



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107815670 B

(45)授权公告日 2020.03.10

(21)申请号 201710779889.1

(22)申请日 2017.09.01

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107815670 A

(43)申请公布日 2018.03.20

(30)优先权数据  
15/263645 2016.09.13 US

(73)专利权人 罗门哈斯电子材料有限责任公司  
地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 陈鸿达 叶家明 陈喆垚 余国伟

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100  
代理人 陈哲锋 胡嘉倩

(51)Int.Cl.

C23C 18/20(2006.01)

C23C 18/38(2006.01)

C23C 18/32(2006.01)

(56)对比文件

CN 100435603 C,2008.11.19,

CN 101654564 A,2010.02.24,

CN 101678397 A,2010.03.24,

CN 105848422 A,2016.08.10,

JP 2016079439 A,2016.05.16,

审查员 王燕

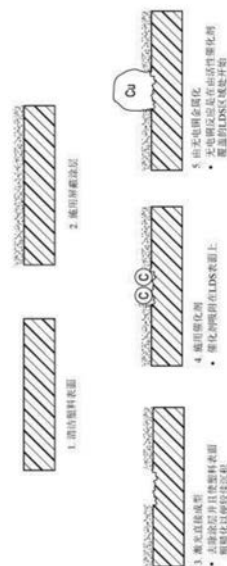
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

用于选择性金属化的屏蔽涂层

(57)摘要

将屏蔽涂层施用到聚合物衬底以用于衬底的选择性金属化。屏蔽涂层包括底涂剂成分和疏水性顶涂层。首先将底涂剂施用到聚合物衬底,随后施用顶涂层成分。随后选择性蚀刻屏蔽涂层以形成所需当前图案的轮廓。将催化剂施用到经图案化的聚合物衬底,随后在经蚀刻的部分进行无电金属镀覆。含有屏蔽涂层的聚合物衬底部分抑制无电金属镀覆。底涂剂含有五元杂环氮化合物并且顶涂层含有疏水性烷基有机化合物。



1. 一种聚合物衬底金属化的方法, 包含:

a) 提供聚合物衬底;

b) 将包含6元杂环氮化合物的底涂剂施用于所述聚合物衬底以在所述聚合物衬底上提供亲水性涂层, 所述6元杂环氮化合物选自吡嗪化合物、嘧啶化合物、哒嗪化合物和吡啶化合物;

c) 直接邻近所述底涂剂施用疏水性顶涂层以在所述衬底上形成屏蔽涂层, 所述疏水性顶涂层包含一种或多种选自烷基醇烷氧基化物、烷基硫醇、非聚合物伯胺和非聚合物仲胺的化合物;

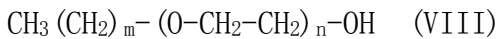
d) 选择性蚀刻所述屏蔽涂层以暴露部分所述聚合物衬底;

e) 将催化剂提供于所述聚合物衬底; 以及

f) 选择性无电金属镀覆所述聚合物衬底。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述底涂剂另外包含一种或多种金属离子。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述烷基醇烷氧基化物是具有下式的聚乙氧基化醇聚合物:



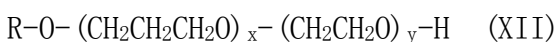
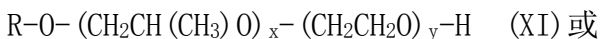
其中m是7至25; 并且n表示1至25的平均乙氧基化程度。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述烷基醇烷氧基化物是具有下式的脂肪族乙氧基化/丙氧基化共聚物:



其中R是具有8至22个碳原子的直链或支链烷基或异十三基, 并且x和y独立地选自1至20。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述烷基醇烷氧基化物是具有下式的脂肪族丙氧基化/乙氧基化共聚物:



其中R是具有8至22个碳原子的直链或支链烷基或异十三基, 并且x和y独立地选自1至20。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述烷基硫醇具有下式:



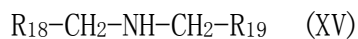
其中R<sub>16</sub>是具有1至24个碳原子的直链或支链烷基、具有5至14个碳原子的芳基或烷芳基, 其中所述烷芳基的烷基是具有1至24个碳原子的直链或支链并且芳基具有5至14个碳原子。

7. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述非聚合物伯胺具有下式:



其中R<sub>17</sub>独立地选自氢、经取代或未经取代的直链或支链(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基、经取代或未经取代的直链或支链(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)烯基、经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)环烷基或经取代或未经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基。

8. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述非聚合物仲胺具有下式:



其中 $R_{18}$ 和 $R_{19}$ 独立地选自氢、经取代或未经取代的直链或支链(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基、经取代或未经取代的直链或支链(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)烯基、经取代或未经取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)环烷基或经取代或未经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述疏水性顶涂层另外包含一种或多种有机溶剂。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述有机溶剂是醇。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中金属是铜。

## 用于选择性金属化的屏蔽涂层

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于与模制互连装置相关的聚合物衬底的选择性金属化的屏蔽涂层。更确切地说,本发明涉及用于模制互连装置的聚合物衬底的选择性金属化的屏蔽涂层,其中屏蔽涂层充当后续催化剂和无电金属镀覆的阻挡层。

