

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C23C 18/28 (2006.01)

C23C 18/22 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02820574. X

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100338259C

[22] 申请日 2002.9.25 [21] 申请号 02820574. X

[30] 优先权

[32] 2001.10.17 [33] US [31] 09/981,587

[86] 国际申请 PCT/US2002/030444 2002.9.25

[87] 国际公布 WO2003/033764 英 2003.4.24

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.16

[73] 专利权人 阿托特德国有限公司

地址 德国柏林

共同专利权人 纳扬·H·乔希

[72] 发明人 纳扬·H·乔希

[56] 参考文献

GB1045086A 1966.10.5

审查员 姜 鹏

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

用银催化剂和无电金属组合物金属化非导电表面

[57] 摘要

一种在非导电表面上形成导电金属层的方法，该方法包括：提供非导电表面；使该非导电表面与含亚锡盐的水溶液或混合物接触，形成敏化表面；使该敏化表面与 pH 范围为约 5 - 约 10 的含银盐的水溶液或混合物接触，形成催化表面；和通过施加无电镀膜溶液到催化表面上，无电镀敷催化表面。

1. 一种在非导电表面上形成导电金属层的方法，该方法包括：
提供非导电表面；
使该非导电表面与含亚锡盐的水溶液或混合物接触，形成敏化表面；
使该敏化表面与 pH 范围为 5 - 10 的含银-氯化物络合物的水溶液或混合物接触，形成催化表面；和
通过施加无电镀膜溶液到催化表面上，无电镀敷催化表面。
2. 权利要求 1 的方法，进一步包括在使表面与亚锡盐的水溶液或混合物接触之前，使表面改性的步骤。
3. 权利要求 1 的方法，进一步包括施加调理剂到非导电表面上。
4. 权利要求 1 的方法，其中亚锡盐是 SnSO_4 、 SnCl_2 、 SnF_2 、 $\text{Sn}(\text{HBF}_4)_2$ 和 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 中的一种或多种。
5. 权利要求 1 的方法，其中银-氯化物络合物的浓度范围为 0.01g/l - 500g/l。
6. 权利要求 1 的方法，其中无电镀膜溶液不含甲醛。
7. 权利要求 1 的方法，其中无电镀膜溶液包括至少一种可无电镀敷的金属，该金属选自银、铜、镍、镉、钯、铂、金、钨和钴。
8. 权利要求 1 的方法，其中非导电表面包括选自丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物/聚碳酸酯、聚酰胺、聚

丙烯、热塑性烯烃、聚苯醚、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚邻苯二甲酰胺、聚氨酯和复合材料中的至少一种。

9. 权利要求 4 的方法，其中亚锡盐的浓度范围为 0.1g/l - 250g/l。

用银催化剂和无电金属组合物金属化非导电表面

技术领域

本发明涉及将金属施加到非导电表面上的方法。

背景技术

在最近三十年中，非导电或介电基质的镀敷已演变成大的市场，它涵盖宽范围的商业应用。典型的应用范围从塑料的装饰镀敷到汽车部件和印刷电路板的制造。

各种方法已针对将金属施加到非导电表面，例如聚合物、玻璃或其它介电材料中产生的问题。尽管许多这样的方法是已知的，但由于各种经济和/或环境因素，无一证明是完全满意的。因此，仍需要进一步的方法将金属施加到非导电表面上。

一般地，已知的方法通过无电镀膜方法施加第一金属，通常是锡，在表面和随后施加的金属之间提供连接，然后施加第二“催化剂”金属，通常是钯，接着施加第三金属层。第三种金属是最感兴趣的金属，即希望被施加以便在非导电表面或基质上提供导电层的金属。

许多常规的方法包括使用钯作为催化剂金属，用于随后金属如铜的无电沉积。然而，钯相当昂贵，有时价格超过金价两倍或更多倍。已提出其它不那么贵的金属，如银作为催化剂。然而，银具有的难点在于它不可能提供足够的催化强度，或可导致随后施加的无电金属的沉积差。由于这些原因，银不是有利的。

因此，在既要经济，又要在感兴趣的非导电表面上提供优良的无电镀膜结果的这种场合下，仍需要催化金属。

发明公开

本发明涉及在非导电表面上形成导电金属层的方法，该方法包括提供非导电表面；使该非导电表面与含亚锡盐的水溶液或混合物接

触，形成敏化表面；使该敏化表面与 pH 范围为约 5 - 约 10 的含银盐的水溶液或混合物接触，形成催化表面；和通过施加无电镀膜溶液到催化表面上，无电镀敷催化表面。

在一个实施方案中，银盐水溶液的 pH 范围为约 6 - 约 9。在一个实施方案中，使非导电表面与亚锡盐接触之前，先与调理剂接触。在一个实施方案中，在非导电表面与亚锡盐接触之前或与调理剂接触之前，改性非导电表面。

本发明的方法提供无电沉积金属层，它是经济的且具有优良的质量。因此，本发明提供解决现有技术中残留问题的方案。

实施本发明的模式

本发明涉及非导电材料的金属化方法，和包括表面改性、敏化、催化和化学镀膜步骤。该方法并不限于，但应当包括下述步骤：

- (i) 敏化表面，为催化剂的施加作准备；
- (ii) 施加金属到表面上，提供用于引发无电镀膜的催化位点；
- (iii) 无电镀膜该表面，提供导电金属层，在此之后可进行电解镀敷步骤。

该方法可进一步包括调理步骤，以改进镀敷塑料时敏化剂和催化剂的难以吸收。

如下所述，在一个实施方案中，在调理步骤之前，首先改性表面，以活化即将要进行随后处理步骤的表面。这种表面改性可包括，例如用铬酸、铬酸/硫酸处理、等离子蚀刻和溶剂溶胀。这种方法是本领域已知的，和视需要可对非导电材料使用任何这种方法。

