



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108486552 A

(43)申请公布日 2018.09.04

(21)申请号 201810454132.X

(22)申请日 2018.05.14

(71)申请人 合肥学院

地址 230000 安徽省合肥市经开区锦绣大道99号

(72)发明人 黄俊俊 周芳 黄梦茹 谢劲松
郑子银

(74)专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务
所(普通合伙) 11350

代理人 汤东风

(51)Int.Cl.

G23C 18/20(2006.01)

G23C 18/36(2006.01)

G23C 18/40(2006.01)

G23C 18/44(2006.01)

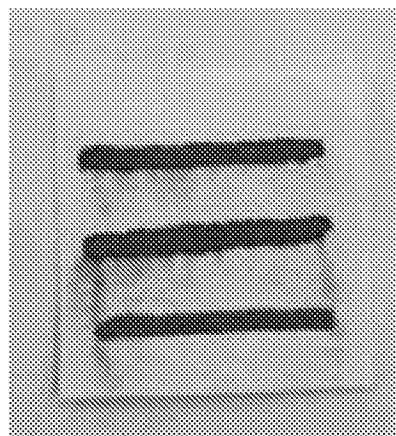
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种聚合物基材表面高品质化学镀层的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种聚合物基材表面高品质化学镀层的制备方法,包括以下步骤:(1)将聚乙烯醇、硅烷、乙醇和去离子水置于分散机中,60℃在恒温水浴中搅拌60 min,加入磷酸二氢铵水溶液,继续搅拌60 min,再加入30%的催化剂离子溶液,继续搅拌1~60 min;(2)将溶液在5000~10000 r/min的转速下搅拌,搅拌的同时逐步加入1%的乳化剂;(3)在聚合物基材表面选择性印制有机-无机杂化液,之后置于80℃~150℃的条件下干燥5~10 min得到基体;(4)基体浸入化学镀液中施镀,60℃~100℃下化学镀1~60 min后在40℃~100℃下干燥1~30 min。本发明的有益效果为:本发明的制备方法可以对不同聚合物基材进行选择化学镀;能够得到附着力高、精度高的高品质化学镀层。



1. 一种聚合物基材表面高品质化学镀层的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将聚乙烯醇、硅烷、乙醇和去离子水置于分散机中,60℃在恒温水浴中搅拌60 min,加入磷酸二氢铵水溶液,继续搅拌60 min,再加入30%的催化剂离子溶液,继续搅拌1~60 min;

(2) 将步骤(1)中的溶液在5000~10000 r/min的转速下搅拌,搅拌的同时逐步加入1%的乳化剂,制备有机-无机杂化液,采用乙二醇和丙三醇调节杂化液的表面张力为20~40 mN/m,粘度为6.0~15 cp;

(3) 在聚合物基材表面选择性印制步骤(2)所得有机-无机杂化液,之后置于80℃~150℃的条件下干燥5~10 min得到基体;

(4) 将步骤(3)所得基体浸入化学镀液中施镀,60℃~100℃下化学镀1~60 min后在40℃~100℃下干燥1~30 min,即得到聚合物表面高品质镀层。

2. 根据权利要求1所述的聚合物基材表面高品质化学镀层的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述的硅烷为氨丙基三乙氧基硅烷、缩水甘油迷氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、巯丙基三乙氧基硅烷、巯丙基三甲氧基硅烷、乙二胺丙基三乙氧基硅烷、乙二胺丙基甲基二甲氧基硅烷中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的聚合物基材表面高品质化学镀层的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述的聚乙烯醇、硅烷、乙醇和去离子水质量比为(0~1):1:2:0.5。

4. 根据权利要求1所述的聚合物基材表面高品质化学镀层的制备方法,其特征在于:步骤(1)中的磷酸二氢铵、催化剂离子和硅烷质量比为(0~1):(0~0.2):1。

5. 根据权利要求1所述的聚合物基材表面高品质化学镀层的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述的有机-无机杂化液包含催化剂离子,所述催化剂离子为钯离子、铂离子、银离子和金离子中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的聚合物基材表面高品质化学镀层的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述的乳化剂为聚丙烯酰胺乳化剂、辛基酚聚氧乙烯醚、三苄基酚聚氧乙烯醚、苯乙基酚聚氧乙烯醚、联苯酚聚氧乙烯醚甲醛缩合物、二苄基联苯酚聚氧丙基聚氧乙烯醚、苄基二甲基酚聚氧乙烯醚中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的聚合物基材表面高品质化学镀层的制备方法,其特征在于:步骤(3)中所述的聚合物基材材料为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯醇、尼龙、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、无纺布、聚碳酸酯和聚萘二甲酸乙二醇酯中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的聚合物基材表面高品质化学镀层的制备方法,其特征在于:步骤(3)中的有机-无机杂化液印制方法为喷涂、打印、丝网印刷、刮涂、凹版印刷和旋涂中的至少一种。

