



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월07일

(11) 등록번호 10-1975218

(24) 등록일자 2019년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 18/16 (2006.01) C23C 18/20 (2006.01)

C23C 18/22 (2006.01) C23C 18/38 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C23C 18/1603 (2013.01)

C23C 18/1641 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0114206

(22) 출원일자 2017년09월07일

심사청구일자 2017년09월08일

(65) 공개번호 10-2018-0029887

(43) 공개일자 2018년03월21일

(30) 우선권주장

15/263,655 2016년09월13일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2003332738 A\*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 17 항

(73) 특허권자

톰 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨

미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455

(72) 발명자

형 텻, 챠

홍콩 판링 온 록 문 스트리트 넘버 15

카 링, 웹

홍콩 판링 온 록 문 스트리트 넘버 15

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

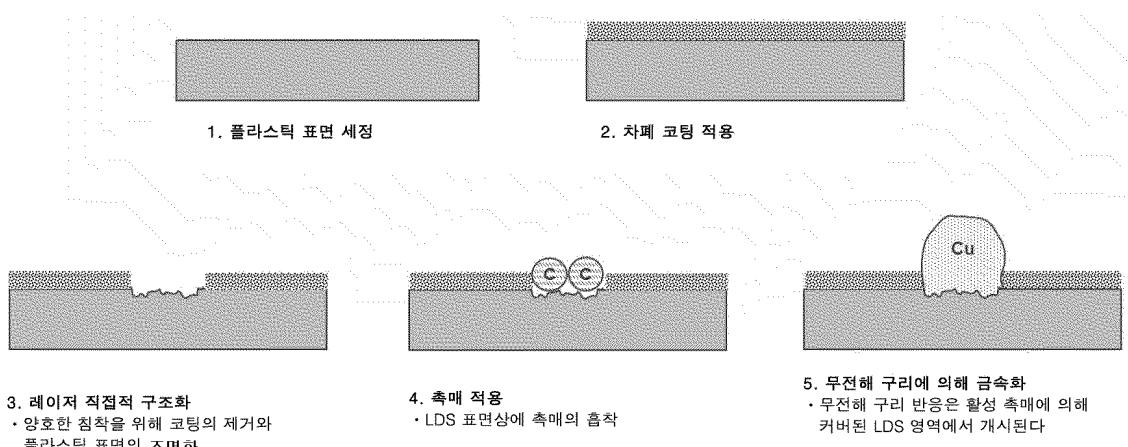
특허법인한성

(54) 발명의 명칭 선택적 금속화를 위한 차폐 코팅

심사관 : 정승두

**(57) 요약**

차폐 코팅은 기판의 선택적 금속화를 위해 폴리머 기판에 적용된다. 차폐 코팅은 프라이머 성분 및 소수성 탑 코트를 포함한다. 프라이머가 먼저 폴리머 기판에 적용되고 그 다음 탑 코트 성분의 적용이 따른다. 차폐 코팅은 그런 다음 목적 전류 패턴의 윤곽을 형성하기 위해 선택적으로 예칭된다. 촉매가 패턴화된 폴리머 기판에 적용되고 그 다음 예칭된 부분에 무전해 금속 도금이 따른다. 차폐 코팅을 함유하는 폴리머 기판의 부분은 무전해 금속 도금을 저해한다. 프라이머는 폴리아민을 함유하고 탑 코트는 소수성 알킬 유기 화합물을 함유한다.

**대 표 도 - 도1**

(52) CPC특허분류

*C23C 18/2066* (2013.01)

*C23C 18/22* (2013.01)

*C23C 18/38* (2013.01)

(72) 발명자

최 유, 챤

홍콩 판령 온 록 문 스트리트 넘버 15

곽 웨이, 이

홍콩 판령 온 록 문 스트리트 넘버 15

(56) 선행기술조사문현

JP2007125862 A\*

KR1020060041248 A\*

US20020110645 A1\*

US20050106484 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문현

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

폴리머 기판의 금속화 방법으로서,

- a) 폴리머 기판을 제공하는 단계;
- b) 상기 폴리머 기판에 친수성 코팅을 제공하기 위해 상기 폴리머 기판에 폴리아민 화합물을 포함하는 프라이머를 적용하는 단계;
- c) 상기 기판상에 차폐 코팅을 형성하기 위해 상기 프라이머에 직접적으로 인접하여 소수성 탑 코트를 적용하는 단계로서, 상기 소수성 탑 코트는 알킬 알코올 알콕실레이트, 알킬 티올, 비-폴리머 1차 알킬 아민 및 비-폴리머 2차 알킬 아민으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는, 상기 적용 단계;
- d) 상기 폴리머 기판의 일부분을 노광하기 위해 상기 차폐 코팅을 선택적으로 에칭하는 단계;
- e) 상기 차폐 코팅을 포함하는 상기 폴리머 기판에 촉매를 제공하는 단계; 및
- f) 상기 폴리머 기판을 선택적으로 무전해 금속 도금하는 단계를 포함하며,

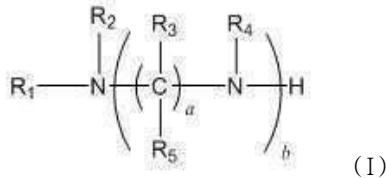
여기서 상기 폴리아민 화합물이 폴리알킬렌 폴리아민 및 선형 또는 분지형 폴리알킬렌이민으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리알킬렌 폴리아민은 다음 일반식을 갖는, 방법:



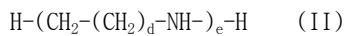
상기 식 중,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  및  $R_5$ 는 수소, 선형 ( $C_1-C_4$ )알킬 및 분지형 ( $C_3-C_4$ )알킬로부터 독립적으로 선택되고 여기서  $a$ 는 2 내지 6이고, 그리고  $b$ 는 2 내지 6이다.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 폴리알킬렌 폴리아민은 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜트아민, 펜타에틸렌헥스아민 및 헥사에틸렌헵트아민으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 5

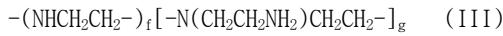
제1항에 있어서, 상기 선형 폴리알킬렌이민은 하기 식을 갖는, 방법:



상기 식 중,  $d$  및  $e$ 는 동일하거나 상이하고, 그리고 적어도 1이다.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 선형 또는 분지형 폴리알킬렌이민은 하기 식을 갖는, 방법:



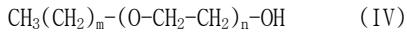
상기 식 중,  $f$  는 1 내지 120,000이고, 그리고  $g$  는 1 내지 60,000이다.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 분자형 폴리알킬렌이민은 양성자화된 폴리에틸렌이민(PEI 염)인, 방법.

### 청구항 8

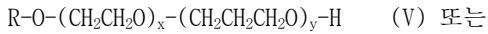
제1항에 있어서, 상기 알킬 알코올 알콕실레이트는 하기 식을 갖는 폴리에톡실화된 알코올 폴리머인, 방법:



상기 식 중,  $m$  은 7 내지 25이고; 그리고  $n$  은 1 내지 25의 에톡실화의 평균 정도를 나타낸다.