### 背景技术

[0002] 激光直接成型工艺(LDS)已经研发并且用于所谓模制互连装置(MID)的模制塑料材料的选择性镀覆超过10年。通过LDS有可能在复杂3维衬底上获得高度功能性电路布局。所述工艺的基础涉及掺杂添加剂的热塑性材料或热固性材料与无机填充剂,其允许借助于激光活化形成电路迹线,随后使用无电镀覆金属化。并入在这类塑料中的含有金属的添加剂是通过激光束活化并且变得有活性,从而作为催化剂用于在有待镀覆的塑料表面的经处理区域上无电镀铜。除活化以外,激光处理可产生显微级粗糙表面,使得铜在金属化期间牢固地锚定于此。然而,这类技术局限于应用在掺杂添加剂的塑料上,而未掺杂添加剂的一般类型的工程塑料无法被活化用于无电镀铜。

[0003] 在使用中的另一种技术是连同LDS一起的专用涂法。其是通过首先在塑料部件上喷涂薄层涂料来进行。LDS工艺随后在涂料涂层上形成电路布局并且同时活化电路上的涂料。塑料将接着经受无电镀铜用于金属化。此方法可在无添加剂掺杂的情况下扩展至塑料。然而,其仍处于原型阶段并且尚未准备用于大量生产。

[0004] 激光重构印刷(LRP)是用于MID应用的另一种创新技术。LRP采用高精度印刷在工件上产生导电图(银浆料)以形成电路布局。随后激光修整经印刷的工件。在工件上产生高精度电路结构。此技术涉及对高成本3D打印机的较高启动投资。

[0005] 另一种技术是半加成工艺(SAP)。第一步是采用现有胶态催化剂和用于在印刷电路板上金属化的无电铜而在塑料衬底上镀覆无电铜薄层。在塑料衬底上涂布一层电沉积的负型光刻胶。在曝光和显影后,暴露未覆盖光刻胶的电路图案。经暴露的电路可镀铜以达到所需厚度并且随后镀镍。去除剩余光刻胶。通过微蚀刻去除过量铜层。此技术的一种优势在于能够将较低成本的电解电镀工艺代替常用无电镀覆工艺应用于完全铜构筑和镍。塑料衬底已完全镀有一层无电铜。此技术还可应用于未掺杂添加剂的塑料。然而,由于其不涉及使用激光使电路粗糙化,所以镀覆附着性是一个问题。另外,所述工艺顺序相当长并且复杂,涉及额外光刻胶工艺。

[0006] 虽然存在与聚合物和塑料材料的选择性金属化相关的多种工艺,但是仍需要聚合物和塑料(具体来说,MID)的选择性金属化的改进方法。

### 发明内容

[0007] 聚合物衬底的金属化方法包括:提供聚合物衬底;将包括6元杂环氮化合物的底涂剂施用于聚合物衬底以在聚合物衬底上提供亲水性涂层;直接邻近底涂剂施用疏水性顶涂层以在衬底上形成屏蔽涂层,疏水性顶涂层包括一种或多种选自烷基醇烷氧基化物、烷基

硫醇、非聚合物烷基伯胺和非聚合物烷基仲胺的化合物；选择性蚀刻屏蔽涂层以暴露部分聚合物衬底；将催化剂提供于聚合物衬底；以及选择性无电金属镀覆聚合物衬底。

[0008] 屏蔽涂层可通过其排斥水基催化剂的疏水性特征抑制催化剂吸附在塑料衬底上或可钝化所吸附的催化剂。另外，屏蔽涂层可抑制背景镀覆和过度镀覆。离子催化剂和胶态催化剂均可使用。具有和没有嵌埋式催化剂的聚合物可与本发明一起使用。本发明的方法可用于在3-D聚合物衬底上形成电路。

## 附图说明

[0009] 图1 为说明本发明的一个实施例的示意图。

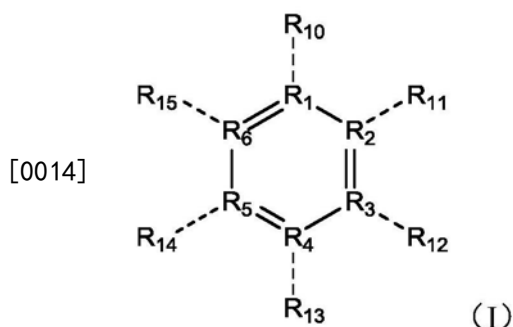
## 具体实施方式

[0010] 除非上下文另外明确指示，否则如本说明书通篇所使用，下文给出的缩写具有以下含义：g=克；mg=毫克；mL=毫升；L=升；cm=厘米；m=米；mm=毫米； $\mu\text{m}$ =微米；ppm=百万分率；mg/L=毫克/升；M=摩尔浓度； $^{\circ}\text{C}$ =摄氏度；RT=室温；g/L=克/升；DI=去离子；MID=模制互连装置；3-D=三(3)维；Pd=钯；Nd:YAG=掺杂钕的钕铝石榴石；EO=氧化乙烯；PO=氧化丙烯；PO-b-EO=氧化丙烯/氧化乙烯嵌段共聚物； $M_n$ =数目平均分子量；wt%=重量百分比；ABS=丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物；PC=聚碳酸酯聚合物；以及 $T_g$ =玻璃化转变温度。

