2009/0166320 A1提及一種方法，其包括：於基板之一表面上形成薄膜，該薄膜設計為防止無電電鍍催化劑之播晶種；雷射消融該基板之表面穿過該薄膜以形成溝；及用無電電鍍催化劑播晶種於該基板之表面。

US 2010/0126009 A1係關於一種能在基板上選擇性區域電鍍之方法，該方法包括：於該基板上形成第一導電層；以阻焊層覆蓋該第一導電層；使該基板圖案化以在其中形成特徵，該特徵延伸穿過該阻焊層及該第一導電層；形成緊鄰該第一電導層且與之電連接之第二電導層；於該第二電導層之上形成第三電導層；及移除該阻焊層及該第一電導層。

本發明之目標

因此，本發明之一目標為提供一種於非矽材料(特定言之有機樹脂材料)上製造細線電路的方法，該方法使用在印刷電路板及封裝基板工業中用於製造細線電路之現有以下結構。

【發明內容】

此目標係藉由製造細線電路之方法來解決，該方法依序包括以下步驟：

(i)提供介電基板(1)；

(ii)於該介電基板之至少一側上塗覆遮蔽層(2)，其中該遮蔽層為具有如由靜態不濡液滴法所測定之至少90°的水作參比接觸角的疏水材料；

(iii)於該介電基板中在承載該遮蔽層之至少一側上形成開口(3)；

(iv)於該等開口中，較佳藉由無電(自催化)電鍍由第一電鍍浴組合物選擇性沈積導電晶種層(4)；及

(v)用至少一種選自由金屬、金屬合金及光學透明材料組成之群的填充材料(5)填充該等開口，該光學透明材料較佳具有在1.3至1.55 μm 波長下測得之 $< 0.3 \text{ db/cm}$ 之光學損失。

較佳地，此目標係藉由一種製造細線電路之方法來解決，該方法包括以下步驟：

(vi)於步驟(v)後，自該介電基板移除該遮蔽層。

根據本發明用於製造細線電路之方法較佳進一步包括額外步驟(vi)，其中該遮蔽層從該基板移除，然後增加下一電路層或覆蓋層。

在根據本發明之第一特別佳的方法中，該至少一種填充材料(5)係選自由金屬及金屬合金組成之群。

在根據本發明之第二特別佳的方法中，該至少一種填充材料(5)係選自由光學透明材料組成之群。

在根據本發明之第三特別佳的方法中，該填充材料(5)係選自金屬及金屬合金且選自光學透明材料。這意味著一些該等開口係由金屬或合金填充且一些係由光學透明材料填充。在此種情況下，該等填充

材料為金屬(或金屬合金)及光學透明材料。

當應用於步驟(v)時之該填充材料(5)係選自金屬及金屬合金時，該材料較佳係藉由濕化學電鍍方法且甚至更佳藉由無電(自催化)電鍍沈積。

在本發明含義中之細線電路包含溝槽及通孔。

根據本發明之製造細線電路的方法提供在該電路與該介電基板之間的充足黏附力。此外，當應用金屬或金屬合金及光學透明材料兩者作為填充材料時，於同一介電基板上包括電及光學電路之混合電路之製造為可行的。

在當前技術中用於提供遮蔽層之主要材料係由有機樹脂材料製成，該樹脂材料導致乾燥或液態光阻層。

此等層通常具有10至50 μm 之最小厚度。為了生產例如 $L/S < 5 \mu\text{m}$ 的細線電路，此等可光成像材料之層厚度需要減小至5 μm 或以下。利用相同材料減少在此數量級之厚度將由於薄膜不連續性導致顯著產量損失。該問題已同時在製造該薄膜期間由材料供應商及亦在使用時由PCB或IC基板製造商觀察到。在任一種情況中的衝擊效應將使成本增加。

疏水材料(該材料具有由靜態不濡液滴法測定之至少 90° 之水作參比接觸角)通常由PCB或IC基板製造商原位沈積且較佳具有 $< 2.5 \mu\text{m}$ 之層厚度為最有效。相比於習知有機樹脂材料更薄的遮蔽層為可行的，這是因為根據本發明之具體應用方法及該遮蔽層之疏水特性。

目前用於此項技術之大多數水性可加工遮蔽層為在一特定範圍內pH敏感的，例如，在非常低(酸性)pH值下穩定但在高(鹼性)pH值下不穩定。這阻止其於基於鹼之電鍍順序中之使用。pH敏感性通常對利用疏水材料較少有問題，因為該材料固有地在寬廣pH範圍內且特定言之在pH標度之鹼性端更穩定。這歸因於奈米結構，該結構在其

