



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I634233 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：106130109

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 04 日

(51)Int. Cl. : *C23C18/20 (2006.01)* *C23C18/40 (2006.01)*
B05D7/24 (2006.01) *B05D7/02 (2006.01)*
B05D3/00 (2006.01) *B05D5/00 (2006.01)*
H05K3/18 (2006.01)

(30)優先權：2016/09/13 美國 15/263,640

(71)申請人：羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS
 LLC (US)
 美國

(72)發明人：陳鴻達 CHAN, HUNG TAT (CN)；葉家明 YIP, KA MING (CN)；陳喆堯 CHAN,
 CHIT YIU (CN)；余國偉 YEE, KWOK WAI (CN)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW	200512268A	CN	1653873A
CN	101300134A	US	6899829B2
US	2005/0106484A1		

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：1 共 30 頁

(54)名稱

用於選擇性金屬化的屏蔽塗層

SHIELDING COATING FOR SELECTIVE METALLIZATION

(57)摘要

將屏蔽塗層施用至聚合物基板以用於基板的選擇性金屬化。屏蔽塗層包含底塗劑成分及疏水性頂塗層。首先將底塗劑施用至聚合物基板，隨後施用頂塗層成分。隨後選擇性蝕刻屏蔽塗層以形成所需當前圖案的輪廓。將催化劑施用至經圖案化的聚合物基板，隨後在經蝕刻的部分進行無電金屬鍍覆。含有屏蔽塗層的聚合物基板部分抑制無電金屬鍍覆。底塗劑含有芳族雜環化合物且頂塗層含有疏水性烷基有機化合物。

Shielding coatings are applied to polymer substrates for selective metallization of the substrates. The shielding coatings include a primer component and a hydrophobic top coat. The primer is first applied to the polymer substrate followed by application of the top coat component. The shielding coating is then selectively etched to form an outline of a desired current pattern. A catalyst is applied to the patterned polymer substrate followed by electroless metal plating in the etched portions. The portions of the polymer substrate which contain the shielding coating inhibit electroless metal plating. The primers contain aromatic heterocyclic compounds and the top coat contains hydrophobic alkyl organic compounds.

指定代表圖：

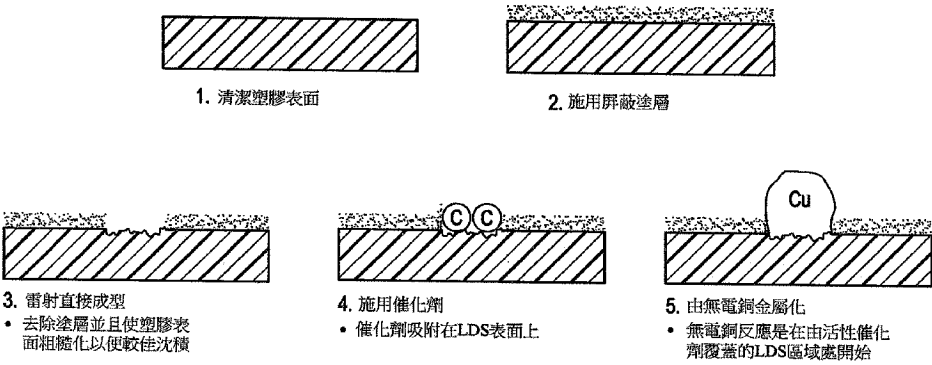


圖 1

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】(中文/英文)

用於選擇性金屬化的屏蔽塗層

SHIELDING COATING FOR SELECTIVE
METALLIZATION

【技術領域】

【0001】 本發明涉及用於與模製互連裝置相關的聚合物基板的選擇性金屬化的屏蔽塗層。更確切而言，本發明涉及用於模製互連裝置的聚合物基板的選擇性金屬化的屏蔽塗層，其中屏蔽塗層充當後續催化劑及無電金屬鍍覆的阻擋層。