[0011] 术语模制互连装置或MID意思指具有集成电路迹线的注射模制热塑性部件，其通常具有3-D形状或形式。术语“背景镀覆”意思指在不打算沉积金属的聚合物或塑料表面上的随机金属沉积。术语“过度镀覆”意思指在所需电路图案以外的金属镀覆和不能控制金属镀覆。术语“单体(monomer或monomeric)”意思指可与一个或多个相同或类似的分子组合的单个分子。术语“寡聚物”意思指组合形成单个分子的两个或三个单体。术语“聚合物”意思指组合形成单个分子的两个或更多个单体或两个或更多个寡聚物。“-----”指示可能存在的化学键。术语“邻近”意思指两个不同表面彼此接触形成共同介面的邻接。术语“印刷电路板”和“印刷线路板”在本说明书通篇可互换使用。术语“镀覆”和“沉积”在本说明书通篇可互换使用。除非另外指出，否则所有量都是重量百分比。所有数值范围都包括端点在内并且可按任何次序组合，但逻辑上这类数值范围被限制于总计共100%。

[0012] 本发明的屏蔽涂层包括底涂剂组合物，其包括一种或多种6元杂环氮化合物并且直接邻近施用于衬底的聚合物或塑料材料的表面以在聚合物或塑料材料上提供基本上亲水性涂层，随后除了任选的冲洗步骤之外无任何中间步骤，直接邻近于底涂剂组合物施用疏水性顶涂层以形成直接邻近于衬底的聚合物材料的屏蔽涂层，所述顶涂层包括烷基醇烷氧基化物、烷基硫醇、非聚合物烷基伯胺和非聚合物烷基仲胺中的一个或多个。因此，屏蔽涂层包括底涂剂，其包括6元杂环氮化合物，可通过范德华力(Van der Waals force)结合于聚合物；和顶涂层，其包括烷基醇烷氧基化物、烷基硫醇、非聚合物烷基伯胺和非聚合物烷基仲胺中的一个或多个。虽然不受理论束缚，但是据相信，疏水性顶涂层中所包括的化合物的亲水性部分与亲水性底涂剂相互作用或互混并且顶涂层化合物的疏水性部分相反于或远离衬底的聚合物材料延伸以形成基本上疏水性顶表面，由此在聚合物衬底上形成屏蔽涂层。图示说明本发明的四个基本步骤。

[0013] 据设想,在形成本发明的屏蔽涂层时可形成底涂剂的任何6元杂环氮化合物可用于实践本发明。优选地,本发明的底涂剂中所包括的6元杂环氮化合物具有以下通式结构:

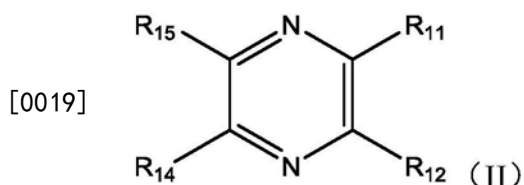


[0015] 其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>选自碳和氮,限制条件为R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>中至少一个是氮原子并且另一个限制条件为R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>和R<sub>6</sub>中仅三个可同时是氮原子,其余是碳原子;并且R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>和R<sub>15</sub>独立地选自氢;直链或支链(C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)烷基;硫醇;直链或支链硫醇(C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)烷基;硝基;直链或支链硝基(C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)烷基;羟基、直链或支链羟基(C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)烷基;直链或支链烷氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)烷基;直链或支链氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)烷基;卤素,其中卤素选自氯、溴、氟和碘,优选地,卤素选自氯、溴和碘,更优选地,卤素选自氯和溴;直链或支链卤基(C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)烷基;羧基;直链或支链羧基(C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)烷基;酮基;酰基缩酮;缩醛;酯基;经取代或未经取代的芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基;和经取代和未经取代的芳基,其中取代基包括(但不限于)直链或支链烷基、羟基、直链或支链羟基(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、硝基、硫醇、氨基、烷氧基、羧基、酮基、缩酮、酰基、缩醛和卤素。

[0016] 优选地,R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>和R<sub>15</sub>独立地选自氢;直链或支链(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)烷基;羟基;直链或支链羟基(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)烷基;直链或支链烷氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)烷基;直链或支链氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)烷基;经取代或未经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基;经取代或未经取代的苯基(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基;硝基和硫醇。(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基和经取代的苯基(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基上的优选取代基包括直链或支链(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基;羟基;直链或支链羟基(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基、硝基;硫醇;直链或支链氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基;卤素和直链或支链卤基(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基。更优选地,R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>和R<sub>15</sub>独立地选自氢;直链或支链(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基;羟基、直链或支链羟基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基;硝基;硫醇;直链或支链氨基(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基;和未经取代的苯基。甚至更优选地,R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>和R<sub>14</sub>独立地选自氢;甲基;乙基和未经取代的苯基。

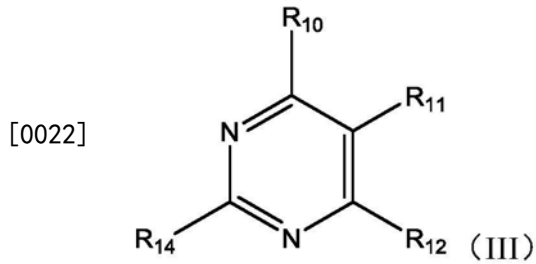
[0017] 这类6元杂环氮化合物包括(但不限于)吡嗪化合物、嘧啶化合物、哒嗪化合物、吡啶化合物和三嗪化合物。

[0018] 优选的吡嗪化合物具有以下结构:



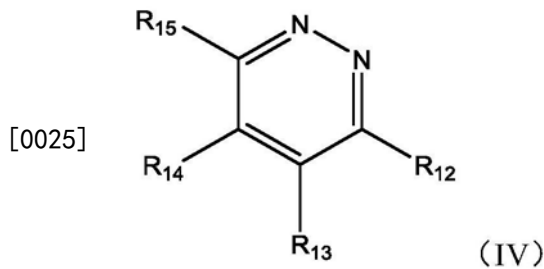
[0020] 其中R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>14</sub>和R<sub>15</sub>如上所述。最优选地,R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>14</sub>和R<sub>15</sub>独立地选自氢、甲基、乙基、羟基和氨基。示例性化合物为吡嗪、2-甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪和乙基吡嗪。