應用期間形成且限制水溶液與其表面之接觸。根據本發明，此種疏水材料用作遮蔽層材料。

當前製造細線電路之方法依靠水基電鍍催化劑(例如，呈離子或膠態形式中任一者的鈦)於整個介電基板表面上之吸附。為確保在導體間不存在短路電勢，此催化劑之殘渣必須在電路形成步驟後使用剝離方法移除。相鄰導體間之空間越細，該(鈦)移除將越成問題。

在本發明中使用作為遮蔽層之疏水材料(具有由靜態不濡液滴法測定之至少 90° 之水作參比接觸角)防止水基電鍍催化劑在該介電基板之表面上該疏水材料在圖案化後仍殘留的所有表面區域上之吸附。因此，在導體之間的區域中不存在電鍍催化劑殘留，因此，不需要由成問題之剝離方法移除催化劑(例如鈦)。

當使用遮蔽層之標準材料時，薄膜不連續(缺陷)經常出現在較低層厚度處，例如，範圍在 $5\text{ }\mu\text{m}$ 及更少的厚度。因此，該介電基板之部分仍然未遮蔽且易於吸附此種電鍍催化劑，當根據本發明之方法在步驟(v)中沈積金屬或合金層於其上時，將會導致非所需之電路短路。

當使用導電聚合物、油墨、導電碳粒子及用於表面活化之其他材料時，相同問題出現，不得不在金屬化步驟之前部分移除該材料。

【圖式簡單說明】

圖1顯示根據本發明之一實施例之製造細線電路的方法。

圖2顯示親水及疏水液體之接觸角及藉由靜態不濡液滴法量測接觸角。

【實施方式】

根據本發明之詞語「電路」包含電氣及光學電路。電氣電路係基於包埋於介電材料(諸如環氧樹脂)中之導電材料(諸如銅)。光學電路係基於光學透明材料，較佳具有在 1.3 至 $1.55\text{ }\mu\text{m}$ 波長下量測之 $<0.3\text{ db/cm}$ 之光損失。混合電路在相同基板上包括上述提及之電氣及光學

電路。

關於「電路」之短語「細線」在本文定義為導線或具有10 μm 或以下，較佳5 μm 或以下及甚至更佳1 μm 或以下之線寬或特徵性幾何寬度的其他幾何特徵。通常，個別導線間之寬度為小於10 μm ，較佳小於5 μm 及更佳小於1 μm 。

根據本發明之方法，提供介電基板。該介電基板視情況於該介電基板之一側上包括金屬層(諸如銅層)。

該介電基板係選自由非導電玻璃材料及非導電有機材料組成之群。該材料亦可為矽晶圓。

合適之非導電玻璃材料為矽基玻璃，諸如矽石玻璃、矽酸鈉及/或鉀玻璃、硼矽酸鹽玻璃及鹼性鋁矽酸鹽玻璃。

合適之非導電有機材料係選自由以下組成之群：環氧樹脂、聚醯亞胺、雙馬來醯亞胺三嗪樹脂、氰酸酯樹脂、聚苯并環丁烯樹脂、液晶聚合物、PMDA、ODA、DAPI、BTDA、BPDA、BPEDA、BPADA、DDBT、ODPA、DSDA及HQDA、氟化聚醯亞胺、聚醯亞胺矽氧烷、預醯亞胺化之乙炔基封端的聚醯亞胺、聚異吡啶并喹啉二酮、聚硫醚醯亞胺、聚喹啉酮(polyquinixalone)、聚苯基喹啉、亞醯胺芳基醚苯基喹啉共聚物、聚四氟乙烯(PTFE)、聚苯并咪唑及聚苯并噁唑。

基於該非導電有機材料之介電基板視情況包括諸如玻璃粒子、玻璃纖維或由玻璃纖維製成之網狀物之增強材料。

接下來，將遮蔽層塗覆於該介電基板之至少一側上。假使該介電基板於該基板之一側上包括銅層，則將該遮蔽層塗覆於該介電基板之相對側上。

該遮蔽層為具有如由靜態不濡液滴法(其為此項技術中已知之分析方法)測定之至少90°，較佳至少120°及甚至更佳至少140°之水作參

比接觸角的疏水材料。

在本發明內文中，接觸角量測係用於藉由測定固體表面之可濕性用來表徵材料之疏水性。數量上，接觸角為由固體表面與在所有三相分界面(固、液、氣；見圖2)之表觀交叉點(三相接觸線)處的液滴界面切線形成之內部角。

在一較佳光滑(例如，粗糙度 $<0.1\ \mu\text{m}$)均質剛性且各向同性固體表面上之液體靜態平衡接觸角係由楊氏方程(1)定義：

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos\theta \quad (1)$$

其中 γ_{sv} 對應於固-氣界面自由能； γ_{sl} 對應於固-液界面自由能； γ_{lv} 對應於液-氣界面張力(表面張力)。

一般而言，三種不同的狀態可以區分。完全潤濕固體表面之液體提供 0° 之接觸角(完全潤濕)。在接觸角小於 90° 的情況下，該表面狀態稱為親水。而疏水材料表面提供大於 90° 之接觸角，見圖2。