【先前技術】

【0002】 雷射直接成型製程 (LDS) 已經研發且用於所謂模製互連裝置 (MID) 的模製塑膠材料的選擇性鍍覆超過 10 年。利用 LDS 有可能在複雜 3 維基板上獲得高度功能性電路佈局。所述製程的基礎涉及摻雜添加劑的熱塑性材料或熱固性材料與無機填充劑，其允許藉助於雷射活化形成電路跡線，隨後使用無電鍍覆金屬化。併入在此類塑膠中的含有金屬的添加劑是利用雷射束活化且變得有活性，從而作為催化劑用於在有待鍍覆的塑膠表面的經處理區域上無電鍍銅。除活化以外，雷射處理可產生顯微級粗糙表面，使得銅在金屬化期間牢固地錨定於此。然而，此類技術侷限於應用在摻雜添加劑的塑膠上，而未摻雜添加劑的一般類型的工程塑膠無法被活化用於無電鍍銅。

【0003】 在使用中的另一種技術是連同 LDS 一起的專用

塗法。其是利用首先在塑膠部件上噴塗薄層塗料來進行。LDS 製程隨後在塗料塗層上形成電路佈局且同時活化電路上的塗料。塑膠將接著經受無電鍍銅用於金屬化。此方法可在無添加劑摻雜的情況下擴展至塑膠。然而，其仍處於原型階段且尚未準備用於大量生產。

【0004】 雷射重構印刷（LRP）是用於 MID 應用的另一種創新技術。LRP 採用高精度印刷在工件上產生導電圖（銀漿料）以形成電路佈局。隨後雷射修整經印刷的工件。在工件上產生高精度電路結構。此技術涉及對高成本 3D 打印機的較高啟動投資。

【0005】 另一種技術是半加成製程（SAP）。第一步是採用現有膠態催化劑及用於在印刷電路板上金屬化的無電銅而在塑膠基板上鍍覆無電銅薄層。在塑膠基板上塗佈一層電沈積的負型光阻。在曝光及顯影後，暴露未覆蓋光阻的電路圖案。經暴露的電路可鍍銅以達到所需厚度且隨後鍍鎳。去除剩餘光阻。利用微蝕刻去除過量銅層。此技術的一種優勢在於能夠將較低成本的電解電鍍製程代替常用無電鍍覆製程應用於完全銅構築及鎳。塑膠基板已完全鍍有一層無電銅。此技術亦可應用於未摻雜添加劑的塑膠。然而，由於其不涉及使用雷射使電路粗糙化，所以鍍覆附著性是一個問題。另外，所述製程順序相當長且複雜，涉及額外光阻製程。

【0006】 雖然存在與聚合物及塑膠材料的選擇性金屬化相關的多種製程，但是仍需要聚合物及塑膠（具體而言，MID）的選擇性金屬化的改進方法。

【發明內容】

【0007】 聚合物基板的金屬化方法包含：提供聚合物基板；將包含芳族雜環化合物的底塗劑施用於聚合物基板以在聚合物基板上提供親水性塗層；直接鄰近底塗劑施用疏水性頂塗層以在基板上形成屏蔽塗層，疏水性頂塗層包含一或多種選自烷基醇烷氧基化物、烷基硫醇、非聚合物烷基一級胺及非聚合物烷基二級胺的化合物；選擇性蝕刻屏蔽塗層以暴露部分聚合物基板；將催化劑提供於聚合物基板；以及選擇性無電金屬鍍覆聚合物基板。

【0008】 屏蔽塗層可利用其排斥水基催化劑的疏水性特徵抑制催化劑吸附在塑膠基板上或可鈍化所吸附的催化劑。另外，屏蔽塗層可抑制背景鍍覆及過度鍍覆。離子催化劑及膠態催化劑均可使用。具有及沒有嵌埋式催化劑的聚合物可與本發明一起使用。本發明的方法可用於在 3-D 聚合物基板上形成電路。

【圖式簡單說明】

【0009】

圖 1 為說明本發明的一個實施例的示意圖。

【實施方式】

【0010】 除非上下文另外明確指示，否則如本說明書通篇所使用，下文給出的縮寫具有以下含義：g = 公克；mg = 毫克；mL = 毫升；L = 公升；cm = 公分；m = 公尺；mm = 毫米； μm = 微米；ppm = 百萬分率；mg/L = ppm；M = 莫耳濃度； $^{\circ}\text{C}$ = 攝氏度；RT = 室溫；g/L = 公克/公升；DI = 去離子；MID = 模製互連裝置；3-D = 三（3）維；Pd = 鈀；Nd:YAG = 摻雜釹的鈮鋁石榴石；EO = 氧化乙烯；PO = 氧