[0021] 优选的嘧啶化合物具有以下结构：



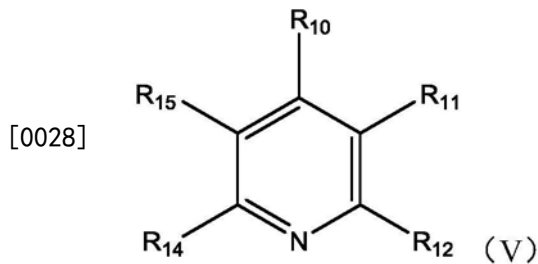
[0023] 其中R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>和R<sub>14</sub>如上所述。最优选地，R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>和R<sub>14</sub>独立地选自氢、甲基、乙基、羟基和氨基。

[0024] 优选的咪唑化合物具有以下结构：



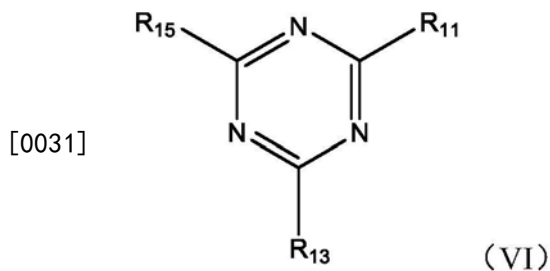
[0026] 其中R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>和R<sub>15</sub>如上所述。最优选地，R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>和R<sub>15</sub>独立地选自氢、甲基、乙基、羟基和氨基。

[0027] 优选的吡啶化合物具有以下结构：



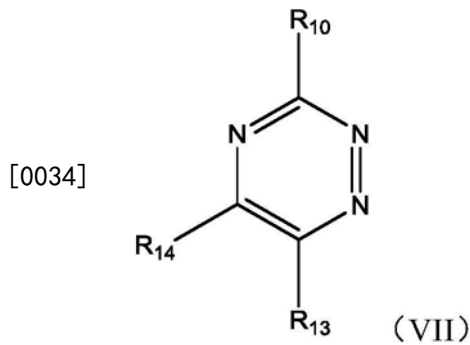
[0029] 其中R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>14</sub>和R<sub>15</sub>如上所述。最优选地，R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>14</sub>和R<sub>15</sub>独立地选自氢、甲基、乙基、羟基和氨基。

[0030] 优选的三嗪化合物具有以下结构：



[0032] 其中R<sub>11</sub>、R<sub>13</sub>和R<sub>15</sub>如上所述。最优选地，R<sub>11</sub>、R<sub>13</sub>和R<sub>15</sub>独立地选自氢、甲基、乙基、羟基和氨基。

[0033] 优选的三嗪化合物亦可具有以下结构：



[0035] 其中R<sub>10</sub>、R<sub>13</sub>和R<sub>14</sub>如上所述。最优选地，R<sub>10</sub>、R<sub>13</sub>和R<sub>14</sub>独立地选自氢、甲基、乙基、羟基和氨基。

[0036] 上述本发明的6元杂环化合物是以0.5g/L至20g/L、优选地1g/L至15g/L、更优选地1g/L至10g/L的量包括在内。

[0037] 任选地，底涂剂组合物可包括一种或多种金属离子以辅助底涂剂与顶涂层化合物混合。这类金属离子包括(但不限于)铜离子、镍离子、锰离子和锌离子。这类离子是通过其水溶性盐添加至底涂剂组合物中。铜盐包括(但不限于)硫酸铜、硝酸铜、氯化铜和乙酸铜。镍盐包括(但不限于)氯化镍、硫酸镍和氨基磺酸镍。锰盐包括(但不限于)硫酸锰。锌盐包括(但不限于)硝酸锌。这类盐是以0.5g/L至15g/L、优选地1g/L至10g/L的量包括在底涂剂中。优选地，所选金属离子是铜和镍。更优选地，所选离子是铜离子。一般来说，底涂剂溶液中优选地包括一种或多种金属离子；然而，可进行少量实验以测定所述一种或多种金属离子是否改善顶涂层化合物吸附于特定聚合物材料。

[0038] 底涂剂可通过将组分按任何次序混合于水中制备。底涂剂的pH值范围可优选地介于7至13、更优选地介于8至12。

[0039] 在将底涂剂施用于聚合物材料之前，优选地清洁聚合物材料以从聚合物表面去除任何表面油和残余物。图在步骤1示出了经清洁的衬底。可使用所属领域中已知的常规清洁组合物和方法。清洁通常是在室温下在清洁溶液中，如10%CUPOSIT™ Z清洁配制品(可从马萨诸塞州马波罗的陶氏先进材料(Dow Advanced Materials, Marlborough, MA) 购得)，使用超声波来进行。

[0040] 可通过将含有聚合物材料的衬底浸没在底涂剂中而直接邻近聚合物材料施用底涂剂，或其可直接邻近于聚合物材料喷涂。底涂剂优选地在室温至80℃、更优选地30℃至50℃的温度下施用。在聚合物材料与顶涂层接触之前的停留时间介于优选地1分钟至10分钟、更优选地3分钟至8分钟范围内。