固體表面應為平坦且大部分無劃痕。為避免不對稱液滴之形成，所有量測應在平面表面上進行。出於該原因，地下不得不用液位(水位)整平為水平狀態。

針對根據本發明之方法中接觸角之定義而言，水用作溶劑。選擇合適的液滴體積以避免重力。在本內文中，所應用至水滴的直徑必須不超過水的毛細管長度。水之典型劑量體積範圍在 $3\ \mu\text{L}$ 與 $10\ \mu\text{L}$ 之間。

液滴不應從高處下落而應輕輕觸及固體表面。為了避免液滴被拉下，樣品不應帶電。用合適之去電離工具可實現放電。在不能輕柔沈積液滴於固體表面上之情況下，亦可進行給劑量同時接觸該表面。當在液滴可能黏住針頭之情況下量測大接觸角時，經鐵氟龍塗覆之針尖可能有幫助。

用光學視訊攝影機時間依賴性地追蹤接觸角。將基線手動放置

於反射液位與液滴之間，擬合等高線並測定接觸角。若接觸角隨時間變化，量測值為根據合適數學模型之近似值且測定最初接觸角($t=0$ s)。推薦每個樣品至少進行5次重複量測。計算得平均值及標準偏差。在嚴重偏離接觸角之情況下，量測次數較佳應提升至10或15次。

合適之遮蔽層可係例如選自氟烷基化合物及具有至少一個氟殘基之有機官能性矽烷。

一種適合作為用於根據本發明方法之遮蔽層的疏水材料係揭示於US 7,485,343 B1中，該疏水材料可藉由以下製備：(i)製備包含金屬烷醇鹽、溶劑、鹼性催化劑、氟烷基化合物及水之前驅體溶膠；(ii)將該前驅體溶膠作為薄膜沈積於介電基板之一側上；(iii)加熱該薄膜及(iv)將該薄膜曝露於六甲基二矽氮烷(hexamethyldisilazene)蒸汽以形成該遮蔽層。

另一種適合作為用於根據本發明之方法之遮蔽層的疏水材料係揭示於US 2014/0296409 A1中。該材料包含丙烯酸黏合劑及具有8 nm至100 nm之尺寸的奈米粒子，及在其外表面上包含共價或非共價附接之烷基及/或氟烷基。合適之奈米粒子包括例如二氧化矽、發煙二氧化矽、二氧化鈦或氧化鋁。

適合作為用於根據本發明之方法之遮蔽層的其他疏水材料包括HydroFoe®及LotusShield®(可自Lotus Leaf Coatings獲得)、Hydrobead® T及P(可自Seashell Technology獲得)、Drywired™ FP-101X(可自Drywired獲得)及Ultra Ever Dry® SE(可自UltraTech International獲得)。

該遮蔽層可係例如藉由層壓，藉由印刷方法、浸塗、旋塗及噴塗或超音波噴霧及電漿沈積以乾膜的形式塗覆於介電基板上。

較佳地，該遮蔽層係藉由旋塗或噴塗塗覆於該介電基板上。

該遮蔽層之厚度較佳在0.01至10 μm ，更佳0.05至5 μm 及最佳0.1

至2.5 μm 之範圍。

由具有由靜態不濡液滴法測定之至少90°之水作參比接觸角的疏水材料製成之遮蔽層的一個優勢在於，該遮蔽層之厚度相比於具有小於90°之水作參比接觸角的典型習知光阻材料/遮蔽層之厚度減少。因此，根據本發明之方法中之遮蔽層之厚度較佳為0.01至10 μm ，更佳為0.05至5 μm 及最佳為0.1至2.5 μm 。相反，通常用於例如印刷電路板製造之習知遮蔽層經常需要大於15 μm 的厚度。典型乾膜光阻材料具有例如25 μm 之層厚度。在用至少一種填充材料填充開口期間，越薄之遮蔽層提供越少之非所需遮蔽效應。相比於習知光阻材料，因為該遮蔽層之疏水特性，更薄的遮蔽層係可能的。

在根據本發明之方法之步驟(iii)中，於該介電基板及該遮蔽層中形成開口。

開口較佳係藉由選自由雷射消融及火花侵蝕組成之群之方法形成。較佳地，開口係藉由利用例如聚焦雷射束輻射(諸如來自準分子雷射或掃描遮蔽成像工具)之雷射消融而形成。

該等開口可一步形成，即，介電基板之介電材料及介電基板之該等部分以上之遮蔽層係藉由例如雷射消融一步移除。此具有移除此項技術中常見之對準問題之優勢。

該等開口亦可分兩個單獨步驟藉由以下形成：1.移除該遮蔽層之各別部分，及然後2.移除該介電基板之各別部分。

還有另一種適合形成所需開口的方法包括：1.使步驟(ii)中塗覆之遮蔽層圖案化，以將該介電基板之需要形成開口之彼等部分曝露，及然後2.藉由雷射消融移除未經圖案化遮蔽層覆蓋之介電基板之彼等部分。