非导电基质

该方法适合于非导体聚合物基质的金属化，所述基质包括例如，ABS、ABS/PC、聚酰胺(PA)、聚丙烯(PP)、热塑性烯烃(TPO)、聚苯醚(PPO)、聚苯醚(polyphenylene ether)、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺(PEI)、聚醚醚酮(PEEK)、聚苯硫醚、聚邻苯二甲酰胺、聚氨酯(PU)及其共混物以及诸如环氧-玻璃层压材料之类的复合材料。

另外的非导电基质包括各种各样的非导电材料，其中包括合成树

脂，如热塑性、热固性和弹性体聚合物，以及玻璃。在一个实施方案中，基质是复合材料，例如环氧-玻璃、酚醛塑料-纸张或聚酯-玻璃；和在电路板制造中使用的典型复合材料，包括挠性电路或高温场合用的聚酰亚胺；可容易打孔的纸张/酚醛塑料：NEMA 级 FR-2；机械性能比纸张/酚醛塑料好的纸张/环氧：NEMA 级 FR-3；具有良好机械性能的玻璃/环氧和织造玻璃纤维：NEMA 级 FR-4、FR-5；和适合于某些场合的无规玻璃/聚酯：NEMA 级 FR-6。

合适的典型热固性聚合物材料包括聚环氧化物；酚醛树脂；氨基塑料；不饱和聚酯；聚酰亚胺；和聚酰胺。具体的热固性聚合物材料包括环氧树脂；酚醛树脂，例如苯酚、间苯二酚和甲酚的共聚物；以及聚酰亚胺。可由另外含有填料和/或增强剂的这种聚合物材料，如玻璃填充的环氧或苯酚基材料，模塑非导电基质。可存在于聚合物内的其它添加剂包括天然纤维，如棉、纸张和纤维素；合成纤维；炭黑；粉状氧化铝；氧化硅微粒；蜡等，用作填料、颜料、增强剂、脱模剂等。

在一个实施方案中，非导电表面是热塑性聚合物。热塑性烯烃尤其包括聚乙烯类和聚(α -烯烃)类，如聚(1-丁烯)和聚(1-己烯)，其中烯烃可包括 3 - 20 个碳原子，和可以是支链或直链化合物。合适的热塑性聚合物材料包括聚烯烃，如高和低密度聚乙烯、聚丙烯、聚氟乙烯、乙烯-丙烯共聚物等；聚缩醛；聚氯乙烯及其共聚物；聚醋酸乙烯酯；聚砜；聚硫醚，其中包括聚亚烷基硫醚和聚亚芳基硫醚；聚苯乙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物；聚酰胺如聚(亚己基己二酰胺)、聚己内酰胺、聚(亚己基癸二酰胺)和聚(十一酰胺)；聚酰亚胺；聚酯酰亚胺；聚醚酰亚胺；聚碳酸酯；聚酯碳酸酯；聚苯醚；聚丙烯酸类如聚(甲基丙烯酸酯)、聚丙烯酸和聚丙烯腈；纤维素酯；聚氨酯；和聚酰胺酰亚胺。在一个实施方案中，热塑性聚合物是聚烯烃，例如聚丙烯；聚砜或聚碳酸酯。在一个实施方案中，聚合物是 ABS 共聚物。有用的弹性体的实例是天然和合成橡胶；硅氧烷橡胶；聚氨酯弹性体；和丁腈橡胶。

前述非导电基质的列举打算作为例举，而不是限制。本领域的技术人员可合适地选择其它合适的非导电基质。

在本发明整个说明书和权利要求中，可结合各范围和比例的上下限。

非导电表面的改性

在一个实施方案中，本发明的方法包括清洗非导电基质。在典型的清洗中，清洗将要处理的非导电基质的表面，除去沉积物如指印、脂肪和油等有机物质，和/或由于静电作用沉积的灰尘。常规的脱脂剂可用作处理溶液。例如，可使用碱性脱脂剂或类似物。

在一个实施方案中，在使用本发明的方法之前，对非导电基质施加用于表面改性的物理/化学预处理。表面改性导致具有增加表面积和在随后的步骤中对金属离子的连接具有增加敏感度的变糙表面。表面改性预处理拟提高随后步骤中金属的连接。表面改性处理可包括例如溶剂溶胀、铬酸蚀刻、非-铬酸蚀刻、等离子处理或表面制备用的其它已知方法，如层压和从非导电基质上除去变糙的金属层。

表面改性处理可选择溶解或除去非导电基质的一部分表面，以提供锚接效果。这种处理可改进随后施加的金属的粘接。通过常规方法进行表面改性。例如，可将待处理的基质浸渍在铬酸和硫酸的溶液中。

在一个实施方案中，蚀刻或表面改性的步骤包括用铬酸(Cr^{6+})溶液处理。在一个实施方案中，铬酸溶液包括硫酸。铬酸溶液内的铬酸浓度可从约 20%变化到约 80 重量%。在其中硫酸存在于铬酸溶液内的一个实施方案中，硫酸浓度可从约 20%变化到约 45 重量%。

当铬酸用于改性非导电基质时，在许多情况下铬离子在随后的步骤中，变为令人讨厌的不想要的物质，这是由于可能交叉污染和环境因素所致。为了除去铬离子，在一个实施方案中，铬酸蚀刻步骤之后进行施加还原剂或中和剂的步骤。这一处理除去六价铬并将其还原成三价铬，三价铬的危险比六价铬小得多。合适的还原剂包括，例如亚硫酸钠和亚硫酸氢钠、羟胺或胍的酸式盐、蔗糖、硼氢化钠等。

可合适地使用的其它化学蚀刻剂包括，例如碱性高锰酸盐、碱性胺溶液、硫酸/硝酸混合物、硫酸/羧酸混合物和诸如氯乙酸之类的酸。

在一个实施方案中，表面改性包括用溶剂处理，它引起聚合物的非导电材料的表面溶胀并变得较容易蚀刻。当使用本质上是疏水和/或具有非常低的表面孔隙率的那些聚合物材料，如各种聚酰亚胺(包括聚醚酰亚胺)时，这可能是特别理想的。