### 청구항 9

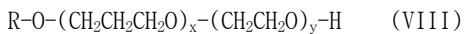
제1항에 있어서, 상기 알킬 알코올 알콕실레이트는 하기 식을 갖는 지방족 에톡실화된/프로폭실화된 코폴리머인 방법:



상기 식 중,  $\text{R}$ 은 8 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분자형 사슬 알킬 기 또는 이소트리데실 기이고, 그리고  $x$  및  $y$  는 1 내지 20으로부터 독립적으로 선택된다.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 알킬 알코올 알콕실레이트는 하기 식을 갖는 지방족 프로폭실화된/에톡실화된 코폴리머인 방법:



상기 식 중,  $\text{R}$ 은 8 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분자형 사슬 알킬 기 또는 이소트리데실 기이고, 그리고  $x$  및  $y$  는 1 내지 20으로부터 독립적으로 선택된다.

### 청구항 11

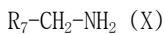
제1항에 있어서, 상기 알킬 티올은 하기 식을 갖는, 방법:



상기 식 중,  $\text{R}_6$  은 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 기, 3 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 분자형 알킬 기, 5 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기 또는 알킬아릴이고, 상기 알킬아릴의 상기 알킬은 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 3 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 분자형이고, 그리고 상기 아릴은 5 내지 14개의 탄소 원자를 갖는다.

### 청구항 12

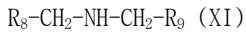
제1항에 있어서, 상기 비-폴리머 1차 아민은 하기 식을 갖는 방법:



상기 식 중,  $\text{R}_7$  은 수소, 선형의 치환된 또는 비치환된 ( $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ )알킬, 분자형의 치환된 또는 비치환된 ( $\text{C}_3-\text{C}_{20}$ )알킬, 선형의 치환된 또는 비치환된 ( $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ )알켄일, 분자형의 치환된 또는 비치환된 ( $\text{C}_3-\text{C}_{20}$ )알켄일, 치환된 또는 비치환된 ( $\text{C}_3-\text{C}_8$ )사이클로알킬, 또는 치환된 또는 비치환된 ( $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ )아릴로부터 독립적으로 선택된다.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 상기 비-폴리머 2차 아민은 하기 식을 갖는 방법:



상기 식 중,  $R_8$  및  $R_9$  는 수소, 선형의 치환된 또는 비치환된 ( $C_1-C_{20}$ )알킬, 분지형의 치환된 또는 비치환된 ( $C_3-C_{20}$ )알킬, 선형의 치환된 또는 비치환된 ( $C_2-C_{20}$ )알켄일, 분지형의 치환된 또는 비치환된 ( $C_3-C_{20}$ )알켄일, 치환된 또는 비치환된 ( $C_3-C_8$ )사이클로알킬, 또는 치환된 또는 비치환된 ( $C_6-C_{10}$ )아릴로부터 독립적으로 선택된다.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 상기 프라이머는 1종 이상의 금속 이온을 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 상기 1종 이상의 금속 이온은 구리, 니켈, 망간 및 아연으로부터 선택되는, 방법.

**청구항 16**

제1항에 있어서, 상기 소수성 탑 코트는 1종 이상의 유기 용매를 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 상기 1종 이상의 유기 용매는 알코올, 디올, 트리올 및 고급 폴리올로부터 선택되는, 방법.

**청구항 18**

제1항에 있어서, 금속은 구리인, 방법.

**발명의 설명****기술 분야**

[0001] 본 발명은 성형된 상호연결 장치와 관련된 폴리머 기판의 선택적 금속화를 위한 차폐 코팅에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 차폐 코팅이 후속의 촉매 및 무전해 도금에 대한 장벽 층으로서 작용하는 성형된 상호연결 장치용 폴리머 기판의 선택적 금속화를 위한 차폐 코팅에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 레이저 직접적 구조화 공정(LDS)은 소위 성형된 상호연결 장치(MID)로 불리며, 10년을 넘는 동안 성형된 플라스틱 재료의 선택적 도금을 위해 개발되어왔다. LDS로는 복잡한 3차원 기판에서 고도로 작용성 회로 레이아웃을 실현하는 것이 가능하다. 이 공정의 기본은 무기 충전제로 첨가제 도핑된 열가소성 물질 또는 열경화성 물질을 포함하여, 무전해 도금을 사용한 금속화가 이어지는 레이저 활성화의 수단에 의한 회로 흔적의 형성을 가능하게 한다. 이러한 플라스틱에 함입된 금속 함유 첨가제는 레이저 빔에 의해 활성화되고 도금되는 플라스틱의 표면의 처리된 영역에 무전해 구리 도금을 위한 촉매로서 활성화된다. 활성화에 부가하여, 레이저 처리는 금속화 도중에 구리가 단단히 고정되는 미세하게 굴곡진 표면을 생성할 수 있다. 그러나, 이러한 기술은 첨가제 도핑된 플라스틱에 적용하는 것에 제한되는 반면, 첨가제 도핑이 없는 일반 유형의 엔지니어링 플라스틱은 무전해 구리 도금을 위해 활성화될 수 없다.

[0003] 사용중인 또 다른 기술은 LDS와 함께 전매 페인트이다. 이것은 먼저 플라스틱 부분에 얇은 페인트의 층을 분무함에 의해 수행된다. 그런 다음 LDS 공정은 페인트 코팅에 회로 레이아웃을 생성하고 그리고 그동안 회로 상의 페인트를 활성화한다. 플라스틱은 그런 다음 금속화를 위해 무전해 구리 도금을 통과할 것이다. 이 접근법은 첨가제 도핑 없이 플라스틱으로 확장될 수 있다. 그러나, 아직 견본 단계이며 대량 생산을 위한 준비가 되어있지 않다.

[0004] 레이저 재구조화 인쇄(LRP)는 MID 응용을 위한 또 다른 획기적인 기술이다. LRP는 회로의 레이아웃을 형성하기

위해 워크피스 상에 전도성 도식(은 페이스트)을 생성하기 위해 고정밀 인쇄를 사용한다. 인쇄된 워크피스는 그런 다음 레이저로 트리밍된다. 고정밀 회로 구조가 워크피스 상에 생성된다. 이 기술은 고비용의 3D 인쇄기에 대한 보다 높은 초기 투자를 포함한다.