開口之直徑或寬度較佳少於25 μm ，更佳少於15 μm 及最佳少於1 μm 。

形成於該介電基板中之開口可具有相同尺寸或具有不同尺寸。例如，一部分開口可僅延伸至該介電基板之一部分，而另一部分開口延伸穿過整個介電基板。

在本發明之另一實施例中，在步驟(ii)中將該遮蔽層塗覆於該介電基板之兩側上且於步驟(iii)中形成之該等開口從該介電基板之一側延伸至該基板之另一側。

開口之幾何形狀包括淺或深的圓柱形開口、淺或深的圓錐形開口及「u」形溝槽、橫截面呈梯形或正方形。

接下來，將導電種晶層選擇性地沈積入根據本發明之方法之步驟(iii)中形成之開口。該導電種晶層係藉由無電(自催化)電鍍金屬或金屬合金由第一無電(自催化)電鍍浴沈積於該等開口壁上。

較佳地，該等開口壁係在沈積該導電種晶層之前先藉由貴金屬活化。適合用於活化該等開口壁之貴金屬為例如鈀，鈀可呈離子及/或膠體形式使用。該等活化方法係此項技術中已知且例如揭示於Printed Circuits Handbook, C. F. Coombs Jr.(編輯)，第6版，McGraw Hill，第28.9頁及第30.2至30.3頁。

或者，活化可藉由金屬基催化油墨應用催化種晶層而達成。此種油墨可包括例如描述於專利申請案WO 2014/009927 A2中之奈米粒子。此種催化種晶層係例如藉由提供細金屬粒子及金屬氧化物粒子之混合物而形成，其為後續金屬層形成形成基礎。

此種金屬基催化油墨之應用可藉由噴墨印表機執行。

適合作為用於根據本發明之方法之導電種晶層之金屬為例如銅、鎳、鈀、鈦、銻、鈦、銀、鐵、鋅、鈷、鉬及其合金。元素銅及其合金及鎳及其合金為最佳。

較佳地，該導電種晶層係藉由無電(自催化)沈積方法而沈積，該方法為濕化學，通常為水基方法。此等方法為熟習此項技術者所知。

沈積銅及鎳種晶層之實例係在下文提供之示例。

適合用於藉由無電(自催化)電鍍沈積銅及銅合金之電解質包含銅離子源及可選之第二金屬離子源、pH調節劑、諸如EDTA之錯合劑、烷醇胺或酒石酸鹽、加速劑、穩定劑添加劑及還原劑。在大多數情況下，使用甲醛作為還原劑，其他常用還原劑為次磷酸鹽、乙醛酸、二甲胺硼烷及硼氫化物。用於無電銅電鍍電解質之典型穩定劑添加劑為諸如巰基苯并噻唑、硫脲、各種其他硫化合物、氰化物及/或氰亞鐵酸鹽及/或氰鈷酸鹽、聚乙二醇衍生物、雜環氮化合物、甲基丁炔醇及丙腈之化合物。此外，經常藉由使穩定空氣流通過該銅電解質來使用分子氧作為穩定劑添加劑(ASM Handbook, 第5卷:Surface Engineering, 第311至-312頁)。此種電鍍浴組合物較佳為鹼性。

用於銅及銅合金之無電(自催化)電鍍的較佳電鍍浴組合物包含銅離子源及可選之第二金屬離子源、甲醛或乙醛酸源作為還原劑、及至少一種聚胺基二琥珀酸或至少一種聚胺基單琥珀酸、或至少一種聚胺基二琥珀酸與至少一種聚胺基單琥珀酸之混合物、或酒石酸鹽或N,N,N',N'-肆-(2-羥丙基)乙二胺與N'-(2-羥乙基)-乙二胺基-N,N,N'-三乙酸之混合物或N,N,N',N'-肆-(2-羥丙基)乙二胺與乙二胺四乙酸之混合物作為錯合劑。該等錯合劑在與乙醛酸作為還原劑組合時特別佳。

在步驟(iv)期間，用於無電(自催化)沈積銅及銅合金之電鍍浴組合物較佳保持在28至60℃，更佳30至55℃及最佳為33至50℃範圍內之溫度。在步驟(iv)期間，該介電基板較佳與該電鍍浴組合物接觸達0.5至20分鐘，更佳1至15分鐘及最佳2至10分鐘。假使希望特別薄或厚之導電種晶層，則電鍍時間亦可在該等範圍外。