不同的预处理对不同的聚合物来说是合适的。例如，不同的聚合物对不同的溶剂敏感。一些聚合物，如聚酰胺，不应当用强酸性试剂处理。因此，为了优化在特定的聚合物材料的这种预处理中使用的蚀刻剂、溶剂或蚀刻剂和溶剂的组合，可要求一定量数量的反复试验。

溶剂的选择在一定程度上取决于将要金属化的具体的聚合物非导电材料。合适的溶剂是本领域已知的，和可以合适地选择。合适的溶剂包括例如乙二醇醚酯类如醋酸酯、N-烷基吡咯烷酮、脂族醇、脂族胺、碱金属氢氧化物、丁基和乙基 Cellosolve®(丁基是 2-丁氧基乙醇)、丁基 Carbitol®(2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇)和乙二醇。其它有用的溶剂包括醋酸 2-丁氧基乙酯(EBA)、丙二醇单甲醚(Dowanol PM)和丙二醇单甲醚醋酸酯(Dowanol PMA)。

其它合适的溶剂的实例包括酰胺(例如 N,N-二甲基甲酰胺和 N-甲基-2-吡咯烷酮)、腈(例如乙腈)、胺(例如三乙醇胺)、二甲亚砜、碳酸亚丙酯和 γ -丁内酯、醋酸乙酯和醋酸丁酯。N,N-二甲基甲酰胺特别适合于聚醚酰亚胺的预处理。其它溶剂包括苯甲醛、酮如环己酮、丙酮、甲乙酮等；醋酸；二硫化碳等。

这种溶剂的组合可包括例如，含碱金属氢氧化物和至少一种乙二醇醚或其它合适溶剂的碱性水溶液。在一个实施方案中，溶胀剂是碱金属氢氧化物和乙二醇醚混合物的组合。在另一实施方案中，使用丁基 Cellosolve®、丁基 Carbitol®和乙二醇的混合物。视需要，表面活性剂可与前述溶剂组合。

可在合适的温度，例如约 0°C - 约 100°C 的温度范围下，进行表

面改性预处理。在一个实施方案中，在约 15°C - 约 50°C 的温度范围内，或约 25°C - 约 35°C，或在接近室温下，进行表面改性预处理。

可进行合适时间的表面改性预处理，例如时间范围为约 1 秒 - 约 100 分钟。在一个实施方案中，进行约 30 秒 - 约 5 分钟时间的表面改性预处理。

可在非导电基质表面的表面改性预处理中使用等离子处理。聚合物表面的等离子处理可改进表面性能，如可使表面变糙，或在随后的步骤中，使表面更易于连接金属离子。合适的等离子体包括，例如惰性气体或氧气、各种低级烃(例如甲烷或丁烷)的等离子体，和试剂如水和乙醇的组合。随后的等离子表面处理也是已知的，如包括首先用惰性气体或氧气的等离子体处理，接着烃等离子体处理的那些。可合适地选择这种等离子处理。

取决于非导电表面的本性，和取决于其它因素，如环境或经济因素，等离子预处理，而不是溶剂预处理可能是合适的。

在表面改性预处理之后，洗涤树脂基质，以除去残留在树脂基质表面上的任何蚀刻溶液，如铬酸或类似物。当使用盐酸的稀溶液或如上所述使用含还原剂如硫酸氢钠的溶液进行清洗时，可从表面上除去铬酸。在一个实施方案中，还原剂包括在下述表面调理步骤中，从而避免了添加中和任何残留氧化剂的额外步骤的需求。

表面调理

在一个实施方案中，用调理剂处理非导电表面。可独立于表面改性预处理，施加调理剂，尽管一般地，表面调理(若存在的话)之后跟着非导电表面的表面改性预处理(若存在的话)。

在一个实施方案中，调理剂包括表面活性剂。表面活性剂可以是一种或多种非离子、阴离子、阳离子或两性表面活性剂。合适的表面活性剂是以下披露的在无电沉积中使用的那些。

在一个实施方案中，调理剂包括中和或还原剂，以除去和/或还原任何残留的铬酸。在一个这样的实施方案中，中和和/或还原剂被引入调理剂中，和在铬酸蚀刻步骤之后，在调理步骤之前，不需采用中

和/或还原铬酸的独立步骤。

在一个实施方案中，在调理步骤中，包括还原剂的酸式盐的中和剂被施加到非导电基质上。还原剂可以是一种或多种胍(它可以以诸如水合胍、硫酸胍、中性硫酸胍或马来酸胍之类衍生物的形式存在)、羟胺、单-、二-或三-乙醇胺、乙醇酸、诸如甲醛、苯甲醛、乙二醛、香草醛或乙醛之类的醛、次磷酸盐、诸如 NaBH_4 或 KBH_4 之类的氢硼酸盐、N-二甲基胺硼烷 (DMAB)、N-二乙基胺硼烷 (DEAB)、硫代硫酸钠、抗坏血酸钠、单糖、二糖或多糖，例如蔗糖。还原剂的酸式盐的酸可以是无机酸如盐酸、硫酸或磷酸，或它可以是磺酸，或它可以是羧酸。

单糖的其它实例尤其包括葡萄糖、右旋糖、葡萄糖酸内酯、吡喃葡萄糖、果糖和这些物质的任意混合物。二糖的实例尤其包括蔗糖、乳糖、麦芽糖和这些物质的任意混合物。单糖的实例尤其包括藻酸、纤维素、淀粉、糖原、支链淀粉和这些物质的任意混合物。

在一个实施方案中，中和剂是 Futuron®中和剂，它含有还原剂的酸式盐，和可获自 Atotech Deutschland GmbH。

在一个实施方案中，在调理步骤中，含至少一种表面活性剂和至少一种脂族胺的调理剂被施加到非导电基质上。在一个实施方案中，至少一种表面活性剂是一种或多种非离子、阴离子、阳离子或两性表面活性剂。

在一个实施方案中，调理剂是 Conditioner CC-301，它含有表面活性剂和脂族胺的混合物，且获自 Atotech Deutschland GmbH。在另一实施方案中，调理剂是 Futuron®-C Conditioner，它也含有表面活性剂和脂族胺的混合物，且获自 Atotech Deutschland GmbH。