[0041] 在将底涂剂施用于衬底的聚合物材料之后，在除任选的水冲洗步骤以外在本发明的方法中无任何中间步骤的情况下，将顶涂层直接邻近于底涂剂施用于聚合物材料上。顶涂层是通过将聚合物材料浸没在顶涂层溶液中或通过直接邻近涂布聚合物材料的底涂剂喷涂顶涂层而直接邻近于底涂剂施用。顶涂层优选地在室温至80℃、更优选地30℃至50℃的温度下施用。顶涂层施用的停留时间介于优选地1分钟至10分钟、更优选地3分钟至8分钟范围内。在将顶涂层施用于底涂剂之后，使顶涂层在底涂剂上干燥以形成直接邻近于衬底中的聚合物材料的屏蔽涂层。图示说明邻近聚合物衬底的屏蔽涂层。任选地，顶涂层可通过在室温下吹干而干燥。



[0042] 顶涂层选自烷基醇烷氧基化物、烷基硫醇和非聚合物伯胺和非聚合物仲胺。其可以 0.5g/L至100g/L、优选地1g/L至30g/L的量包括在内。烷基醇烷氧基化物包括(但不限于)具有下式的聚乙氧基化醇聚合物:

[0043]  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$  (VIII)

[0044] 其中m是7至25;并且n表示1至25的平均乙氧基化程度。优选地n是7至15,更优选地,n是13至25并且m优选地是8至10。烷基醇烷氧基化物还包括具有下式的脂肪族乙氧基化/丙氧基化共聚物:

[0045]  $\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y-\text{H}$  (IX) 或

[0046]  $\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_y-\text{H}$  (X)

[0047] 其中R是具有8至22个碳原子的直链或支链烷基或异十三基,并且x和y独立地选自1至20。烷基醇烷氧基化物还包括具有下式的丙氧基化/乙氧基化共聚物:

[0048]  $\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_x-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y-\text{H}$  (XI) 或

[0049]  $\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y-\text{H}$  (XII)

[0050] 其中R以及x和y如上文所定义。

[0051] 烷基硫醇包括(但不限于)具有下式的硫醇:

[0052]  $\text{R}_{16}-\text{SH}$  (XIII)

[0053] 其中 $\text{R}_{16}$ 是具有1至24个碳原子、优选地16至21个碳原子的直链或支链烷基;具有5至14个碳原子的芳基;和烷芳基,其中烷芳基的烷基是具有1至24个碳原子的直链或支链并且芳基具有5至14个碳原子。示例性烷基硫醇是乙硫醇、1-丙硫醇、2-丙硫醇、1-丁硫醇、2-丁硫醇、2-甲基-1-丙硫醇、2-甲基-2-丙硫醇、2-甲基-1-丁硫醇、1-戊硫醇、2,2-二甲基-1-丙硫醇、1-己硫醇、1,6-己硫醇、1-庚硫醇、2-乙基己硫醇、1-辛硫醇、1,8-辛硫醇、1-壬硫醇、1,9-壬硫醇、1-癸硫醇、1-十一硫醇、1-十二硫醇、1-十三硫醇、1-十四硫醇、1-十五硫醇、1-十六硫醇、1-十七硫醇、1-十八硫醇、1-十九硫醇和1-二十硫醇。优选的示例性烷基硫醇是1-十六硫醇、1-十七硫醇、1-十八硫醇、1-十九硫醇和1-二十硫醇。

[0054] 非聚合物伯胺和非聚合物仲胺包括(但不限于)具有下式的胺化合物:

[0055]  $\text{R}_{17}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  (XIV) 或

[0056]  $\text{R}_{18}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{R}_{19}$  (XV)

[0057] 其中 $\text{R}_{17}$ 、 $\text{R}_{18}$ 和 $\text{R}_{19}$ 独立地选自氢、经取代或未经取代的直链或支链( $\text{C}_1-\text{C}_{24}$ )烷基、经取代或未经取代的直链或支链( $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ )烯基、经取代或未经取代的( $\text{C}_3-\text{C}_8$ )环烷基和经取代或未经取代的( $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ )芳基,其中取代基包括(但不限于)羟基、羟基( $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ )烷基、氨基、( $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ )烷氧基、卤素(如氟、氯和溴)、巯基和苯基。优选地,胺化合物是非聚合物伯胺,其中 $\text{R}_{17}$ 是经取代或未经取代的直链或支链( $\text{C}_1-\text{C}_{21}$ )烷基,更优选地,胺化合物是非聚合物伯胺,其中 $\text{R}_{17}$ 是未经取代的直链或支链( $\text{C}_1-\text{C}_{21}$ )烷基。

[0058] 示例性伯胺包括氨基乙烷、1-氨基丙烷、2-氨基丙烷、1-氨基丁烷、2-氨基丁烷、1-氨基-2-甲基氨基戊烷、2-氨基-2-甲基丙烷、1-氨基戊烷、2-氨基戊烷、3-氨基戊烷、新戊胺、1-氨基己烷、1-氨基庚烷、2-氨基庚烷、1-氨基辛烷、2-氨基辛烷、1-氨基壬烷、1-氨基癸烷、1-氨基十二烷、1-氨基十三烷、1-氨基十四烷、1-氨基十五烷、1-氨基十六烷、1-氨基十七烷和1-氨基十八烷。优选地,示例性伯胺包括1-氨基十六烷、1-氨基十七烷和1-氨基十八烷。