合適之無電(自催化)金屬或金屬合金電鍍電解質之另一實例為用於沈積鎳及鎳合金之組合物。此種電解質通常係基於作為還原劑之次磷酸鹽化合物、錯合劑(諸如羥基羧酸)及進一步含有一種或多種穩定

劑添加劑，其係選自由第VI主族元素(S、Se、Te)化合物、側氧基陰離子(AsO_2^- 、 IO_3^- 、 MoO_4^{2-})、重金屬陽離子(Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^+ 、 Sb^{3+})及不飽和有機酸(馬來酸、衣康酸)組成之群(Electroless Plating: Fundamentals and Applications, 編輯: G. O. Mallory、J. B. Hajdu, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 重印版, 第34至-36頁)。用於無電(自催化)沈積鎳及鎳合金之替代還原劑為例如硼烷化合物(諸如硼氫化鈉及產生Ni-B合金之二甲胺基硼烷)。

鎳離子可藉由使用任何可溶鹽(諸如硫酸鎳、氯化鎳、乙酸鎳、甲基磺酸鎳及其混合物)而提供。鎳在溶液中之濃度可廣泛變化且為約0.1至100 g/L，較佳約2至50 g/L。

用於沈積鎳及鎳合金之較佳電鍍浴組合物包含作為還原劑之次磷酸根離子且較佳為酸性。Ni-P合金係自此種電鍍浴組合物沈積而來。

在步驟(iv)期間，用於無電(自催化)沈積鎳及鎳合金之電鍍浴組合物較佳保持在30至90°C，更佳35至70°C及最佳為40至50°C範圍內之溫度。在步驟(iv)期間，該介電基板較佳與該電鍍浴接觸達0.5至20分鐘，更佳1至15分鐘及最佳1至10分鐘。假使希望特別薄或厚之導電種晶層，則電鍍時間亦可在該等範圍外。

根據本發明方法的步驟(iv)之無電(自催化)電鍍可在水平、盤對盤、垂直及垂直傳送帶化電鍍設備中進行。

較佳，該導電種晶層(步驟iv)為鎳或銅或其合金層。各自金屬層產生細粒級無孔結構。

假若該等開口填充有光學透明材料而不是金屬或合金層作為填充材料，則根據步驟(iv)獲得之導電種晶層要求作為光學不透明障壁。

假若在使用光學透明材料來填充該等開口之情況下，該導電種晶層較佳首先經化學拋光以增強該層之反射率。或者，該種晶層經銀層塗覆，因為銀具高反射性或該種晶層經化學拋光且然後經銀層(例如，藉由濕化學無電或浸漬電鍍)塗覆。

在根據本發明用於製造細線電路之方法的步驟(v)中，包括導電種晶層之該等開口經選自由以下組成之群之填充材料填充：金屬、金屬合金及光學透明材料，較佳具有在1.3至1.55 μm 波長下 $<0.3 \text{ db/cm}$ 之光損失。光學透明材料較佳為具有適當物理特性以填充該等開口之基於樹脂之材料。

較佳地，該導電種晶層係由第一無電(自催化)電鍍浴組合物沈積且在步驟(v)中作為填充材料之金屬或金屬合金係來自與該第一無電(自催化)電鍍浴組合物不同的第二無電(自催化)電鍍浴組合物。

相比於電鍍，在步驟(v)中藉由無電(自催化)電鍍沈積作為填充材料之該金屬或金屬合金之主要優勢在於，於該電鍍操作後無需從該介電基板移除過量金屬或金屬合金。

關於開口之詞語「填充」在本文定義為用選自由以下組成之群之填充材料完全填充該等開口：金屬、金屬合金及光學透明材料，其較佳具有由光譜學測定之在1.3至1.55 μm 波長下 $<0.3 \text{ db/cm}$ 之光損失。就金屬及金屬合金作為填充材料而言，該詞語「填充」亦包括保形填充開口。

於步驟(iv)應用之相同或不同無電(自催化)電鍍浴組合物亦可應用於根據本發明之方法之步驟(v)中。較佳地，用於在步驟(v)中填充之金屬或金屬合金為銅或銅合金。或者，鎳或鎳合金可用於在步驟(v)中填充。

在步驟(v)中以金屬或金屬合金作為填充材料填充該等開口導致電路之形成。

在本發明之一較佳實施例中，光學透明材料(較佳具有在1.3至1.55 μm 波長下 $<0.3 \text{ db/cm}$ 之光損失) 用作根據本發明方法之步驟(v)中之填充材料以填充包含導電種晶層之開口。該光學透明材料較佳為基於樹脂之光學透明材料。

光學透明材料在1.3至1.55 μm 波長下以 db/cm 計之光損失係藉由此項技術中已知之方法量測。對於該量測，承載該光學透明材料之基板從一側經來自合適源之光照射。合適光源為例如具有在1.3至1.55 μm 之間之波長區域之發射光的雷射光或LED。該材料之光透射能力經量測。對於此點，在光學透明材料之相對側上測定接收之光功率。