[0005] 또 다른 기술은 세미-첨가제 공정(SAP)이다. 제1 단계는 인쇄 회로 기판 상에 금속화를 위해 혼존하는 콜로이드 성 촉매와 무전해 구리를 사용하여 플라스틱 기판 상에 무전해 구리의 박층을 도금하는 것이다. 음성 전착된 포토레지스트의 층은 플라스틱 기판 상에 코팅된다. 노광 및 현상시, 회로 패턴은 포토레지스트를 덮지 않고 노광된다. 노광된 회로는 요구된 두께를 달성하기 위해 구리로, 그런 다음 니켈로 도금될 수 있다. 나머지 포토레지스트는 제거된다. 파잉의 구리 층은 마이크로-에칭에 의해 제거된다. 이 기술의 이점은 일반적인 무전해 도금 공정 대신에 전체 구리 구조 및 니켈에 대해 저비용 전해 도금 공정을 적용하는 것이 가능하게 되는 것이다. 플라스틱 기판은 이미 무전해 구리의 층으로 전체적으로 도금되어 있다. 이 기술은 또한 도핑 첨가제 없이 플라스틱에도 적용될 수 있다. 그러나, 회로를 조면화(roughen) 하기 위해 레이저를 사용하는 것을 포함하지 않기 때문에, 도금 접착이 문제이다. 또한, 공정 순서가 상당히 길고 복잡하며, 추가의 포토레지스트 공정이 관여된다.

[0006] 폴리머 및 플라스틱 재료의 선택적 금속화에 관한 다양한 공정이 있지만, 폴리머 및 플라스틱, 특히 MID의 선택적 금속화의 개선된 방법에 대한 필요성이 여전히 존재한다.

### 발명의 내용

[0007] 폴리머 기판을 제공하는 단계; 폴리머 기판에 친수성 코팅을 제공하기 위해 폴리머 기판에 폴리아민 화합물을 포함하는 프라이머를 적용하는 단계; 기판 상에 차폐 코팅을 형성하기 위해 프라이머에 직접적으로 인접하여 소수성 탑 코트를 적용하는 단계로서, 상기 소수성 탑 코트는 알킬 알코올 알콕실레이트, 알킬 티올, 비-폴리머 1차 알킬 아민 및 비-폴리머 2차 알킬 아민으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는, 상기 적용 단계; 폴리머 기판의 일부분을 노광하기 위해 차폐 코팅을 선택적으로 에칭하는 단계; 차폐 코팅을 포함하는 폴리머 기판에 촉매를 제공하는 단계; 및 폴리머 기판을 선택적으로 무전해 금속 도금하는 단계를 포함하는, 폴리머 기판의 금속화 방법.

[0008] 차폐 코팅은 수성 기재 촉매를 밀어내거나 흡착된 촉매를 비활성화시킬 수 있는 그것의 소수성 특성에 의해 플라스틱 기판 상에 촉매의 흡착을 억제할 수 있다. 또한, 차폐 코팅은 백그라운드 도금 및 과도금을 억제할 수 있다. 이온성 촉매 및 콜로이드성 촉매 양자가 사용될 수 있다. 포매된 촉매가 있거나 없는 폴리머가 본 발명에 사용될 수 있다. 본 발명의 방법은 3-D 폴리머 기판상의 회로의 형성에 사용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0009] 상기 도면은 본 발명의 구현예를 도시하는 개략도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 명세서 전체에 걸쳐 사용된 바와 같이, 하기에 주어진 약어는 맥락상 달리 명확히 지시되지 않는 한 다음의 의미를 갖는다: g = 그램; mg = 밀리그램; mL = 밀리리터; L = 리터; cm = 센티미터; m = 미터; mm = 밀리미터;  $\mu$ m = 마이크론; ppm = 백만분율; mg/L = 리터 당 밀리그램; M = 몰; °C = 섭씨온도; RT = 실온; g/L = 리터당 그램; DI = 탈이온화된; MID = 성형된 상호연결 장치; 3-D = 삼(3) 차원; Pd = 팔라듐; Nd:YAG = 네오디뮴-도핑된 이트륨 알루미늄 석류석; EO = 에틸렌 옥사이드; PO = 프로필렌 옥사이드; PO-b-EO = 프로필렌 옥사이드/에틸렌 옥사이드 블록 코폴리머; Mn = 수 평균 분자량; wt% = 중량 퍼센트; ABS = 아크릴로니트릴-부타디엔-스티レン 코폴리머; 백색 ABS = 백색 착색된 ABS; PC = 폴리카르보네이트 폴리머; 흑색 PC = 흑색 착색된 PC; GF = 유리 섬유; 및 T<sub>g</sub> = 유리전이 온도.

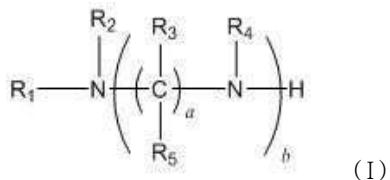
[0011] 용어 성형된 상호연결 장치 또는 MID는 전형적으로 3-D 형상 또는 형태를 가지는 집적된 전자 회로 혼적을 갖는 사출-성형된 열가소성 부품을 의미한다. 용어 "백그라운드 도금"은 금속의 침착이 의도되지 않은 폴리머 또는 플라스틱 표면상의 랜덤 금속 침착을 의미한다. 용어 "과도금"은 목적 회로 패턴을 넘어서는 금속 도금과 금속 도금을 제어할 수 없음을 의미한다. 용어 "모노머" 또는 "모노머성"은 동일 또는 유사한 문자 중 하나 이상과 조합될 수 있는 단일 문자를 의미한다. 용어 "올리고머"는 단일 문자를 형성하기 위해 조합된 둘 또는 세 가지 모노머를 의미한다. 용어 "폴리머"는 단일 문자를 형성하기 위해 조합된 2종 이상의 모노머 또는 조합된 2종 이상의 올리고머를 의미한다. 용어 "폴리머"는 코폴리머를 포함한다. 용어 "인접한"은 2개의 상이한 표면이 서로 접촉하여 공동 계면을 형성하는 인접하는 것을 의미한다. 용어들 "인쇄 회로 기판" 및 "인쇄 배선 기판"은 본

명세서 전체에 걸쳐 상호교환적으로 사용된다. 용어들 "도금" 및 "침착"은 본 명세서 전체에 걸쳐 상호교환적으로 사용된다. 모든 양은 달리 지적되지 않는 한 중량 퍼센트이다. 모든 수치 범위는, 이러한 수치 범위가 최대 100%로 합이 되는 것에 제한된다는 것이 논리적이라는 것을 제외하고 포괄적이며 임의의 순서로 조합 가능하다.

[0012] 본 발명의 차폐 코팅은 1종 이상의 폴리아민을 포함하고 그리고, 선택적인 행구 단계를 제외하고 임의의 개입 단계 없이, 기판의 폴리머 재료에 직접적으로 인접하여 차폐 코팅을 형성하기 위해 프라이머 조성물에 직접적으로 인접하여 알킬 알코올 알콕실레이트, 알킬 티올, 비-폴리머 1차 알킬 아민 및 비-폴리머 2차 알킬 아민 중 하나 이상을 포함하는 소수성 탑 코트를 적용하는 것이 따르는, 폴리머 또는 플라스틱 재료상에 실질적으로 친수성 코팅을 제공하기 위해 기판의 폴리머 또는 플라스틱 재료의 표면에 인접하여 직접적으로 적용되는 프라이머 조성물을 포함한다. 따라서, 차폐 코팅은 반데르발스력에 의해 폴리머에 결합할 수 있는 폴리아민을 포함하는 프라이머 및 알킬 알코올 알콕실레이트, 알킬 티올, 비-폴리머 1차 알킬 아민 및 비-폴리머 2차 알킬 아민 중 하나 이상을 포함하는 탑 코트를 포함한다. 이론에 구속되지 않지만, 소수성 탑 코트에 포함된 화합물의 친수성 부분은 친수성 프라이머와 상호작용하거나 서로 혼합되고 그리고 탑 코트 화합물의 소수성 부분은 기판의 폴리머 재료에 반대편으로 또는 이로부터 떨어져 신장하여 실질적으로 소수성 층상부 표면을 형성하고 따라서 폴리머 기판상에 차폐 코팅을 형성한다고 여겨진다. 도 1은 본 발명의 네 가지 기본적 단계를 예시한다.