在一个实施方案中，以上披露的各中和剂和调理剂的结合物被施加到非导电基质上，在一个这样的实施方案中，使用 Futuron® Neutralizer 和 Conditioner CC-301 的结合物。在另一个这样的实施方案中，使用 Futuron® Neutralizer 和 Futuron®-C Conditioner 的结合物。

可在合适的温度，例如约 0°C - 约 100°C 的温度范围下，进行调理步骤。在一个实施方案中，在约 15°C - 约 50°C 的温度范围内，或约 25°C - 约 35°C ，或约室温下，进行调理步骤。

调理步骤可进行合适的时间段，例如约 1 分钟 - 约 100 分钟的时间范围。在一个实施方案中，调理步骤进行约 2 - 约 5 分钟。

敏化步骤

在表面改性、调理和其它准备的起始步骤之后，在敏化步骤内，用敏化溶液处理非导电表面。在一个实施方案中，敏化溶液包括锡(II)(Sn^{2+})的水溶液。可以以 SnCl_2 、 SnSO_4 、 SnF_2 、 $\text{Sn}(\text{HBF}_4)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 、草酸锡或其它合适的锡(II)的可溶盐溶液形式提供锡(II)。锡(II)盐可溶解在对应于该盐的酸或另一合适的酸内。例如， SnCl_2 可以溶解在盐酸的水溶液中，和 SnSO_4 可以溶解在硫酸的水溶液中，和 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 可以溶解在甲磺酸的水溶液中。或者，锡(II)盐可以溶解在与盐的相反离子不相对应的酸内。

锡(II)盐可以以约 0.1g/l - 约 250g/l 的浓度范围存在于敏化溶液内。在一个实施方案中，锡(II)盐以范围为约 1g/l - 约 100g/l ，或约 5g/l - 约 50g/l ，或约 10g/l - 约 25g/l 或约 10g/l 的浓度，存在于敏化溶液内。在一个实施方案中，锡(II)盐以饱和溶液形式存在，即在其溶解的含水介质内其溶解度的上限下存在。

可以在合适的温度，例如约 0°C - 约 100°C 的温度范围内进行敏化步骤。在一个实施方案中，在约 15°C - 约 50°C 的温度范围内，或约 25°C - 约 35°C ，或约室温下进行敏化步骤。

敏化步骤可进行合适的时间段，例如时间范围为约 0.1 分钟 - 约 100 分钟。在一个实施方案中，敏化步骤进行约 30 秒 - 约 10 分钟，或约 1 分钟 - 约 5 分钟，或约 2 分钟。

催化步骤

在敏化步骤之后，在催化步骤中，用含银离子的催化溶液处理敏化的非导电表面。催化溶液包括银离子(Ag^+)的水溶液。在一个实施方案中，向催化溶液提供硝酸银(AgNO_3)形式的银离子。在另一实施

方案中，向催化溶液提供硫酸银(AgSO_4)形式的银离子。以其它银化合物形式提供银离子，但硝酸银最常用且是容易获得的银盐，并且它极易溶于水。

在现有技术中已发现，银离子作为非导电基质的无电镀膜用催化剂通常不是满意的，本发明的发明者已发现，与现有技术的教导相反，在这一应用中，在合适的条件下银提供优良的结果。在现有技术中，当在这种催化场合中使用银时，银离子存在于酸性介质中。本发明的发明者已发现，当银离子存在于 pH 范围为约 5 - 约 10 的溶液中时，获得优良的无电镀膜催化作用。在一个实施方案中，溶液的 pH 范围为约 6 - 约 9。本发明的发明者已发现，pH 不应当为酸性，即低于约 5，和 pH 不应当增加到使银变为光敏的程度，例如高于约 10。因此，pH 高于 10 的碱性银溶液将不是令人满意的。

因此，根据本发明的一个特定特征，催化溶液基本上为中性 pH，即它的 pH 范围为约 5 - 约 10，或 pH 范围为约 6 - 约 9，或 pH 范围为约 6.5 - 约 8.5，或 pH 范围为约 7 - 约 8，或 pH 为约 6.5。硝酸银在水中的溶液，在不存在其它添加剂的情况下，pH 为约 6.5。在一个实施方案中，银离子存在于基本上由去离子水组成且 pH 为约 6.5 的溶液中。在 pH 5 - 约 pH 10 范围内的这些 pH 值在此处定义为基本上中性。

在一个实施方案中，催化溶液除了包括银离子之外，还包括诸如单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺之类的试剂和银离子用络合剂。在一个实施方案中，银离子以氯化物络合物的形式存在于含氯化钙的溶液中。在这一氯化物络合物中，氯化钙是一种不含酸的氯离子原料。

银盐可以以约 0.01g/l - 约 500g/l，优选约 0.1g/l - 约 250g/l 的浓度范围存在于催化溶液中。在一个实施方案中，银以约 0.5g/l - 约 100g/l 的浓度范围，或约 5g/l - 约 50g/l，或约 10g/l - 约 25g/l，或约 10g/l 存在于催化溶液中。在一个实施方案中，银以约 500mg/l 的浓度存在，和在一个实施方案中，以约 50g/l 的浓度存在。在一个实施方案中，银盐以饱和溶液形式存在，即在其溶解的含水介质内其溶解度的上限下存在。

可以在合适的温度，例如约 0°C - 约 100°C 的温度范围内进行催化步骤。在一个实施方案中，在约 15°C - 约 50°C 的温度范围内，或约 25°C - 约 35°C ，或约室温下进行催化步骤。

催化步骤可进行合适的时间段，例如时间范围为约 0.1 分钟 - 约 100 分钟。在一个实施方案中，催化步骤进行约 30 秒 - 约 10 分钟，或约 1 分钟 - 约 5 分钟，或约 2 分钟。