該光學透明材料較佳為基於樹脂之光學透明材料且選自由以下組成之群：聚醯亞胺、聚烯烴、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氰脲酸酯、聚矽氧烷、苯并環丁烷、環氧樹脂及前文提及之氟化衍生物。該等材料亦稱為「光學透明樹脂」且例如可自Dow Corning、NTT、Dow及DuPont購得。

其他合適作為填充材料之基於樹脂之光學透明材料係揭示於US 2008/0286580 A1(具有烯烴主鏈與包含氟化芳香族及脂肪族部分之側基的可交聯均聚物及共聚物)、US 2002/0160297 A1(全氟異丙醇-苯乙烯均聚及共聚物、經氟化及未經氟化脂肪族取代之苯乙烯的共聚單體)、WO 03/099907 A1(具有烯烴端基之伸芳基醚有機聚合物及寡聚物)、WO 03/054042 A1(具有高氟化脂肪族丙烯酸酯之五氟苯乙烯及甲基丙烯酸縮水甘油酯之共聚物)、US 6,627,383(六氟雙酚化合物之丙烯酸衍生物)及US 2002/0164538 A1(經含氟部分取代之苯乙烯單體及氟化或未經氟化之丙烯酸單體之共聚物)。

前文提及之基於樹脂之光學透明材料或其合適之前驅體可例如藉由溶解該等材料於合適溶劑中或藉由製備該等材料於合適溶劑中之漿液，然後用於填充開口，接著固化該等開口中之該等材料而用於填

充開口。

適合用於該等基於樹脂之光學透明材料或其合適之前驅體的填充方法包括旋塗、浸塗、噴墨印刷及注射器沈積。

該基於樹脂之光學透明材料可在開口中例如藉由對流乾燥、熱處理及曝露於IR及/或UV輻射而聚合及/或固化。

詞語「固化」亦包括該等基於樹脂之光學透明材料之部分之「交聯」。

在步驟(v)中以光學透明材料作為填充材料填充開口導致光學電路，該光學電路包含亦稱為光波導電路之光波導。導電種晶層光學分離光波導與介電基板，因為光子不能傳送穿過該導電種晶層。

該導電種晶層之第二有益效果為充當介電基板內之水分之障壁層。因此，該光學透明材料(特定言之基於樹脂之光學透明材料)在彼等區域中保護免於會改變該等材料之光學性質的非所需水分影響。

在步驟(v)中，以金屬或金屬合金填充複數個開口之一部分且以光學透明材料填充相同介電基板中之該複數個開口之另一部分導致混合電路。在此種情況下，以光學透明材料填充之開口得益於沈積之導電種晶層(關於益處參見上文)。

所有上述三種細線電路均可藉由本發明方法製造。

圖1顯示本發明之一實施例，其中製造細線電路包括：提供介電基板(1)，圖1(a)；於該介電基板之至少一側上塗覆遮蔽層(2)，圖1(b)，其中該遮蔽層為具有藉由靜態不濡液滴法測定之至少90°之水作參比接觸角的疏水材料；於該介電基板之承載該遮蔽層之一側上形成開口(3)，圖1(c)；選擇性地於該等開口中自第一電鍍浴組合物進行無電(自催化)電鍍來沈積導電種晶層，較佳銅種晶層(4)，圖1(d)；及以至少一種選自由以下組成之群的填充材料(5)填充該等開口，圖1(e)：金屬、金屬合金及光學透明材料，其具有在1.3至1.55 μm 波長

下 $<0.3\text{ db/cm}$ 之光損失。

在本發明之另一實施例中，在步驟(v)後於步驟(vi)中，將該遮蔽層自該介電基板移除。這意味著，在進行步驟(v)時該遮蔽層仍塗覆於該基板上。因此，在步驟(iii)至步驟(v)期間，尤其在步驟(iv)及步驟(v)期間，該遮蔽層未溶解及/或層離。這尤其意味著，該遮蔽層在顯示強酸或強鹼pH值之水性組合物中顯示相對高的穩定性。特定言之，於本發明方法之步驟(ii)中所利用之該遮蔽層在顯示強鹼性pH之水性組合物中(諸如在用於無電(自催化)沈積銅及銅合金之典型電鍍浴組合物中)顯示高穩定性。