[0013] 본 발명의 차폐 코팅의 형성에서 프라이머를 형성할 수 있는 임의의 폴리아민이 본 발명을 실시하는데 사용될 수 있다는 것이 구상된다. 본 발명의 폴리아민은 0.5g/L 내지 20g/L, 바람직하게는 1g/L 내지 15g/L, 더 바람직하게는 1g/L 내지 10g/L의 양으로 포함된다. 바람직하게는, 폴리아민은 폴리알킬렌 폴리아민 및 선형 및 분지형 폴리알킬렌이민(PAI)으로부터 선택된다.

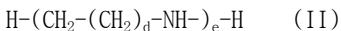
[0014] 바람직한 폴리알킬렌 폴리아민은 다음 일반 식을 가진다:



[0015]

여기서  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  및  $\text{R}_5$ 는 수소 및 선형 또는 분지형 ( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ ) 알킬로부터 독립적으로 선택되고 여기서  $a$ 는 2 내지 6이고 그리고  $b$ 는 2 내지 6이다. 바람직하게는  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  및  $\text{R}_5$ 는 수소 및 ( $\text{C}_1\text{-}\text{C}_2$ ) 알킬로부터 독립적으로 선택되고 그리고  $a$ 는 2 내지 6이고  $b$ 는 2 내지 6이다. 더 바람직하게는  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 수소이고  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  및  $\text{R}_5$ 는 수소 및 메틸로부터 선택되고 그리고  $a$ 는 2 내지 3이고 그리고  $b$ 는 2 내지 6이다. 가장 바람직하게는  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  및  $\text{R}_5$ 는 수소이고 그리고  $a$ 는 2이고  $b$ 는 2 내지 6이다. 식 (I)을 갖는 예시적인 폴리알킬렌 폴리아민은 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜트아민, 패타에틸렌헥스아민 및 헥사에틸렌헵트아민이다.

[0017] 본 발명의 바람직한 폴리알킬렌이민(PAI)은 하기 일반 식을 갖는다:



[0019]

여기서  $d$  및  $e$ 는 동일하거나 상이하고 그리고 적어도 1이다. 바람직하게는  $d$ 는 1 내지 4이고  $e$ 는 25보다 더 큰 값이다. 더 바람직하게는  $e$ 는 250보다 더 크고 그리고 가장 바람직하게는  $e$ 는 2500보다 더 크다. 가장 바람직한 분자량( $M_n$ )은 800 및 그보다 더 크고, 더 바람직하게는 1500부터 그리고 그보다 더 크고 그리고 가장 바람직하게는 2500부터 그리고 그보다 더 크다.

[0020]

더 바람직한 폴리알킬렌이민(PAI)은 폴리에틸렌이민(PEI)이다. 이러한 PEI는 산업계에서 확실히 공지되지는 않았지만 하기 일반 식을 가진 것으로 간주된다:



[0022]

여기서  $f$ 는 1 내지 120,000, 바람직하게는 2 내지 60,000, 더 바람직하게는 3 내지 24,000이고 그리고  $g$ 는 1 내지 60,000, 바람직하게는 2 내지 30,000, 더 바람직하게는 3 내지 12,000이다. 식 (III)의 예시적인 폴리에틸렌이민은 PEI-3, PEI-7, PEI-15, PEI-30, PEI-45, PEI-100, PEI-300, PEI-500, PEI-600, PEI-700, PEI-800, PEI-1000, PEI-1500, PEI-1800, PEI-2000, PEI-70,000, PEI-500,000 및 PEI-5,000,000이고, 여기서 정수는 폴

리머의 분자량을 지칭한다. 이와 같이 지정된 PEI는 알드리치(Aldrich) 사로부터 이용가능하다.

[0023] 본 발명의 폴리에틸렌이민(PEI)은 또한 분지형 양성자화된 폴리에틸렌이민(PEI 염)을 포함한다. 분지형 양성자화된 폴리에틸렌이민(PEI 염)에서 각 양성자화된 질소 중심의 반대이온은 중화 동안 수득된 산의 음이온과 균형을 이룬다. 분지형 양성자화된 폴리에틸렌이민의 예는 PEI-염산염, PEI-황산염, PEI-질산염, PEI-아세트산염, 및 PEI-지방산염이다.

[0024] 선택적으로, 프라이머 조성물은 탑 코트 화합물과 프라이머의 혼합을 돋기 위해 1종 이상의 금속 이온을 포함할 수 있다. 이러한 금속 이온은, 비제한적으로 구리 이온, 니켈 이온, 망간 이온 및 아연 이온을 포함한다. 이러한 이온은 그것의 수용성 염으로 프라이머 조성물에 첨가된다. 구리 염은 비제한적으로 황산구리, 질산구리, 염화구리 및 아세트산구리를 포함한다. 니켈 염은, 비제한적으로 염화니켈, 니켈 살레이트 및 니켈 살파메이트를 포함한다. 망간 염은, 비제한적으로 망간 살레이트를 포함한다. 아연 염은, 비제한적으로 아연 니트레이트를 포함한다. 이러한 염은 0.5g/L 내지 15g/L, 바람직하게는 1g/L 내지 10g/L의 양으로 프라이머에 포함된다. 바람직하게는 금속 이온의 선택은 구리 및 니켈이다. 더 바람직하게는 이온의 선택은 구리 이온이다. 일반적으로, 프라이머 용액에 1종 이상의 금속 이온을 포함하는 것이 바람직하다; 그러나, 1종 이상의 금속 이온이 특정한 폴리머 재료에 탑 코트 화합물의 흡착성을 개선시키는지 여부를 계측하기 위해 사소한 실험과정이 수행될 수 있다.

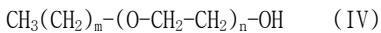
[0025] 프라이머는 물에 임의의 순서로 성분을 혼합함에 의해 제조될 수 있다. 프라이머의 pH는 바람직하게는 7 내지 13, 더 바람직하게는 8 내지 12의 범위로 될 수 있다.