9. 根据权利要求1所述的聚合物基材表面高品质化学镀层的制备方法,其特征在于:步骤(4)中所述化学镀包括化学镀铜、化学镀镍和化学镀银中的至少一种。

一种聚合物基材表面高品质化学镀层的制备方法

[0001]

技术领域

[0002] 本发明属于聚合物表面金属化领域,尤其涉及到一种聚合物基材表面高品质化学镀层的制备方法。

[0003]

背景技术

[0004] 聚合物表面高品质化学镀层具有成本低、工艺流程简单、易携带、可弯曲和生物相容性强等优势,在柔性线路板,显示器,选择性屏蔽,集成化金属微器件(微电极,微加热器,微传感器等)电路等众多领域都具有潜在应用价值,引起国内外研究者们广泛关注。

[0005] 目前关于聚合物表面区域化学镀层目前主要采用沉积-光刻技术,热压技术和选择性化学镀技术。其中高品质选择性化学镀层技术因其操作简单、精度高、成本低和不受基底的表面形态限制受到广泛关注。例如,专利201080027204.4公开了金属在塑料基板上的选择性沉积方法,但是此专利与本发明具有明显技术上的差异。此方法包含将塑料制品磺化、活化该磺化的塑料制品以使其上接受镀覆。此方法只适用于塑料基材,另外涉及到磺化反应,不环保。专利200810142571.3公开了一种用于塑料基材的选择性化学镀方法,此方法先在基材上涂覆纳米金属浆料,然后激光刻蚀,最后进行化学涂覆。这两种方法均采用激光刻蚀制备图案,不仅成本高,操作难度大,而且对基材要求也比较高,都与本发明有明显技术上的差异。再如专利200510110438.6和专利200510110437.1公开了一种激光诱导选择性化学镀的方法,将催化剂粒子胶体涂布在基体上,通过紫外光或激光选择性辐射,使催化剂粒子被还原成金属粒子并嵌入基体中,未辐射区域的胶体离子被清洗掉,然后实施化学镀即可得到基体上微米级图形化的化学镀层。再如专利200810175331.3公开了一种利用 γ 射线制备表面金属化的非金属件的方法,将含有金属离子的溶液在非金属件的预定区域按照预定形状均匀分布,用 γ 射线辐射非金属件上分布有所述金属离子溶液的区域,和本发明具有本质的区别。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种聚合物基材表面高品质化学镀层的制备方法,以解决现有技术中高品质化学镀层制备方法的不足。

[0007] 本发明提供了一种聚合物基材表面高品质化学镀层的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将聚乙烯醇、硅烷、乙醇和去离子水置于分散机中,60℃在恒温水浴中搅拌60 min,加入磷酸二氢铵水溶液,继续搅拌60 min,再加入30%的催化剂离子溶液,继续搅拌1~60 min;

(2) 将步骤(1)中的溶液在5000~10000 r/min的转速下搅拌,搅拌的同时逐步加入1%的乳化剂,制备有机-无机杂化液,采用乙二醇和丙三醇调节杂化液的表面张力为20~40 mN/

m,粘度为6.0~15 cp;

(3) 在聚合物基材表面选择性印制步骤(2)所得有机-无机杂化液,之后置于80 °C~150 °C的条件下干燥5~10 min得到基体;

(4) 将步骤(3)所得基体浸入化学镀液中施镀,60 °C~100 °C下化学镀1~60 min后在40 °C~100 °C下干燥1~30 min,即得到聚合物表面高品质镀层。

[0008] 优选的是,步骤(1)中所述的硅烷为氨丙基三乙氧基硅烷、缩水甘油迷氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、巯丙基三乙氧基硅烷、巯丙基三甲氧基硅烷、乙二胺丙基三乙氧基硅烷、乙二胺丙基甲基二甲氧基硅烷中的至少一种。