在進行步驟(v)時保持該遮蔽層防止或至少減少無規播晶種及/或側生長，較佳兩者。

該遮蔽層較佳係藉由機械磨損及/或在包含胺及/或醇溶液中剝離而移除，端視遮蔽層之特定類型而定。

【符號說明】

- 1 介電基板
- 2 遮蔽層
- 3 開口
- 4 導電種晶層
- 5 填充材料

申請專利範圍

1. 一種製造細線電路之方法，該方法依序包括以下步驟：
 - (i)提供介電基板(1)；
 - (ii)於該介電基板之至少一側上塗覆遮蔽層(2)，其中該遮蔽層為具有如由靜態不濡液滴法所測定之至少90°的水作參比接觸角的疏水材料；
 - (iii)於該介電基板中在承載該遮蔽層之至少一側上形成開口(3)；
 - (iv)於該等開口中選擇性沈積導電晶種層(4)，及
 - (v)用至少一種選自由金屬、金屬合金及光學透明材料組成之群的填充材料(5)填充該等開口。
2. 如請求項1之製造細線電路之方法，其包括以下步驟：
 - (vi)於步驟(v)後，自該介電基板移除該遮蔽層。
3. 如請求項1或2之製造細線電路之方法，其中在步驟(ii)中將該遮蔽層塗覆於該介電基板之兩側上，且在步驟(iii)中所形成之開口從該介電基板之一側延伸至該介電基板之另一側。
4. 如請求項1或2之製造細線電路之方法，其中在步驟(ii)中將該遮蔽層僅塗覆於該介電基板之一側上，且其中在步驟(iii)中所形成之開口不延伸穿過該整塊介電基板。
5. 如前述請求項中任一項之製造細線電路之方法，其中在步驟(iv)中沈積導電晶種層(4)係藉由自第一電鍍浴組合物無電(自催化)電鍍進行。
6. 如前述請求項中任一項之製造細線電路之方法，其中該遮蔽層為具有如藉由靜態不濡液滴法測定之至少120°，較佳如藉由靜態不濡液滴法測定之至少140°之水作參比接觸角的疏水材料。

7. 如前述請求項中任一項之製造細線電路之方法，其中該遮蔽層之厚度為0.01至10 μm 之範圍，較佳地，該遮蔽層之厚度為0.05至5 μm 之範圍。
8. 如前述請求項中任一項之製造細線電路之方法，其中該遮蔽層係選自氟烷基化合物及具有至少一個氟殘基之有機官能性矽烷。
9. 如前述請求項中任一項之製造細線電路之方法，其中該等開口係藉由選自由雷射消融及火花侵蝕組成之群的方法而形成。
10. 如前述請求項中任一項之製造細線電路之方法，其中該等光學透明材料具有在1.3至1.55 μm 波長下 $< 0.3 \text{ db/cm}$ 之光損失。
11. 如前述請求項中任一項之製造細線電路之方法，其中該等光學透明材料係選自由以下組成之群：聚醯亞胺、聚烯烴、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氰脲酸酯、聚矽氧烷、苯并環丁烷、環氧樹脂及上述各者之氟化衍生物。
12. 如前述請求項中任一項之製造細線電路之方法，其中該等開口係在步驟(iii)與步驟(iv)之間由貴金屬或金屬基催化油墨活化。
13. 如前述請求項中任一項之製造細線電路之方法，其中該導電種晶層係選自由以下組成之群：銅、鎳、鈮、鈦、鉍、鈦、銀、鐵、鋅、鈷、鉬及其合金。
14. 如前述請求項中任一項之製造細線電路之方法，其中該在步驟(v)中使用之金屬及金屬合金係選自由以下組成之群：銅、鎳、鈮、鈦、鉍、鈦、銀、鐵、鋅、鈷、鉬及其合金。
15. 如前述請求項中任一項之製造細線電路之方法，其進一步包括步驟(vi)，其中從該基板移除該遮蔽層，然後增加下一電路層或覆蓋層。