无电镀膜步骤

在催化步骤(在该步骤中，将银催化剂施加到非导电表面上)之后，通过无电镀膜步骤施加金属层。无电镀膜步骤可以是与该方法的前述步骤相容，即与银催化剂相容的任何合适的无电镀膜方法。

在无电镀膜步骤的一个实施方案中，可通过在含水无电金属镀敷组合物中浸渍催化的非导电表面，将一种或多种选自铜、镍、铟、钯、铂、金、钇、钴和这些金属的合金中的镀敷金属沉积在非导电表面上，所述含水无电金属镀敷组合物包括至少一种溶液-可溶的金属化合物或选自一种或多种镀敷金属的金属盐，所述镀敷金属选自银、铜、镍、铟、钯、铂、金、钇、钴和其中的两种或多种的混合物。

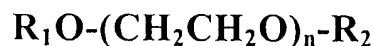
可通过与本发明方法的前述步骤相容的任何已知的无电镀膜方法，进行无电镀膜步骤。在一个实施方案中，无电镀膜步骤不包括使用低 pH 的溶液，例如不小于 pH 约 5 的溶液。在一个实施方案中，在约 5 - 约 14 的 pH 范围内进行无电镀膜步骤。在另一实施方案中，在约 6 - 约 12 的 pH 范围内进行，在又一实施方案中，在约 5.5 - 约 11 的 pH 范围内进行，和在其它实施方案中，在约 6 - 约 7 的 pH 范围内进行，或在约 10 的 pH 下，或在约 11 - 约 13.5，或在 11 - 约 14 的 pH 范围内进行。

在一个实施方案中，在无电镀膜步骤中施加无电铜层。在一个实施方案中，通过美国专利 No.4,303,443('443 专利)中所述的方法施加无电铜层。'443 专利的方法使用三种无电镀铜溶液之一。在一个实施方案中，'443 专利使用无电镀铜溶液，该溶液包括水、水溶性铜盐、铜离子的络合剂、还原剂、pH-控制剂和至少一种'443 专利的第

4 栏 1-38 行中所述且具有所示通式的仲和叔烷基亚烷基氨基胺稳定剂。在另一实施方案中，'443 专利使用无电镀铜溶液，该溶液包括水、水溶性铜盐、还原剂、pH-控制剂、稳定剂和至少一种铜离子的络合剂，该铜离子的络合剂是在'443 专利的第 4 栏 39 行-第 5 栏 17 行中所述且具有所示通式的亚烷基二胺四烷基酸或盐或亚烷基二胺二醇二烷基酸或盐。在另一实施方案中，'443 专利使用无电镀铜溶液，它包括水、水溶性铜盐、铜离子的络合剂，还原剂、pH-控制剂，和至少一种铜离子的络合剂，该铜离子的络合剂选自在'443 专利的第 5 栏 18-55 行中所述且用所示通式表示的环胺化合物。'443 专利公开了可使用约 11-约 13.5 的 pH 范围。

在另一实施方案中，通过美国专利 No.4,548,644('644 专利)中所述的方法施加无电铜层。'644 专利的方法使用无电铜沉积溶液，它包括：

- (a) 铜离子、这些铜离子的络合剂、还原剂和 pH-调节剂；
- (b) 下式的聚氧乙烯醚：

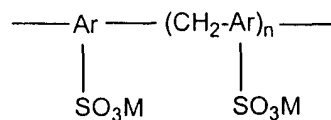


其中 R_1 和 R_2 独立地为氢、具有 1-18 个碳原子的烷基，或具有 1-18 个碳原子的烯基，但 R_1 和 R_2 不能同时为氢；和 n 是 2 或更大的正数，和

(c) 选自无机氰化物和 α,α' -联吡啶中的至少一种。'644 专利中的铜离子络合剂是可与铜离子反应形成可溶于碱性水溶液内的化合物。'644 专利中络合剂的典型实例是乙二胺四乙酸(EDTA)、其钠盐、Rochelle 盐、N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺、三乙醇胺、亚乙基次氨基四乙醇等。作为还原剂，'644 专利公开了甲醛、低聚甲醛等。作为 pH-调节剂，'644 专利公开了碱性氢氧化物，如氢氧化钠和氢氧化钾等。'644 专利公开了可使用约 11.5-约 13 的 pH 范围。

在其它实施方案中，可使用其它已知的无电铜溶液。例如，在美国专利 No.4,171,225、4,643,793、5,076,840 和 5,298,058 中公开了施加无电铜层的合适方法。

在一个实施方案中，在无电镀敷步骤中施加无电镍层。在一个实施方案中，通过美国专利 No.5,269,838('838 专利)中所述的方法施加无电镍层。'838 专利的方法使用无电镀膜溶液，该溶液包括镍离子、镍离子的螯合剂、还原剂、一种或多种芳基磺酸与甲醛水的缩合物的可溶盐和亚硫基二乙酸。芳基磺酸与甲醛水的缩合物具有如下述的结构：



其中 Ar 基可以相同或不同，是苯基或萘基(它们各自可被 C₁-C₁₆ 烷基取代)，M 表示 Na、K、Ca 或 NH₄，和 n 是等于或大于 6 的整数。'838 专利中，在无电镀敷溶液内的螯合剂包括胺，如乙二胺、三乙醇胺、四亚甲基二胺、二亚乙基三胺、EDTA 和次氨基三乙酸(NTA)；焦磷酸如焦磷酸钾；氨；和羧酸如羟基羧酸、氨基羧酸、单羧酸和多羧酸。'838 专利中，在无电镀敷溶液内的还原剂包括次磷酸盐如次磷酸钠；碱金属硼氢化物如硼氢化钠；可溶硼烷化合物如二甲基胺硼烷(DMAB)和三甲基胺硼烷(TMAB)；也可用作溶剂的可溶硼烷化合物如二乙基胺硼烷和异丙基胺硼烷；和胼。'838 专利公开了优选的 pH 范围为约 6 - 约 7，或更高。