[0009] 优选的是,步骤(1)中所述的聚乙烯醇、硅烷、乙醇和去离子水质量比为(0~1):1:2:0.5。

[0010] 优选的是,步骤(1)中的磷酸二氢铵、催化剂离子和硅烷质量比为(0~1):(0~0.2):1。

[0011] 优选的是,步骤(2)中所述的有机-无机杂化液包含催化剂离子,所述催化剂离子为钯离子、铂离子、银离子和金离子中的至少一种。

[0012] 优选的是,步骤(2)中所述的乳化剂为聚丙烯酰胺乳化剂、辛基酚聚氧乙烯醚、三苄基酚聚氧乙烯醚、苯乙基酚聚氧乙烯醚、联苯酚聚氧乙烯醚甲醛缩合物、二苄基联苯酚聚氧丙基聚氧乙烯醚、苄基二甲基酚聚氧乙烯醚中的至少一种。

[0013] 优选的是,步骤(3)中所述的聚合物基材材料为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯醇、尼龙、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、无纺布、聚碳酸酯和聚萘二甲酸乙二醇酯中的至少一种。

[0014] 优选的是,步骤(3)中的有机-无机杂化液印制方法为喷涂、打印、丝网印刷、刮涂、凹版印刷和旋涂中的至少一种。

[0015] 优选的是,步骤(4)中所述化学镀包括化学镀铜、化学镀镍和化学镀银中的至少一种。

[0016] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:本发明的制备方法可以对不同聚合物基材进行选择化学镀;能够得到附着力高、精度高的高品质化学镀层。本发明的制备方法工艺简单,节能环保,无毒无害,可以工业化。

[0017]

附图说明

[0018] 图1 无纺布表面选择性化学镀铜;

图2 PET表面选择性化学镀铜。

[0019]

具体实施方式

[0020] 下面通过参考附图描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能解释为对本发明的限制。

[0021] 一种聚合物基材表面高品质化学镀层的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将聚乙烯醇、硅烷、乙醇和去离子水置于分散机中,60℃在恒温水浴中搅拌60 min,加入磷酸二氢铵水溶液,继续搅拌60 min,再加入30%的催化剂离子溶液,继续搅拌1~60 min;

(2) 将步骤(1)中的溶液在5000~10000 r/min的转速下搅拌,搅拌的同时逐步加入1%的乳化剂,制备有机-无机杂化液,采用乙二醇和丙三醇调节杂化液的表面张力为20~40 mN/m,粘度为6.0~15 cp;

(3) 在聚合物基材表面选择性印制步骤(2)所得有机-无机杂化液,之后置于80℃~150℃的条件下干燥5~10 min得到基体;

(4) 将步骤(3)所得基体浸入化学镀液中施镀,60℃~100℃下化学镀1~60 min后在40℃~100℃下干燥1~30 min,即得到聚合物表面高品质镀层。

[0022] 聚合物基材表面只有印制的有机-无机杂化液区域才含有催化剂粒子,进而催化化学镀反应,从而在聚合物基材表面化学镀覆一层金属。

[0023] 水解的硅烷形成的硅醇基同基材具有较好的附着力,使镀层具有较高的附着力,且水解后的硅烷同聚乙烯醇发生缩聚反应,成膜后形成微孔大分子的网状结构,增加镀层同基材间的接触面积;同时,亚磷酸氢铵上的磷酸基团与聚乙烯醇的羟基缩水聚合,达到协同吸附催化剂粒子效果,进而催化化学镀反应。可以得到附着力高、精度高的高品质化学镀层。

[0024] 步骤(1)中所述的硅烷为氨丙基三乙氧基硅烷、缩水甘油迷氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、疏丙基三乙氧基硅烷、疏丙基三甲氧基硅烷、乙二胺丙基三乙氧基硅烷、乙二胺丙基甲基二甲氧基硅烷中的至少一种。

[0025] 步骤(1)中所述的聚乙烯醇、硅烷、乙醇和去离子水质量比为(0~1):1:2:0.5。

[0026] 步骤(1)中的磷酸二氢铵、催化剂离子和硅烷质量比为(0~1):(0~0.2):1。

[0027] 步骤(2)中所述的有机-无机杂化液包含催化剂离子,所述催化剂离子为钯离子、铂离子、银离子和金离子中的至少一种。

[0028] 步骤(2)中所述的乳化剂为聚丙烯酰胺乳化剂、辛基酚聚氧乙烯醚、三苄基酚聚氧乙烯醚、苯乙基酚聚氧乙烯醚、联苯酚聚氧乙烯醚甲醛缩合物、二苄基联苯酚聚氧丙氧聚氧乙烯醚、苄基二甲基酚聚氧乙烯醚中的至少一种。