[0026] 폴리머 재료에 프라이머를 적용하기 전에, 바람직하게는, 폴리머 재료는 폴리머의 표면으로부터 임의의 표면 오일 및 잔류물을 제거하기 위해 세정된다. 도 1은 단계 1에서 세정된 기판을 예시한다. 종래의 세정 조성물 및 당해 분야에서 공지된 방법이 사용될 수 있다. 전형적으로 세정은 세정 용액 예컨대 10% CUPOSIT™ Z 세정 제형(매사추세츠 주 말버러 소재의 다우 어드밴스드 머테리얼스(Dow Advanced Materials) 사로부터 이용가능함) 내에서 초음파를 사용하여 실온에서 수행된다.

[0027] 프라이머는 프라이머 내에 폴리머 재료를 함유하는 기판을 침지함에 의해 폴리머 재료에 직접적으로 인접하여 적용될 수 있거나 또는 이것은 폴리머 재료에 직접적으로 인접하여 분무될 수 있다. 바람직하게는 프라이머는 실온 내지 80°C, 더 바람직하게는 30°C 내지 50°C의 온도에서 적용된다. 탑 코트와 폴리머 재료의 접촉 전 체류 시간은 바람직하게는 1분 내지 10분, 더 바람직하게는 3분 내지 8분의 범위이다.

[0028] 기판의 폴리머 재료에 프라이머의 적용 후, 탑 코트는 선택적인 물 행굼 단계를 제외하고 본 발명의 방법에 임의의 개입 단계 없이 폴리머 재료상 프라이머에 직접적으로 인접하여 적용된다. 탑 코트는 폴리머 재료를 코팅하는 프라이머에 직접적으로 인접하여 탑 코트를 분무하거나 탑 코트의 용액에 폴리머 재료를 침지함에 의해 프라이머에 직접적으로 인접하여 적용된다. 탑 코트는 바람직하게는 실온 내지 80°C, 더 바람직하게는 30°C 내지 50°C의 온도에서 적용된다. 탑 코트의 적용을 위한 체류 시간은 바람직하게는 1분 내지 10분, 더 바람직하게는 3분 내지 8분의 범위이다. 탑 코트가 프라이머에 적용된 후, 탑 코트는 프라이머 상에서 건조되도록 되어 기판 내 폴리머 재료에 직접적으로 인접한 차폐 코팅을 형성한다. 도 1은 폴리머 기판에 인접한 차폐 코팅을 예시한다. 선택적으로, 탑 코트는 실온에서 블로 건조(blow dry)함에 의해 건조될 수 있다.

[0029] 탑 코트는 알킬 알코올 알콕실레이트, 알킬 티올 및 비-폴리머 1차 및 비-폴리머 2차 아민으로부터 선택된다. 이들은 0.5g/L 내지 100g/L, 바람직하게는 1g/L 내지 30g/L의 양으로 포함될 수 있다. 알킬 알코올 알콕실레이트는, 비제한적으로 다음 식을 갖는 폴리에톡실화된 알코올 폴리머를 포함한다:



[0031] 여기서  $m$ 은 7 내지 25이고; 그리고  $n$ 은 1 내지 25의 에톡실화의 평균 정도를 나타낸다. 바람직하게는  $n$ 은 7 내지 15이고 그리고  $m$ 은 바람직하게는 13 내지 25이다. 알킬 알코올 알콕실레이트는 또한 다음 식을 갖는 지방족 에톡실화된 코폴리머를 포함한다:



[0034] 여기서 R은 8 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 사슬 알킬 기 또는 이소트리데실 기이고 그리고  $x$  및  $y$ 는 1 내지 20으로부터 독립적으로 선택된다. 알킬 알코올 알콕실레이트는 또한 다음 식을 갖는 프로폭실

화된/에톡실화된 코폴리머를 포함한다:

[0035] R-O-(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>-H (VII) 또는

[0036] R-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>-H (VIII)

[0037] 여기서 R 및 x 및 y는 상기와 같이 정의된다.

[0038] 알킬 티올은, 비제한적으로 다음 식을 갖는 티올을 포함한다:

[0039] R<sub>6</sub>-SH (IX)

[0040] 여기서 R<sub>6</sub>는 1 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게는, 16 내지 21개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 5 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기 및 알킬아릴로 여기서 알킬아릴의 알킬은 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형이고 그리고 아릴은 5 내지 14개의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 알킬 티올은 에탄티올, 1-프로판티올, 2-프로판티올, 1-부탄티올, 2-부탄티올, 2-메틸-1-프로판티올, 2-메틸-2-프로판티올, 2-메틸-1-부탄티올, 1-펜탄티올, 2,2-디메틸-1-프로판티올, 1-헥산티올, 1,6-헥산티올, 1-헵탄티올, 2-에틸헥산티올, 1-옥탄티올, 1,8-옥탄티올, 1-노난티올, 1,9-노난티올, 1-데칸티올, 1-운데칸티올, 1-도데칸티올, 1-트리데칸티올, 1-테트라데칸티올, 1-펜타데칸티올, 1-헥사데칸티올, 1-헵타데칸티올, 1-옥타데칸티올, 1-노나데칸티올 및 1-에이코산티올이다. 바람직한 예시적인 알키 티올은 1-헥사데칸티올, 1-헵타데칸티올, 1-옥타데칸티올, 1-노나데칸티올 및 1-에이코산티올이다.

[0041] 비-폴리머 1차 및 비-폴리머 2차 아민은, 비제한적으로 다음 식을 갖는 아민 화합물을 포함한다:

[0042] R<sub>7</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (X) 또는

[0043] R<sub>8</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-R<sub>9</sub> (XI)

[0044] 여기서 R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> 및 R<sub>9</sub>는 수소, 선형 또는 분지형, 치환된 또는 비치환된 (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)알킬, 선형 또는 분지형, 치환된 또는 비치환된 (C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)알켄일, 치환된 또는 비치환된 (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)사이클로알킬 및 치환된 또는 비치환된 (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)아릴로부터 독립적으로 선택되고 여기서 치환체 기는, 비제한적으로 하이드록실, 하이드록시(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)알킬, 아미노, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)알콕시, 할로겐 예컨대 불소, 염소 및 브롬, 메르캅토 및 폐닐을 포함한다. 바람직하게는 아민 화합물은 R<sub>7</sub>이 선형 또는 분지형, 치환된 또는 비치환된 (C<sub>1</sub>-C<sub>21</sub>)알킬인 비-폴리머 1차 아민이고, 더 바람직하게는, 아민 화합물은 R<sub>7</sub>이 선형 또는 분지형, 비치환된 (C<sub>1</sub>-C<sub>21</sub>)알킬인 비-폴리머 1차 아민이다.

[0045] 예시적인 1차 아민은 아미노에탄, 1-아미노프로판, 2-아미노프로판, 1-아미노부탄, 2-아미노부탄, 1-아미노-2-메틸아미노펜탄, 2-아미노-2-메틸프로판, 1-아미노펜탄, 2-아미노펜탄, 3-아미노펜탄, 네오-펜틸아민, 1-아미노헥산, 1-아미노헵탄, 2-아미노헵탄, 1-아미노옥탄, 2-아미노옥탄, 1-아미노노난, 1-아미노데칸, 1-아미노도데칸, 1-아미노트리데칸, 1-아미노테트라데칸, 1-아미노펜타데칸, 1-아미노헥사데칸, 1-아미노헵타데칸 및 1-아미노옥타데칸이다. 바람직하게는 예시적인 1차 아민은 1-아미노헥사데칸, 1-아미노헵타데칸 및 1-아미노옥타데칸을 포함한다.