在其它实施方案中，可使用其它已知的无电镍溶液。例如，在美国专利 No.5,648,125 和 6,143,059 中公开了施加无电镍层的合适方法。

在一个实施方案中，在无电镀膜步骤中施加无电银层。在一个实施方案中，通过美国专利 No.5,645,628('628 专利)中所述的方法施加无电银层。'628 专利的方法使用无电镀膜浴，它包括含银离子的银物质，在其化学式中不含金属的银离子用还原剂，在其化学式中不含金属的银离子用络合剂，和在其化学式中不含金属的 pH-控制剂。'628 专利揭示了该方法也可用于铜、镍、钴、钯和金的无电施加。'628 专利揭示了还原剂包括选自酒石酸、在其化学式中不含金属的酒石酸盐、单糖、二糖、多糖、胼、胼的衍生物、醛和多元醇中

的至少一种物质。'628 专利揭示了银和铜用络合剂包括选自亚乙基二胺、亚乙基二胺衍生物、氨和三乙醇胺中的至少一种物质。'628 专利揭示了铵盐和氨 pH 控制剂对于调节银和铜的无电镀膜溶液的 pH 是有用的，其中四甲基氢氧化铵(TMAH)优选与银一起使用。至于镀银，'628 专利揭示了还原剂优选是酒石酸，络合剂优选是亚乙基二胺，和 pH 控制剂优选是 TMAH。'628 专利揭示了可通过无电镀膜，在约 10 的 pH 下沉积银。可在本发明的范围内使用与本发明相容的其它已知的无电银沉积方法。

在一个实施方案中，在无电镀膜步骤中施加无电金层。在一个实施方案中，通过美国专利 No.5,614,004('004 专利)中所述的方法施加无电金层。'004 专利的方法使用碱金属氰化物、硼-基还原剂、碱金属氢氧化物作为 pH 控制剂，和铊和/或铅化合物，其中将 0.1 - 10g/l 螯合剂加入到无电镀金溶液中。'004 专利揭示了螯合剂可以是至少一种二亚乙基三胺五乙酸、EDTA 和 NTA。'004 专利揭示了作为金属的铊化合物和/或铅化合物的浓度为 0.1 - 50ppm。'004 专利揭示了铊化合物可以是至少一种甲酸铊、硫酸铊、氧化铊、丙二酸铊和氯化铊，和铅化合物可以是至少一种柠檬酸铅、乙酸铅和氧化铅。'004 专利揭示了硼-基还原剂是至少一种二甲基氨基硼烷、硼氢化钾和硼氢化钠。'004 专利揭示了该溶液的 pH 值为 11 - 14。'004 专利揭示了该溶液可进一步包括 5 - 500mg/l 氰基苯磺酸钠和/或对硝基苯甲酸。可在本发明的范围内使用与本发明相容的其它已知的无电金沉积方法。

如上所述，可在本发明的范围内，通过与本发明相容的合适的无电镀膜方法，沉积其它金属如铟、钯、铂、钨和钴以及所揭示的金属的任何一种的合金。

可以在合适的温度，例如约 0°C - 约 100°C 的温度范围内进行无电镀膜步骤。在一个实施方案中，在约 15°C - 约 50°C 的温度范围内，或约 25°C - 约 35°C，或约室温下进行无电镀膜步骤。

可经合适的时间段，将无电镀膜溶液施加到催化的非导电表面

上，例如约 1 秒 - 约 100 分钟。在一个实施方案中，将无电镀膜溶液经约 10 秒 - 约 10 分钟，或约 15 秒 - 约 200 秒的时间段施加到催化的非导电表面上。

稳定剂

在一个实施方案中，无电镀膜溶液进一步包括稳定剂。在一个实施方案中，稳定剂是在无电镀铜溶液中使用的任何已知稳定剂，例如氰化钠、2,2'-联吡啶、邻菲咯啉、2-巯基苯并三唑、苯并咪唑硫醇和二乙基硫脲。在一个实施方案中，无电镀膜溶液包括稳定剂，如获自 Atotech Deutschland GmbH 的 Stabilizer Covertron Cu。

在另一实施方案中，稳定剂是无电镀镍用的任何已知的稳定剂，其中包括例如铅、镉、铋、锑和汞的离子。

稳定剂可以在合适的浓度，例如约 1ppm - 约 50ppm 下存在。

另外的组分

在一个实施方案中，无电镀膜溶液进一步包括铜络合物。在一个实施方案中，铜络合物包括商购的配料溶液如获自 Atotech Deutschland GmbH 的 Covertron Cu。Covertron Cu Make-Up 是一种无甲醛的铜络合物溶液。在一个实施方案中，无电镀膜溶液包括铜络合物溶液如 COPPERSHIELD® LT。COPPERSHIELD® LT 是一种含甲醛的无电铜浴。

在一个实施方案中，无电镀膜溶液进一步包括 pH 校正添加剂，如获自 Atotech Deutschland GmbH 的 Covertron pH Correction Solution。

在一个实施方案中，无电镀膜溶液进一步包括另外的无电铜沉积速度稳定剂。一种这样的稳定剂获自 Atotech Deutschland GmbH。

在一个实施方案中，无电镀膜溶液进一步包括还原剂如胍或二甲基氨基硼烷(DMAB)。在一个实施方案中，DMAB 是获自 Atotech Deutschland GmbH 的 NEOGANTH® WA 还原剂溶液。

可在使用无电浸渍、喷镀、溢流(flood)或梯流(cascade)施加方法，镀敷催化的非导电基质中，使用以上所述的无电镀膜组合物。可

通过将各组分加入到水中制备本发明方法中有用的无电镀膜组合物。可以按照任何顺序添加各组分。可机械搅拌或用来自例如起泡器的低压空气搅拌组合物。

在连续方法中，可通过将基质浸渍(immerse)或浸入(dip)在温度维持在约 0°C - 至少约 90°C 的无电镀膜组合物内，使催化的非导电基质与无电镀膜组合物接触。在一个实施方案中，组合物的温度范围为约 25°C - 约 35°C。在一个实施方案中，组合物的温度范围为约 20°C - 约 50°C。在另一实施方案中，组合物的温度范围为约 35°C - 约 45°C。在另一实施方案中，组合物的温度范围为约 5°C - 约 25°C。在另一实施方案中，组合物的温度范围为约 15°C - 约 35°C。