[0059] 任选地,顶涂层可包括一种或多种有机溶剂以帮助溶解有机化合物。有机溶剂是以足以溶解疏水性顶涂层化合物的量包括在内。优选地,一种或多种有机溶剂是以0-60 体积%、优选地10体积%至50体积%的量包括在内。这类有机溶剂包括醇、二醇、三醇和更高级多元醇。合适的醇包括乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、乙二醇、丙-1,2-二醇、丁-1,2-二醇、丁-1,3-二醇、丁-1,4-二醇、丙-1,3-二醇、己-1,4-二醇、己-1,5-二醇、己-1,6-二醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丙氧基乙醇和2-丁氧基乙醇。还包括不饱和二醇,如丁烷-二醇、己烷-二醇和炔属物质,如丁炔二醇。合适的三醇是丙三醇。额外醇包括三乙二醇、二乙二醇、二乙二醇甲醚、三乙二醇单甲醚、三乙二醇二甲醚、丙二醇、二丙二醇、烯丙醇、呋喃甲醇、四氢呋喃甲醇和聚乙烯与聚乙二醇的嵌段聚合物。

[0060] 在衬底的聚合物材料上形成屏蔽涂层之后,选择性蚀刻屏蔽涂层以形成电路图案。图案可通过在塑料上镀覆行业中已知的常规方法来蚀刻,如(但不限于)激光蚀刻、砂纸蚀刻和等离子蚀刻。优选地,屏蔽涂层是用激光选择性蚀刻,如可从LPKF Laser & Electronics AG购得的Nd:YAG,1064nm LPKF激光器。激光蚀刻能够形成细线电路的细线图案,因为激光可调节至极细尺寸。这进一步能够使得电路小型化和3-D电子制品小型化。典型道宽大于或等于150 $\mu\text{m}$ 并且间距或间隙大于或等于200 $\mu\text{m}$ 。进行蚀刻以向下去除屏蔽涂层直至聚合物材料并且使聚合物表面粗糙化,如图步骤3中所示。如果聚合物材料具有嵌埋式催化剂,那么去除表面足够的聚合物材料以暴露催化剂用于无电金属镀覆。如果聚合物材料不包括嵌埋式催化剂,那么可将常规离子催化剂或胶态催化剂施用于聚合物用于无电金属镀覆,如图步骤4中所示。离子或胶态催化剂可通过常规方式,如通过浸渍或喷涂催化剂而施用在经蚀刻衬底上。可使用常规催化剂参数(如催化剂溶液的温度、pH值和停留时间)来实践本发明。依据催化剂类型而定,在无电金属化之前可使用常规后处理活化催化剂。离子催化剂优选地包括催化性离子,如银离子和钯离子。络合剂通常与金属离子一起被包括以在催化之前稳定金属离子。胶态催化剂优选地是常规锡/钯。

[0061] 如果催化剂是离子催化剂,那么在将催化剂施用于聚合物之后并且在金属化之前,将一种或多种还原剂施用于催化的聚合物以使金属离子还原至其金属态。可使用已知使金属离子还原成金属的常规还原剂。这类还原剂包括(但不限于)二甲胺硼烷、硼氢化钠、抗坏血酸、异抗坏血酸、次磷酸钠、水合肼、甲酸和甲醛。还原剂是以使基本上所有金属离子还原成金属的量包括在内。这类量一般是常规量并且是所属领域的技术人员所熟知的。

[0062] 本发明的方法可用于无电金属镀覆各种衬底,如印刷电路板和MID。优选地,本发明的方法用于选择性无电金属镀覆MID,其通常具有3-D配置而非平面配置的衬底,如印刷电路板。这类3-D配置的衬底由于其3-D配置而难以无电金属电镀连续和均一的电路,其中电路需要按照MID配置表面的不规律轮廓。这类印刷电路板和MID可包括以下聚合材料:热固性树脂、热塑性树脂及其组合,包括纤维(如玻璃纤维)和前述浸渍实施例。

[0063] 热塑性树脂包括(但不限于)缩醛树脂、丙烯酸树脂(如丙烯酸甲酯)、纤维素树脂(如乙酸乙酯、丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素和硝酸纤维素)、聚醚、尼龙(nylon)、聚乙烯、聚苯乙烯、苯乙烯掺合物(如丙烯腈苯乙烯和共聚物和丙烯腈-丁二烯苯乙烯共聚物)、聚碳酸酯、聚氯乙烯以及乙烯基聚合物和共聚物(如乙酸乙烯酯、乙烯醇、乙烯基缩丁醛、氯乙烯、氯乙烯-乙酸酯共聚物、偏二氯乙烯和乙烯基缩甲醛)。

[0064] 热固性树脂包括(但不限于)邻苯二甲酸烯丙酯、呋喃、三聚氰胺-甲醛、酚-甲醛和

酚-糠醛共聚物(单独的或与丁二烯丙烯腈共聚物或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物复合)、聚丙烯酸酯、硅酮、脲甲醛、环氧树脂、烯丙基树脂、邻苯二甲酸甘油酯和聚酯。