[0046] 선택적으로, 탑코트는 유기 화합물을 가용화하는데 도움이 되도록 1종 이상의 유기 용매를 포함할 수 있다. 유기 용매는 소수성 탑 코트 화합물을 용해시키기에 충분한 양으로 포함된다. 바람직하게는 1종 이상의 유기 용매는 0-60용적 %, 바람직하게는 10용적 % 내지 50용적 %의 양으로 포함된다. 이러한 유기 용매는 알코올, 디올, 트리올, 및 고급 폴리올을 포함한다. 적합한 알코올은 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2-디올, 부탄-1,2-디올, 부탄-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 프로판-1,3-디올, 헥산-1,4-디올, 헥산-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-프로록시에탄올 및 2-부록시에탄올을 포함한다. 또한 불포화된 디올, 예컨대 부탄-디올, 헥산-디올 및 아세틸렌류 예컨대 부틴 디올이 포함된다. 적합한 트리올은 글리세롤이다. 추가의 알코올은 트리에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 알릴 알코올, 푸르푸릴 알코올, 테트라하이드로푸르푸릴 알코올 및 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 글리콜의 블록 폴리머를 포함한다.

[0047] 차폐 코팅이 기판의 폴리머 재료상에 형성된 후, 차폐 코팅은 선택적으로 예칭되어 전기 회로용 패턴을 형성한

다. 본 패턴은 플라스틱 산업에서 도금에서 공지된 종래의 방법 예컨대, 비제한적으로, 레이저 에칭, 사포 에칭 및 플라즈마 에칭에 의해 에칭될 수 있다. 바람직하게는, 차폐 코팅은 LPKF 레이저 & 일렉트로닉스 AG 사로부터 이용가능한 Nd:YAG, 1064nm LPKF 레이저와 같은 레이저광으로 선택적으로 에칭된다. 레이저 에칭은 레이저 광이 아주 미세한 치수로 조절될 수 있기 때문에 미세 라인 회로를 위한 미세 라인 패턴의 형성을 가능하게 한다. 이것은 더욱이 회로의 소형화 및 3-D 전자 제품의 소형화를 가능하게 한다. 전형적인 트랙 폭은 150 $\mu\text{m}$  이상이고 간격 또는 갭은 200 $\mu\text{m}$  이상이다. 에칭은 도 1에 단계 3에서 예시된 바와 같이 차폐 코팅을 폴리머 재료에서 제거하고 폴리머 표면을 조면화 하기 위해 행해졌다. 폴리머 재료가 포매된 촉매를 갖는 경우, 표면에서 충분한 폴리머 재료가 제거되어 무전해 금속 도금을 위해 촉매를 노출시킨다. 폴리머 재료가 포매된 촉매를 포함하지 않는 경우, 종래의 이온성 촉매 또는 콜로이드성 촉매가 도 1의 단계 4에서 예시된 바와 같이 무전해 금속 도금을 위해 폴리머에 적용될 수 있다. 본 이온성 또는 콜로이드성 촉매는 딥핑함에 의해 또는 에칭된 기판상에 촉매를 분무함에 의해서와 같은 종래의 수단에 의해 적용될 수 있다. 종래의 촉매 파라미터 예컨대 촉매 용액의 온도, pH 및 체류 시간은 본 발명을 실시하는데 사용될 수 있다. 촉매의 유형에 의존하여 무전해 금속화 전에 촉매를 활성화하기 위해 종래의 후처리가 사용될 수 있다. 이온성 촉매는 바람직하게는 촉매적 이온 예컨대 은 이온 및 팔라듐 이온을 포함한다. 전형적으로 착화제는 촉매작용 이전에 이들을 안정화시키기 위해 금속 이온으로 포함된다. 콜로이드성 촉매는 바람직하게는 통상적인 주석/팔라듐이다.

[0048] 촉매가 이온성 촉매인 경우, 폴리머에 촉매의 적용 후 그리고 금속화 전에 1종 이상의 환원제가 촉매화된 폴리머에 적용되어 금속 이온을 그것의 금속 상태로 환원시킨다. 금속 이온을 금속으로 환원시키기 위해 공지된 통상적인 환원제가 사용될 수 있다. 이러한 환원제는, 비제한적으로 디메틸아민 보란, 나트륨 보로하이드라이드, 아스코르브산, 이소-아스코르브산, 차아인산나트륨, 하이드라진 수화물, 포름산 및 포름알데하이드를 포함한다. 환원제는 실질적으로 모든 금속 이온을 금속으로 환원시키는 양으로 포함된다. 이러한 양은 일반적으로 통상적인 양이고 당해 분야의 숙련가에게 잘 알려져 있다.

[0049] 본 발명의 방법은 무전해 금속판인 다양한 기판 예컨대 인쇄 회로 기판 및 MID에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 방법은 인쇄 회로 기판과 같은 기판의 평면 입체배치가 아니라 전형적으로 3-D 입체배치를 갖는 무전해 금속판 MID에 선택적으로 사용된다. 이러한 3-D 구성된 기판은 회로가 MID 입체배치의 표면의 불규칙한 윤곽을 따를 것을 요하는 그것의 3-D 입체배치 때문에 연속적이고 균일한 회로를 갖는 무전해 금속판에 대해 어렵다. 이러한 인쇄 회로 기판 및 MID는 유리 섬유와 같은 섬유를 포함하는 열경화성 수지, 열가소성 수지 및 이들의 조합의 폴리머 재료와 전술한 것의 함침된 구현예를 포함할 수 있다.

[0050] 열가소성 수지는, 비제한적으로 아세탈 수지, 아크릴, 예컨대 메틸 아크릴레이트, 셀룰로오스 수지, 예컨대 에틸 아세테이트, 셀룰로오스 프로피오네이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 및 셀룰로오스 니트레이트, 폴리에테르, 나일론, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 스티렌 배합물, 예컨대 아크릴로니트릴 스티렌 및 코폴리머 및 아크릴로니트릴-부타디엔 스티렌 코폴리머, 폴리카르보네이트, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 및 비닐폴리머 및 코폴리머, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 알코올, 비닐 부티랄, 비닐 염화물, 비닐 염화물-아세테이트 코폴리머, 비닐리덴 염화물 및 비닐 포름알을 포함한다.

[0051] 열경화성 수지는, 비제한적으로 알릴 프탈레이트, 푸란, 단독 또는 부타디엔 아크릴로니트릴 코폴리머 또는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 코폴리머와 화합된 멜라민-포름알데하이드, 페놀-포름알데하이드 및 페놀-푸르푸랄 코폴리머, 폴리아크릴 에스테르, 실리콘, 우레아 포름알데하이드, 에폭시 수지, 알릴 수지, 글리세릴 프탈레이트 및 폴리에스테르를 포함한다.