圖式

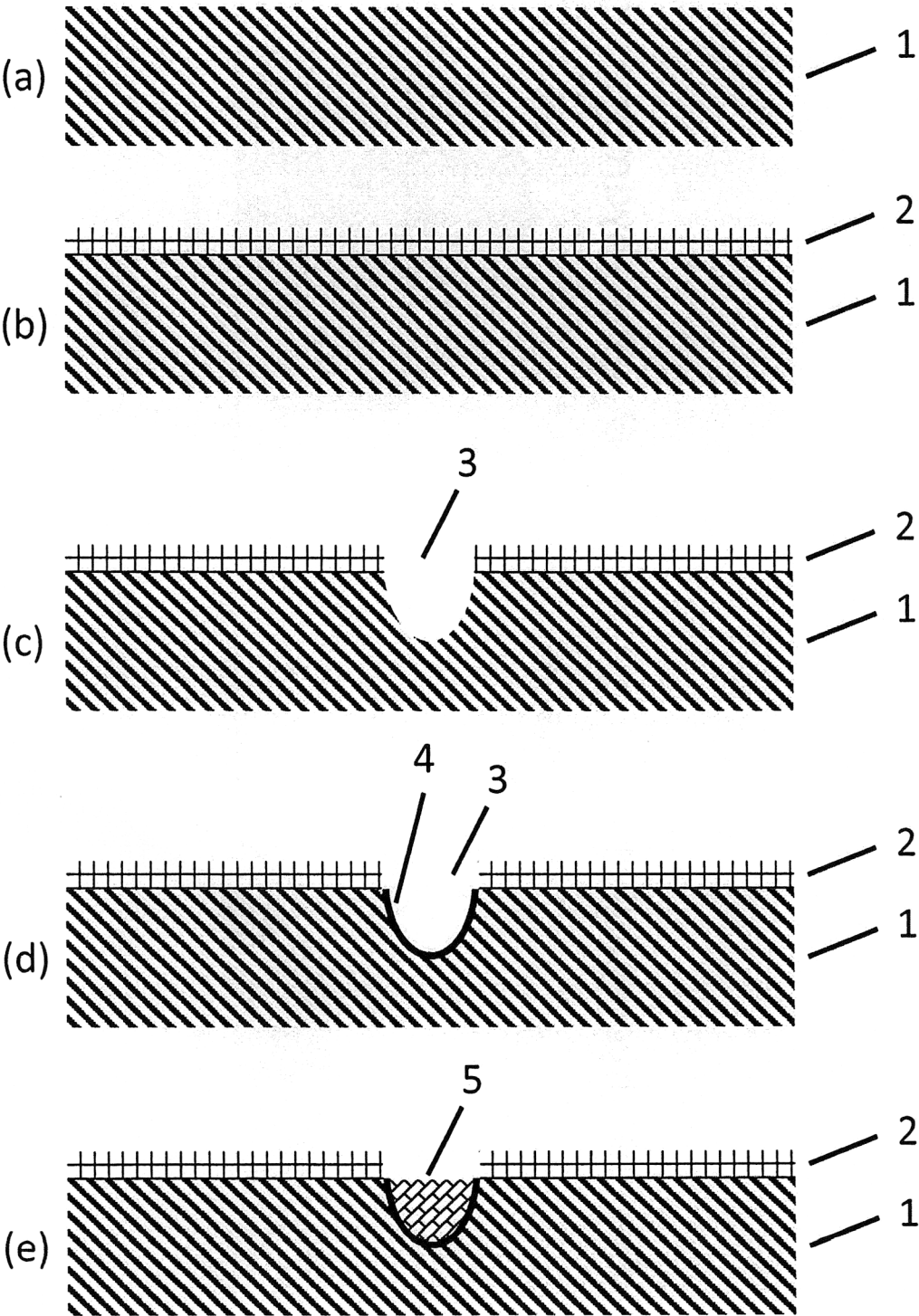


圖 1

$\theta < 90^\circ$ (親水性)

$\theta > 90^\circ$ (疏水性)

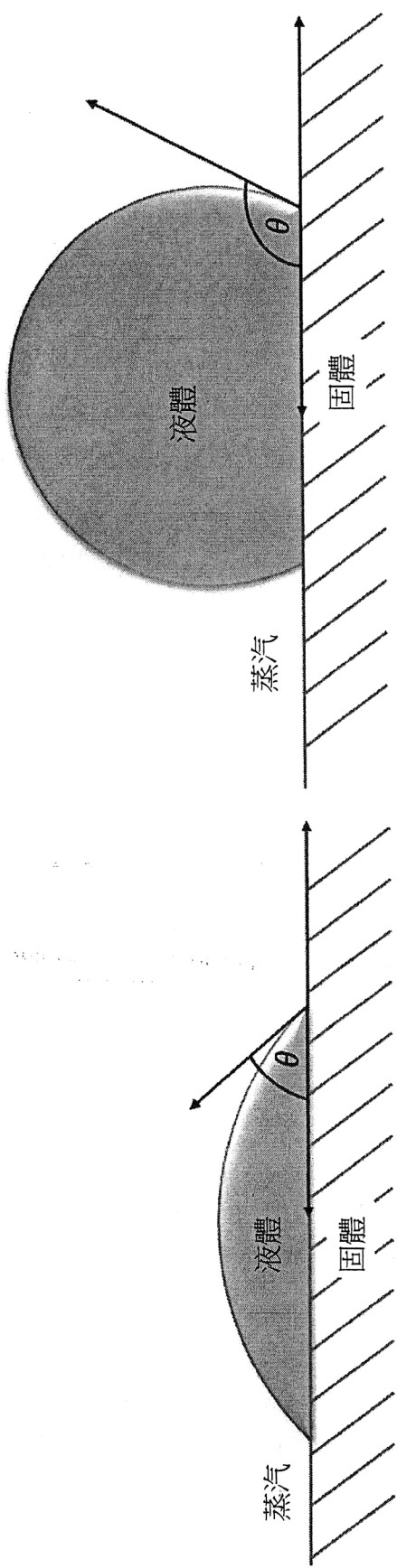


圖 2