[0065] 本发明的方法可用于镀覆具有低和高 $T_g$ 树脂的衬底。低 $T_g$ 树脂的 $T_g$ 低于 $160^\circ\text{C}$ 并且高 $T_g$ 树脂的 $T_g$ 是 $160^\circ\text{C}$ 和更高。通常,高 $T_g$ 树脂的 $T_g$ 是 $160^\circ\text{C}$ 至 $280^\circ\text{C}$ 或如 $170^\circ\text{C}$ 至 $240^\circ\text{C}$ 。高 $T_g$ 聚合物树脂包括(但不限于)聚四氟乙烯(PTFE)和聚四氟乙烯掺合物。这类掺合物包括例如具有聚苯醚和氰酸酯的PTFE。其它类别的包括高 $T_g$ 树脂的聚合物树脂包括(但不限于)环氧树脂,如双官能和多官能环氧树脂、双马来酰亚胺/三嗪和环氧树脂(BT环氧树脂)、环氧树脂/聚苯醚树脂、丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚碳酸酯(PC)、聚苯醚(PPO)、聚亚苯基醚(PPE)、聚苯硫醚(PPS)、聚砜(PS)、聚酰胺、聚酯(如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和聚对苯二甲酸丁二酯(PBT))、聚醚酮(PEEK)、液晶聚合物、聚氨基甲酸酯、聚醚酰亚胺、环氧树脂以及其复合物。

[0066] 镀覆参数(如温度和时间)可以是常规的。无电金属镀覆浴的pH值是碱性的。可使用常规衬底制备方法,如清洁衬底表面或使衬底表面脱脂、使表面粗糙化或微粗糙化、蚀刻或微蚀刻表面、溶剂溶胀应用、通孔除胶渣以及各种冲洗和抗变色处理。这类方法和配制品是所属领域中众所周知的并且公开在文献中。

[0067] 虽然据设想本发明可用于无电沉积任何可无电镀覆的金属,但是金属优选地选自铜、铜合金、镍或镍合金。可商购的无电镀铜浴的实例是CIRCUPOSIT™ 880无电铜浴(可从马萨诸塞州马波罗的陶氏先进材料购得)。可商购的无电镀镍浴的另一个实例是DURAPOSIT™ SMT 88(可从马萨诸塞州马波罗的陶氏先进材料购得)。可商购的无电镍浴的实例是DURAPOSIT™ SMT 88无电镍。

[0068] 通常,铜离子源包括(但不限于)铜的水溶性卤化物、硝酸盐、乙酸盐、硫酸盐和其它有机和无机盐。可使用这类铜盐中的一种或多种的混合物提供铜离子。实例包括硫酸铜(如五水合硫酸铜)、氯化铜、硝酸铜、氢氧化铜以及氨基磺酸铜。组合物中可使用常规量的铜盐。

[0069] 无电组合物中还可包括一种或多种合金金属。这类合金金属包括(但不限于)镍和锡。铜合金的实例包括铜/镍和铜/锡。通常,铜合金是铜/镍。

[0070] 镍和镍合金无电浴的镍离子源可包括一种或多种常规水溶性镍盐。镍离子源包括(但不限于)硫酸镍和卤化镍。镍离子源可以常规量包括在无电合金组合物中。锡离子源包括(但不限于)硫酸锡、氯化锡和有机锡盐,如烷基磺酸锡。锡盐可以常规量包括在无电合金组合物中。

[0071] 无电金属镀覆参数(如温度和时间)可以是常规的并且是所属领域中众所周知的。无电金属镀覆浴的pH值通常是碱性的。

[0072] 在所暴露聚合物材料的选择性无电金属镀覆期间,涂布有屏蔽涂层的聚合物材料部分抑制无电金属镀覆,如图步骤5中所示。抑制在涂布有屏蔽涂层的聚合物部分上的不当背景镀覆和过度镀覆,使得金属镀覆基本上发生在聚合物的经蚀刻部分。屏蔽涂层能够按照3-D物品的轮廓形成金属电路,同时抑制可产生缺陷制品的背景镀覆和过度镀覆。能够进行细线电路图案化的激光蚀刻与屏蔽涂层的组合使得能够在3-D聚合物衬底的不规律表面上形成连续微型化电路,从而形成微型化电子制品。

[0073] 以下实例并不打算限制本发明的范围,而是进一步说明本发明。

## [0074] 实例1

[0075] 提供多个选自ABS、PC/ABS (XANTAR™ 3720) 和PC (XANTAR™ 3730) 的聚合物衬底。根据下表1中所公开的方法处理每个衬底并且选择性无电镀铜。每个聚合物衬底用包括吡嗪和一类选自五水合硫酸锰、六水合硫酸镍、六水合硫酸锌和硝酸铜的金属盐的底涂剂组合物或不包括金属盐的底涂剂组合物处理。发生无电镀铜的屏蔽涂层部分用碳化硅类型P220砂纸去除。离子催化剂水溶液包括40ppm钯离子和1,000ppm 2,6-二甲基吡嗪。还原剂是在1g/L浓度下的二甲胺硼烷。使用可从陶氏先进材料购得的 CUPOSIT™ 71HS无电铜浴进行无电镀铜。

## [0076] 表1

	工艺步骤	组分和条件
	清洁	在室温下使用 10% CUPOSIT™超声波清洁 30 秒
	底涂剂	0.01 M (0.08 g/L) 吡嗪 + 0 或 0.01 M 金属盐, 在 40°C下持续 5 分钟
[0077]	顶涂层	30 mL/L (30 g/L) No Tarn PM-3 (1-十八硫醇 10 wt/wt%和 C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> -(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> OH, 其中 n 是 3 至 20, 85 wt/wt%), 在 40°C下持续 5 分钟
	选择性去除屏蔽涂层	砂纸摩擦
	催化剂	离子催化剂 (40 ppm Pd 离子), 在 40°C下持续 5 分钟, 接着二甲胺硼烷 pH = 5, 持续 1 分钟
	无电铜	CUPOSIT™ 71HS, 在 56°C下持续 60 分钟