[0029] 步骤(3)中所述的聚合物基材材料为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯醇、尼龙、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、无纺布、聚碳酸酯和聚萘二甲酸乙二醇酯中的至少一种。

[0030] 步骤(3)中的有机-无机杂化液印制方法为喷涂、打印、丝网印刷、刮涂、凹版印刷和旋涂中的至少一种。

[0031] 步骤(4)中所述化学镀包括化学镀铜、化学镀镍和化学镀银中的至少一种。

[0032] 本发明的实施例1:

将聚乙烯醇、氨丙基三乙氧基硅烷、乙醇和去离子水置于分散机中,60℃在恒温水浴中搅拌60 min,加入磷酸二氢铵水溶液,继续搅拌60 min,再加入30%的催化剂铂离子溶液,继续搅拌10 min,将所得溶液在高速搅拌(5000 r/min)下逐步加入1%聚丙烯酰胺乳化剂,即制备有机-无机杂化液,采用乙二醇和丙三醇调节杂化液的表面张力为30 mN/m,粘度为7

cp。采用涂布工艺在清洗后的尼龙基材表面选择性印制上述有机-无机杂化液,之后置于80 °C的条件下干燥5 min。

[0033] 配制化学镀镍镀液,镀液组分为: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (50克/升)、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25克/升)、 $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4$ (11克/升)、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (7克/升)。将印制上述有机-无机杂化液的聚合物基材浸入60 °C的化学镀镍镀液中施镀10 min,化学镀后在50 °C下干燥10 min,聚合物基材表面印制杂化液的区域可得到线间距为70 nm、线宽为70 nm、百格测试附着力为98% 的尼龙基材。

[0034] 本发明的实施例2:

将聚乙烯醇、乙烯基三乙氧基硅烷、乙醇和去离子水置于分散机中,60 °C在恒温水浴中搅拌60 min,加入磷酸二氢铵水溶液,继续搅拌60 min,再加入30%的催化剂钯离子溶液,继续搅拌20 min,将所得溶液在高速搅拌(6000 r/min)下逐步加入1%聚丙烯酰胺乳化剂,即制备有机-无机杂化液,采用乙二醇和丙三醇调节杂化液的表面张力为20 mN/m,粘度为15 cp。采用丝网印刷工艺在清洗后的无纺布基材表面选择性印制上述有机-无机杂化液,之后置于100 °C的条件下干燥5 min。

[0035] 配制化学镀铜镀液,镀液组分为: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (24克/升)、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (55克/升)、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.5克/升)、 H_3BO_3 (70克/升)。将印制上述有机-无机杂化液的聚合物基材浸入70 °C的化学镀镍镀液中施镀20 min,化学镀后在60 °C下干燥15 min,聚合物基材表面印制杂化液的区域可得到线间距为3mm、线宽为1mm、百格测试附着力为98% 的无纺布基材(如图1)。

[0036] 本发明的实施例3:

将聚乙烯醇、缩水甘油迷氧基丙基三甲氧基硅烷、乙醇和去离子水置于分散机中,60 °C在恒温水浴中搅拌60 min,加入磷酸二氢铵水溶液,继续搅拌60 min,再加入30%的催化剂铂离子溶液,继续搅拌30 min,将所得溶液在高速搅拌(7000 r/min)下逐步加入1%辛基酚聚氧乙烯醚乳化剂,即制备有机-无机杂化液,采用乙二醇和丙三醇调节杂化液的表面张力为40 mN/m,粘度为6.0cp。采用丝网印刷工艺在清洗后的聚乙烯基材表面选择性印制上述有机-无机杂化液,之后置于110 °C的条件下干燥10 min。

[0037] 配制化学镀银镀液,镀液组分为: AgNO_3 (29克/升)、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4克/升)、和HCHO (55克/升)。将印制上述有机-无机杂化液的聚合物基材浸入80 °C的化学镀镍镀液中施镀30 min,化学镀后在60 °C下干燥15 min,聚合物基材表面印制杂化液的区域可得到线间距为65 nm、线宽为65 nm、百格测试附着力为98% 的聚乙烯基材。