[0052] 본 발명의 방법은 낮은 및 높은 T<sub>g</sub> 수지 양자를 갖는 플레이트에 사용될 수 있다. 낮은 T<sub>g</sub> 수지는 160°C 미만의 T<sub>g</sub>를 가지고 그리고 높은 T<sub>g</sub> 수지는 160°C 이상의 T<sub>g</sub>를 가진다. 전형적으로 높은 T<sub>g</sub> 수지는 160°C 내지 280°C 또는 예컨대 170°C 내지 240°C의 T<sub>g</sub>를 가진다. 높은 T<sub>g</sub> 폴리머 수지는, 비제한적으로, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 및 폴리테트라플루오로에틸렌 배합물을 포함한다. 이러한 배합물은, 예를 들면, 폴리페네일렌 옥사이드 및 시아네이트 에스테르를 갖는 PTFE를 포함한다. 높은 T<sub>g</sub>를 갖는 수지를 포함하는 다른 부류의 폴리머 수지는, 비제한적으로, 에폭시 수지, 예컨대 2작용성 및 다작용성 에폭시 수지, 바이말레이미드/트리아진 및 에폭시 수지(BT 에폭시), 에폭시/폴리페닐렌 옥사이드 수지, 아크릴로니트릴 부타디엔스티렌, 폴리카르보네이트(PC), 폴리페닐렌 옥사이드(PPO), 폴리페네일렌 에테르(PPE), 폴리페닐렌 설파이드(PPS), 폴리설폰(PS), 폴리아미드, 폴리에스테르 예컨대 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 및 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에테르케톤(PEEK), 액정 폴리머, 폴리우레탄, 폴리에테르아미드, 에폭시 및 이들의 복합물을 포함한다.

- [0053] 본 발명은 무전해 도금될 수 있는 임의의 금속을 무전해 침착하는데 사용될 수 있다고 구상되지만, 바람직하게는 금속은 구리, 구리 합금, 니켈 또는 니켈 합금으로부터 선택된다. 상업적으로 입수가능한 무전해 구리 도금 조의 예는 CIRCUPOSIT™ 880 무전해 구리 배쓰(매사추세츠 주 말버러 소재의 다우 어드밴스드 머테리얼스 사로부터 이용가능함)이다. 상업적으로 입수가능한 무전해 니켈 도금조의 또 다른 예는 DURAPOSIT™ SMT 88(매사추세츠 주 말버러 소재의 다우 어드밴스드 머테리얼스 사로부터 이용가능함)이다. 상업적으로 입수가능한 무전해 니켈 배쓰의 예는 DURAPOSIT™ SMT 88 무전해 니켈(매사추세츠 주 말버러 소재의 다우 어드밴스드 머테리얼스 사로부터 이용가능함)이다.
- [0054] 전형적으로 구리 이온의 공급원은, 비제한적으로 수용성 할라이드, 니트레이트, 아세테이트, 살레이트 및 구리의 다른 유기 및 무기 염을 포함한다. 이러한 구리 염 중 하나 이상의 혼합물이 구리 이온을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 예는 황산구리, 예컨대 황산구리 5수화물, 염화구리, 질산구리, 구리 수산화물 및 구리 살파메이트를 포함한다. 구리 염의 통상적인 양이 조성물에 사용될 수 있다.
- [0055] 1종 이상의 합금 금속이 또한 무전해 조성물에 포함될 수 있다. 이러한 합금 금속은, 비제한적으로 니켈 및 주석을 포함한다. 구리 합금의 예는 구리/니켈 및 구리/주석을 포함한다. 전형적으로 구리 합금은 구리/니켈이다.
- [0056] 니켈 및 니켈 합금 무전해 배쓰에 대한 니켈 이온의 공급원은 1종 이상의 통상적인 니켈의 수용성 염을 포함할 수 있다. 니켈 이온의 공급원은, 비제한적으로, 니켈 살레이트 및 니켈 할라이드를 포함한다. 니켈 이온의 공급원은 무전해 합금 조성물에 통상적인 양으로 포함될 수 있다. 주석 이온의 공급원은, 비제한적으로 주석 살레이트, 주석 염화물 및 유기 주석 염 예컨대 주석 알킬 살포네이트를 포함한다. 주석 염은 무전해 합금 조성물에 통상적인 양으로 포함될 수 있다.
- [0057] 무전해 금속 도금 파라미터, 예컨대 온도 및 시간은 통상적인 것일 수 있고 당해 기술에 공지되어 있다. 무전해 금속 도금조의 pH는 전형적으로 알칼리성이다.
- [0058] 노광된 폴리머 재료의 선택적 무전해 금속 도금 동안 차폐 코팅으로 코팅된 폴리머 재료의 부분은 도 1의 단계 5에서 예시된 바와 같이 무전해 금속 도금을 저해한다. 차폐 코팅으로 코팅된 폴리머의 부분 상에 요망되지 않는 백그라운드 도금 및 과도금은 금속 도금이 폴리머의 실질적으로 에칭된 부분에서 일어나도록 저해된다. 차폐 코팅은 불량성 물품을 초래할 수 있는 백그라운드 도금 및 과도금을 저해하면서 3-D 물품의 윤곽을 따르는 금속 회로의 형성을 가능하게 한다. 미세 라인 회로 패턴화를 가능하게 하는 레이저 에칭과 차폐 코팅의 조합은 소형화된 전자 제품의 형성을 위한 3-D 폴리머 기판의 불규칙한 표면 상에 연속적인 소형화된 회로의 형성을 가능하게 한다.
- [0059] 하기 실시예는 본 발명의 범위를 제한하기 위해 의도되지 않고 본 발명을 추가로 설명하기 위한 것이다.
- [0060] 실시예 1
- [0061] 복수의 폴리머 기판이 제공되었다. 각 기판은 아래 표 1에 개시된 방법에 따라 처리되고 선택적으로 무전해 구리 도금되었다. 대부분의 기판은 스페넬 중금속 산화물 또는 중금속 복합체의 포매된 촉매를 가졌다. 무전해 구리 도금이 일어난 차폐 코팅의 부분은 탄화규소 유형인 P220 사포로 제거되었다. 기판이 포매된 촉매를 가지지 않는 경우, 무전해 도금 전에 수성 이온성 촉매가 기판에 적용되었다. 수성 이온성 촉매 용액은 200ppm 팔라듐 이온 및 1,020ppm 2,6-디메틸피라진을 포함했다. 환원제는 1g/L의 농도로 디메틸아민 보란이었다. 무전해 구리 도금은 다우 어드밴스드 머테리얼스 사로부터 이용가능한 CUPOSIT™ 71HS 무전해 구리 배쓰로 수행되었다.
- 표 1**
- | 처리 단계         | 성분 및 조건  |
|---------------|--|
| 세정            | RT에서 30초 동안 10% CUPOSIT™ Z로 초음파 세정   |
| 프라이머          | 0.03 M (5.68 g/L) 테트라에틸렌펜트아민, 0.045 M (6.05 g/L) 염화구리로 40 ° C에서 5분 동안, pH = 10   |
| 탑 코트          | 5 g/L 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌 글리콜) Mn ~1400, 30 mL/L (30 g/L) No Tarn PM-3 (1-옥타데칸티올 10 wt/wt% 및 C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> -(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> OH, 여기서 n은 3 내지 20임, 85 wt/wt%), 500 mL/L 프로필렌 글리콜로 40 ° C에서 5분 동안. |
| 차폐 코팅의 선택적 제거 | 사포로 문지를  |
| 촉매            | 40 ° C에서 5 분 동안 이온성 촉매<br>그 다음 pH = 5에서 1분 동안 디메틸아민 보란.  |
| 무전해 구리        | 56° C에서 15분 동안 CUPOSIT™ 71HS   |