[0078] 在无电镀铜之后,分析聚合物衬底的铜沉积质量。所有聚合物衬底都具有明亮的铜沉积物。每个咪唑底涂剂配制品的背景镀覆结果在下表2中示出。

## [0079] 表2

	金属盐 0.01 M	ABS	PC/ABS	PC
	五水合硫酸锰 (2.1 g/L)	无背景镀覆	无背景镀覆	显著背景镀覆
	六水合硫酸镍 (2.6 g/L)	无背景镀覆	无背景镀覆	显著背景镀覆
[0080]	六水合硫酸锌 (2.7 g/L)	无背景镀覆	无背景镀覆	显著背景镀覆
	硝酸铜 (1.9 g/L)	无背景镀覆	无背景镀覆	显著背景镀覆
	-----	无背景镀覆	轻微背景镀覆	显著背景镀覆

[0081] 虽然在底涂剂组合物中不包括金属盐的情况下在PC/ABS上存在一些轻微背景镀覆,但是除PC聚合物衬底之外,所有聚合物衬底都在有或没有金属盐的情况下良好抑制背景镀覆。

## [0082] 实例2

[0083] 除了底涂剂组合物中所包括的6元杂环氮化合物是2-甲基吡嗪之外,重复上文实例1中所描述的无电镀铜方法。所有聚合物衬底都具有明亮的铜沉积物。背景镀覆结果公开在下表中。

## [0084] 表3

	<b>金属盐 0.01 M</b>	<b>ABS</b>	<b>PC/ABS</b>	<b>PC</b>
[0085]	五水合硫酸锰 (2.1 g/L)	无背景镀覆	无背景镀覆	轻微背景镀覆
	六水合硫酸镍 (2.6 g/L)	显著背景镀覆	无背景镀覆	轻微背景镀覆
	六水合硫酸锌 (2.7 g/L)	无背景镀覆	无背景镀覆	无背景镀覆
	硝酸铜 (1.9 g/L)	无背景镀覆	无背景镀覆	无背景镀覆
	-----	无背景镀覆	无背景镀覆	无背景镀覆

[0086] 除用六水合硫酸镍处理的ABS聚合物衬底之外,所有底涂剂都在有和没有金属盐的情况下提供良好的背景镀覆抑制。在金属盐是五水合硫酸锰和六水合硫酸镍的情况下,在PC聚合物衬底上观察到仅轻微背景镀覆。

[0087] 实例3

[0088] 除了底涂剂组合物中所包括的6元杂环氮化合物是2,6-二甲基吡嗪之外,重复上文实例1中所描述的无电镀铜方法。所有聚合物衬底都具有明亮的铜沉积物。背景镀覆结果公开在下表中。

[0089] 表4

	<b>金属盐 0.01 M</b>	<b>ABS</b>	<b>PC/ABS</b>	<b>PC</b>
[0090]	五水合硫酸锰 (2.1 g/L)	无背景镀覆	显著背景镀覆	显著背景镀覆
	六水合硫酸镍 (2.6 g/L)	无背景镀覆	无背景镀覆	轻微背景镀覆
	六水合硫酸锌 (2.7 g/L)	无背景镀覆	无背景镀覆	轻微背景镀覆
	硝酸铜 (1.9 g/L)	无背景镀覆	无背景镀覆	轻微背景镀覆
	-----	无背景镀覆	无背景镀覆	轻微背景镀覆

[0091] ABS聚合物衬底获得最佳镀覆结果。未观察到背景镀覆。除包括五水合硫酸锰的底涂剂之外,所有PC/ABS聚合物都抑制背景镀覆。除包括五水合硫酸锰的底涂剂观察到显著背景镀覆之外,在大部分PC聚合物上都观察到可接受的结果。

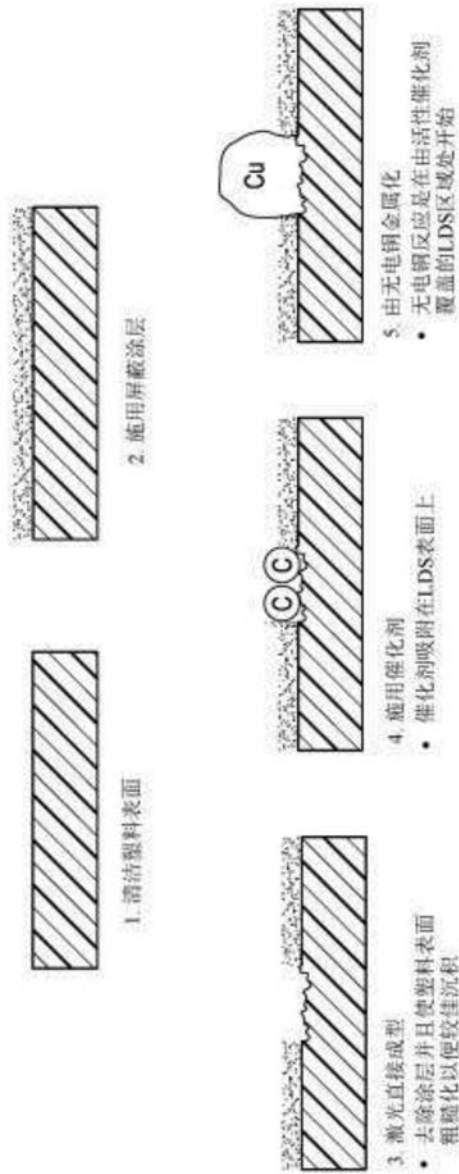


图1