镀敷时间可根据沉积的无电镀敷金属涂层或层的所需厚度而变化。在一个实施方案中，将非导电表面浸渍在无电镀膜组合物内经约 1 秒一直到约 15 分钟的时间范围。在另一实施方案中，将非导电表面浸渍在无电镀膜组合物内经约 1 分钟到约 2 分钟的时间范围。在另一实施方案中，非导电表面维持在无电镀膜组合物内约 1 - 约 5 分钟。在另一实施方案中，非导电表面可维持在无电镀膜组合物内约 5 - 约 60 分钟。可选择时间，以便提供所需的金属涂层质量和厚度。

可以以约 0.001 - 约 2 微米(0.4 - 80 微英寸(μin); $1\mu\text{in} = 0.0254$ 微米)的层厚施加无电镀敷的金属。一般地，无电金属可镀敷到任何所需的厚度。然而，无电镀敷的金属仅需要足以在基质的非导电表面上提供导电表面的厚度即可。一旦导电表面安装就位，可通过其它常规的方法如电镀施加另外的金属。这种方法通常不如无电金属镀敷如，此处所述的那么昂贵。因此，尽管可沉积较厚的层，但仅需要通过无电金属镀敷步骤沉积提供随后的电镀步骤用电镀表面所需的最小厚度。这一最小厚度可以如无电镀敷的金属的单一原子层一样薄。

通过本发明方法生产的金属层致密且紧密粘结在下面的非导电基质上。

实施例

实施例 1:

按照标准的铬酸蚀刻方法，首先蚀刻 ABS(获自 GE Plastics 的 EPBM-3570)样板，然后在还原剂/调理剂步骤中处理。还原剂/调理剂是两种 Atotech 产品，Futuron Neutralizer 和 Conditioner CC-301 的混合物。该混合物是含有盐酸、还原剂和非离子与两性表面活性剂混合物的酸性组合物。然后在室温下，将这样处理的板在氯化亚锡水溶液(SnCl_2 15g/l, HCl 15 体积%)中浸渍 2 分钟，接着彻底漂洗，并在室温下，在下述银催化剂组合物之一中加工 2 分钟。

物质	
硝酸银	500mg/l
甲磺酸(70%)	无
三乙醇胺	2 ml/l
去离子水	平衡量
pH	~ 8.0

漂洗这样催化的板，并在约 49°C 下，在下述无甲醛的无电铜组合物中镀敷：

物质	体积%
Make-up Solution Covertron Cu(Atotech) (乙二胺-铜络合物体系)	10.00
PH Correction Solution Covertron (Atotech)	3.25
Stabilizer Covertron Cu(Atotech)	0.30
无电铜速度稳定剂(Atotech)	0.20
硼氢化钠溶液(12%)	0.20
去离子水	平衡量

在样板的所有的非导电表面上观察到非常均匀的覆盖层。

对比实施例 1

如实施例 1 所述，处理 ABS(获自 GE Plastics 的 EPBM-3570)板的第 2 块样板，所不同的是，银溶液如下所述：

物质	
硝酸银	500mg/l
甲磺酸(70%)	5.00 ml/l
三乙醇胺	无
去离子水	平衡量
pH	~ 2.5

以与实施例 1 所述的相同方式无电镀膜该样品。然而，在银溶液处于酸性 pH 下的该实施例中，在所有样板上，镀敷覆盖率差，且不均匀。

实施例 2

在增塑溶胶涂布的支架上放置 ABS (EPBM-3570, GE Plastics)、ABWPC (Cycloy MC-1300, GE Plastics)、聚酰胺(Capron 8260, Allied Signal)和聚丙烯(PP)，在铬酸/硫酸蚀刻溶液中蚀刻(聚酰胺例外)，接着以与实施例 1 相同的还原剂/调理剂中处理。在实施例 1 的氯化锡溶液中处理这种样品，在硝酸银溶液(800ppm AgNO₃ 溶液，pH ~ 6.5)中催化，然后在实施例 1 的无甲醛的无电铜溶液中镀敷。

在所有 4 种方案中观察到非常均匀的金属覆盖。在增塑溶胶的支架涂层上没有观察到铜的镀敷。

实施例 3

通过实施例 1 中所述的铬酸蚀刻和调理剂/中和剂，然后用 5.0g/l 在 2 体积%盐酸内的氯化锡(II)，然后在硝酸银水溶液(银离子浓度 50g/l)中处理实施例 2 中使用的相同塑料基质。使用下述条件，在 Atotech 的 COPPERSHIELD® LT，一种甲醛基无电铜浴镀敷如此催化的样品。

COPPERSHIELD® LT A 部分	8.0 体积%
COPPERSHIELD® LT B 部分	8.0 体积%
无电铜稳定剂	0.1 体积%

在所有 4 种方案中观察到非常均匀的金属覆盖。在增塑溶胶的支架涂层上没有观察到铜的镀敷。

实施例 4

如实施例 2 所述，放置两套 ABS、ABS/PC、聚苯醚(PPO)、聚丙烯(PP)和环氧-玻璃层压材料样板，并蚀刻。通过 CC-301 调理剂加工第一套这样的样板。第 2 套没有如此调理，而是直接进行锡处理步骤。接着通过氯化锡溶液，然后银溶液，和无电铜组合物处理所有样板 5 分钟，各步骤如实施例 2 所述进行。

在所有方案中观察到非常均匀的电铜沉积。在 ABS/PC 共混物、聚丙烯、聚苯醚和环氧-玻璃的方案中，通过调理剂 CC-301 加工的样板显示出镀铜的更快速引发和有时更好的覆盖率，与不用调理剂 CC-301 加工的那些相比。在 ABS 塑料上镀敷引发和覆盖率在这两种条件下几乎相同。在任一方案中，在塑料支架涂层上没有观察到镀膜。