표 2

[0063] 폴리머	상표명	포매된 측매
투명한 아크릴	-----	없음
백색 ABS	-----	없음
백색 PC/ABS	XANTAR™ C CP200	없음
흑색 PC/ABS 30%GF	LAG™ 2930	없음
백색 PC/ABS	XANTAR™ 3724	있음
백색 PC/ABS	XANTAR™ 3734	있음
흑색 PC	XANTAR™ 3760	있음
흑색 PC/PET	XANTAR™ 3780	있음
흑색 PC	XANTAR™ 4700	있음
흑색 PC/ABS	H.W. TPJH231F	있음
백색 PC/ABS	SABIC™ NX 11302	있음
흑색 폴리아미드	RENY™ XHP 1002	있음
흑색 폴리아미드	RENY™ XHP 1003	있음
흑색 폴리아미드	RENY™ XHP 2081	있음

[0064] 각 폴리머 기판이 무전해 구리 도금된 후, 기판은 실온에서 DI수로 헹구고 구리 침착물의 품질이 분석되었다. 모든 구리 침착물은 균일하고 밝게 보였다. 백그라운드 도금 또는 과도금은 어떤 기판에서도 관측되지 않았다.

[0065] 실시예 2

[0066] 복수의 백색 ABS 및 흑색 PC(XANTAR™ 3730) 폴리머 기판이 아래 표 3에 개시된 방법에 따라 구리로 선택적으로 무전해 도금되었다.

표 3

[0067] 처리 단계	성분 및 조건
세정	RT에서 30초 동안 10% CUPOSIT™ Z로 초음파 세정
프라이머	0.03M (5.68 g/L) 테트라에틸렌펜트아민, 0~0.06 M (0~8.07 g/L) 염화구리로 40° C, pH = 9~10에서 5분 동안
탑 코트	30 mL/L (30 g/L) No Tarn PM-3(1-옥타데칸티올 10 wt/wt% 및 $C_{13}H_{27}(OC_2H_4)_nOH$ , 여기서 n은 3 내지 20임, 85 wt/wt%), 500 mL/L 프로필렌 글리콜로 40° C에서 5분 동안.
차폐 코팅의 선택적 제거	사포로 문지를
측매	40° C에서 5분 동안 실시예 1에 기재된 바와 같은 이온성 측매 그 다음 pH = 5에서 1분 동안 디메틸아민 보란.
무전해 구리	56° C에서 15분 동안 CUPOSIT™ 71HS

[0068] 폴리머 기판은 구리 침착물의 품질 및 또한 임의의 백그라운드 도금에 대해 분석되었다. 모든 구리 침착물은 밝고 부드럽게 보였다. 아래 표 4는 프라이머 조성물 내 염화구리의 농도와 백그라운드 도금에 관한 결과를 개시한다.

표 4

[0069] 염화구리 농도	백색 ABS 상의 백그라운드 도금	흑색 PC 상의 백그라운드 도금
0 M (0 g/L)	없음	미미함(육안검사로 <5%)
0.015 M (2.02 g/L)	없음	없음
0.03 M (4.04 g/L)	없음	없음
0.045 M (6.06 g/L)	없음	없음
0.06 M (8.07 g/L)	없음	없음

[0070] 염화구리가 테트라에틸렌펜트아민을 함유한 프라이머에 포함되어 있지 않은 흑색 PC의 미미한 백그라운드 도금을 제외하고, 모든 폴리머 샘플은 임의의 백그라운드 도금이 없는 것으로 보였다.

[0071] 실시예 3

[0072] 백색 ABS 및 흑색 PC(XANTAR™ 3730)가 아래 표 5에 개시된 방법에 따라 선택적으로 무전해 도금되었다.

표 5

처리 단계	성분 및 조건
세정	RT에서 30초 동안 10% CUPOSIT™ Z로 초음파 세정
프라이머	알드리치 케미칼스 사로부터 5.2 g/L 폴리에틸렌이민 ( $M_n = 600,000\text{--}1,000,000$ ) 50% w/v 수용액, 0-0.06 M (0-8.07 g/L) 염화구리로 $40^{\circ}\text{C}$ , pH = 9-10에서, 5분 동안
탑 코트	30 mL/L (30 g/L) No Tarn PM-3(1-옥타데칸티올 10 wt/wt% 및 $C_{13}H_{27}-(OC_2H_4)_nOH$ , 여기서 n은 3 내지 20임, 85 wt/wt%), 500 mL/L 프로필렌 글리콜로 $40^{\circ}\text{C}$ 에서 5분 동안.
차폐 코팅의 선택적 제거	사포로 문지름
촉매	$40^{\circ}\text{C}$ 에서 5분 동안 실시예 1에 기재된 바와 같은 이온성 촉매 그 다음 pH = 5에서 1분 동안 디메틸아민 보란.
무전해 구리	$56^{\circ}\text{C}$ 에서 15분 동안 CUPOSIT™ 71HS

[0074] 폴리머 기판은 구리 침착물의 품질 및 또한 임의의 백그라운드 도금에 대해 분석되었다. 모든 구리 침착물은 밝고 부드럽게 보였다. 아래 표 6은 프라이머 조성물 내 염화구리의 농도와 백그라운드 도금에 관한 결과를 개시한다.

표 6

염화구리 농도	백색 ABS 상의 백그라운드 도금	흑색 PC 상의 백그라운드 도금
0 M (0 g/L)	있음(폴리머 표면의 100%가 구리로 커버됨)	있음(폴리머 표면의 100%가 구리로 커버됨)
0.015 M (2.02 g/L)	미미함 (<5%)	미미함 (<5%)
0.03 M (4.04 g/L)	미미함 (~10%)	미미함 (<5%)
0.045 M (6.06 g/L)	없음	없음
0.06 M (8.07 g/L)	없음	없음

[0076] 비록 0.015 M 및 0.03 M의 염화구리 농도에 대한 농도에서 미미한 백그라운드 도금이 있었지만, 염화구리의 첨가는 프라이머 조성물이 폴리에틸렌이민을 포함할 때 백그라운드 도금을 상당히 저해하였다.

## 도면

### 도면1