[0038] 本发明的实施例4:

将聚乙烯醇、氨丙基三乙氧基硅烷、乙醇和去离子水置于分散机中,60 °C在恒温水浴中搅拌60 min,加入磷酸二氢铵水溶液,继续搅拌60 min,再加入30%的催化剂钯离子溶液,继续搅拌40 min,将所得溶液在高速搅拌(8000 r/min)下逐步加入1%辛基酚聚氧乙烯醚乳化剂,即制备有机-无机杂化液,采用乙二醇和丙三醇调节杂化液的表面张力为22 mN/m,粘度为8 cp。采用刮涂工艺在清洗后的聚丙烯基材表面选择性印制上述有机-无机杂化液,之后置于120 °C的条件下干燥10 min。

[0039] 配制化学镀镍镀液,镀液组分为: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (50克/升)、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25克/升)、 NH_4Cl (8克/升)、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (7克/升)。将印制上述有机-无机杂化液的聚合物基材浸入90 °C的化学镀镍镀液中施镀40 min,化学镀后在70 °C下干燥20 min,聚合物基材表面印制杂化液

的区域可得到线间距为70 nm、线宽为75 nm、百格测试附着力为98% 的聚丙烯基材。

[0040] 本发明的实施例5:

将聚乙烯醇、乙烯基三乙氧基硅烷、乙醇和去离子水置于分散机中,60℃在恒温水浴中搅拌60 min,加入磷酸二氢铵水溶液,继续搅拌60 min,再加入30%的催化剂铂离子溶液,继续搅拌50 min,将所得溶液在高速搅拌(9000 r/min)下逐步加入1%三苯基酚聚氧乙烯醚乳化剂,即制备有机-无机杂化液,采用乙二醇和丙三醇调节杂化液的表面张力为32 mN/m,粘度为9 cp。采用涂布工艺在清洗后的PET基材表面选择性印制上述有机-无机杂化液,之后置于130 °C的条件下干燥10 min。

[0041] 配制化学镀铜镀液,镀液组分为: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (26克/升)、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (50克/升)、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.2克/升)、 H_3BO_3 (40克/升)。将印制上述有机-无机杂化液的聚合物基材浸入100 °C的化学镀镍镀液中施镀50 min,化学镀后在80 °C下干燥30 min,聚合物基材表面印制杂化液的区域可得到线间距为400mm、线宽为300 μm 、百格测试附着力为98% 的PET基材(如图2)。

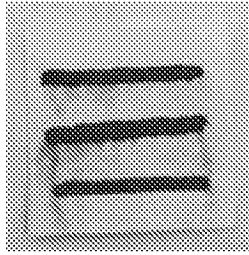


图1

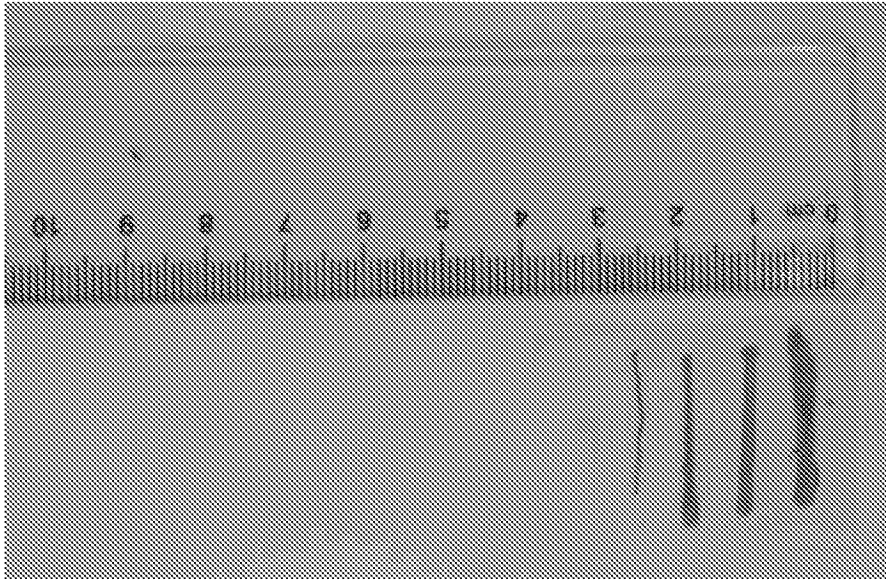


图2