实施例 5

通过实施例 3 所述的调理、敏化和催化步骤，接着无电镀铜步骤加工不同等级(密度)的聚氨酯泡沫体样品。在所有方案中观察到非常均匀的电铜覆盖。

实施例 6

采用实施例中的铬酸蚀刻和还原剂、调理剂/中和剂，加工 ABS 样板，然后，在如下所述的不同锡(II)敏化溶液中处理。

物质	I	II	III	IV	V
氯化锡(II)	10g/l				
硫酸锡(II)		10g/l			
氟化锡(II)			10g/l		
甲磺酸锡(II)				10g/l	
草酸锡(II)					10g/l*
盐酸(37%)	20ml/l				
硫酸(98%)		10ml/l	10ml/l		10ml/l
甲磺酸(99%)				10ml/l	
DI 水	平衡量				

*饱和溶液

然后用硝酸银和硫酸银催化剂处理敏化部分，接着进行无甲醛的无电镀铜步骤。在所有方案中观察到良好的镀铜覆盖率。然而，与其余的锡溶液相比，氟化锡样品显示出有点较慢的镀敷引发。

实施例 7

在合适的预处理(参见以下的备注)之后，通过蚀刻和还原步骤加工工程塑料 NORYL® MX5553(改性的聚苯醚)、ULTEM® 1010-1000(聚醚酰亚胺)、碳填充的 PEEK(聚醚醚酮)、SUPEC® G301RA(聚苯硫醚)、SEQUEL® 1440(获自 Solvay 的 TPO)和 AMODEL® ET-1002L(改性的聚邻苯二甲酰胺)的样板。然后通过调理剂 CC-301/HC F45，两种 Atotech 调理剂产品的混合物(阳离子、非离子和两性表面活性剂的共混物)加工这样蚀刻的部分，接着如实施例 4 所述进行敏化、催化和无电镀铜步骤。在所有方案中，在 3 分钟内观察到良好的无电镀敷覆盖率，但 NORYL® MX5553 例外，它由于缓慢引发导致需要花费约 10 分钟才获得完全覆盖。

在实施例 7 中，预处理随确切的物质而变化。NORYL®和 SEQUEL®用铬酸蚀刻。ULTEM®用长链醇的碱性溶液处理。PEEK 用卤化溶剂，接着硫酸基蚀刻剂处理。SUPEC®用硫酸/硝酸蚀刻剂处理。聚酰胺不用酸处理，相反，聚酰胺仅用溶剂处理。

实施例 8

用铬酸蚀刻、铬中和剂/调理剂，锡(II)溶液(在 50ml/l 37%盐酸内的 75g/l 氯化亚锡)，接着用银催化剂溶液(硝酸银，10g/l)处理 PG-298 ABS 样品。然后，在约 38°C 下，在下述无电铜浴中，用二甲基氨基硼烷(DMAB)作为还原剂镀敷这些催化的样品约 4 分钟。

Covertron Make-up 溶液	5.0 体积%
Covertron pH 调节剂溶液	2.0 体积%
Covertron 稳定剂溶液	0.2 体积%
NEOGANTH® WA 还原剂(DMAB 溶液)	0.2 体积%

在所有方案中获得良好均匀的铜覆盖。

实施例 9

如实施例 8 所述加工 CYCOLAC® EPBM 3570 ABS 样品，然后，在约 43°C 下，在下述盐酸胍基无电铜组合物中镀敷。

Covertron Make-up 溶液	5.0 体积%
Covertron pH 调节剂溶液	2.0 体积%
Covertron 稳定剂	0.2 体积%
盐酸胍	0.1 重量%

无电镀铜引发缓慢，但在镀敷 10 分钟之后，产生良好的金属覆盖率。

实施例 10

通过如实施例 1 中的蚀刻/还原/调理和锡(II)敏化步骤，接着通过银离子与过量氯化钙相互作用制造的银催化剂溶液，加工 ABS 试样。这种透明的银-氯化物络合物溶液(pH ~ 9.0)用于催化。然后漂洗催化的样品，并如以上的实施例 3 所述，在 COPPERSHIELD® LT 中镀敷。在无电镀膜 6 分钟之后观察到良好的金属覆盖率。

实施例 11

如实施例 2 所述，蚀刻、还原、调理 ABS 试样，然后在锡(II)溶液和银催化剂中处理。然后在无电镍溶液中，用二甲基氨基硼烷作为还原剂，pH ~ 12 和 60°C 下镀敷这种催化样品 6 分钟。向含有 8 体积% NICHEM® 2500 Part A 和 16 体积% NICHEM® 2500 Part B 的溶液中加入 0.1 体积% 12 重量% 的 DMAB 溶液。采用碳酸钠调节所得溶液的 pH 到 12。

获得良好的镀镍覆盖率。

实施例 12

首先在铬酸蚀刻步骤中蚀刻、漂洗 ABS、ABS/PC 和聚丙烯样板，并在铬还原剂步骤中，采用 Futron Neutralizer 处理并漂洗。然后通过 Futuron C Conditioner (0.5% 在 2% 的盐酸中)加工这样处理的样品，接着在下述敏化剂和催化剂步骤中进一步处理：

敏化剂：SnCl₂ 200g/l 和 HCl(浓)100ml/l

漂洗(去离子水)

催化剂: 硝酸银水溶液: Ag 离子 150mg/l; pH ~ 6.5

漂洗(自来水)

在 35°C 下, 在 COPPERSHIELD® LT(Atotech USA)无电镀铜浴中镀敷这样催化的样品 10 分钟。在所有情况下观察到良好的镀铜。

尽管相对于本发明的优选实施方案解释了本发明, 但应当理解, 在阅读说明书的基础上, 对其作出各种改性, 对本领域的技术人员来说, 是显而易见的。例如, 在施加无电镀敷的金属之前的任何点处, 可在非导电表面上施加并形成光致抗蚀剂, 以提供无电镀敷金属的选择图案。因此, 应当理解, 此处所披露的本发明拟涵盖落在本发明精神内的这种改性。