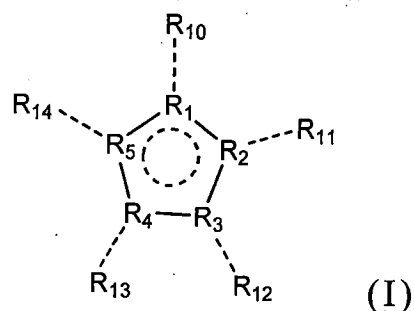
化丙烯；PO-b-EO = 氧化丙烯/氧化乙烯嵌段共聚物；Mn = 數目平均分子量；wt% = 重量百分比；ABS = 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物；PC = 聚碳酸酯聚合物；以及 T_g = 玻璃轉化溫度。

【0011】 術語模製互連裝置或 MID 意思指具有積體電子電路跡線的注射模製熱塑性部件，其通常具有 3-D 形狀或形式。術語「背景鍍覆」意思指在不意欲沈積金屬的聚合物或塑膠表面上的隨機金屬沈積。術語「過度鍍覆」意思指在所需電路圖案以外的金屬鍍覆及不能控制金屬鍍覆。術語「單體 (monomer 或 monomeric)」意思指可與一或多個相同或類似的分子組合的單個分子。「----」指示可能存在的化學鍵。術語「鄰近」意思指兩個不同表面彼此接觸形成共同介面的鄰接。術語「寡聚物」意思指組合形成單個分子的兩個或三個單體。術語「聚合物」意思指組合形成單個分子的兩個或更多個單體或兩個或更多個寡聚物。術語「印刷電路板」及「印刷線路板」在本說明書通篇可互換使用。術語「鍍覆」及「沈積」在本說明書通篇可互換使用。除非另外指出，否則所有量均為重量百分比。所有數值範圍均包含端點在內且可按任何次序組合，但邏輯上此類數值範圍被限制於總計共 100%。

【0012】 本發明的屏蔽塗層包含底塗劑組合物，其包含一或多種芳族雜環化合物且直接鄰近施用於基板的聚合物或塑膠材料的表面以在聚合物或塑膠材料上提供基本上親水性塗層，隨後除了視情況選用的沖洗步驟之外無任何中間步驟，直接鄰近於底塗劑組合物施用疏水性頂塗層以形成直接鄰近

於基板的聚合物材料的屏蔽塗層，所述頂塗層包含烷基醇烷氧基化物、烷基硫醇、非聚合物烷基一級胺及非聚合物烷基二級胺中之一或多者。因此，屏蔽塗層包含底塗劑，其包含芳族雜環化合物，可利用凡得瓦爾力（Van der Waals force）結合於聚合物；及頂塗層，其包含烷基醇烷氧基化物、烷基硫醇、非聚合物烷基一級胺及非聚合物烷基二級胺中之一或多者。雖然不受理論束縛，但是咸信，疏水性頂塗層中所包含的化合物的親水性部分與親水性底塗劑相互作用或互混且頂塗層化合物的疏水性部分相反於或遠離基板的聚合物材料延伸以形成基本上疏水性頂表面，由此在聚合物基板上形成屏蔽塗層。圖 1 說明本發明的四個基本步驟。

【0013】 據設想，在形成本發明的屏蔽塗層時可充當底塗劑的任何芳族雜環化合物可用於實踐本發明。此類芳族雜環化合物包含環中的至少一個雜原子是氮的芳族雜環化合物。較佳地，芳族雜環化合物在環中包含至少一個氮原子且視情況亦可在環中包含硫原子。較佳地，本發明的底塗劑中所包含的芳族雜環化合物具有以下通式結構：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 獨立地選自碳原子、氮原子及硫原子，限制條件為若環中包含硫原子，則在任何一個實例下 R_2 及 R_5 中僅一個是硫原子，其餘選自碳原子及氮原子，另一個限制條件為當硫原子在環中時，環中僅存在一個氮原

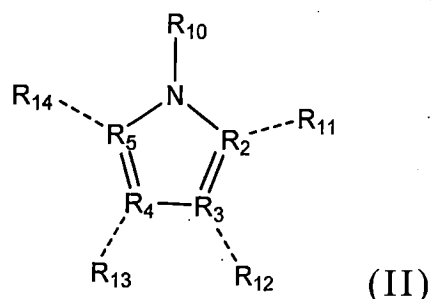
子，其餘是碳原子；且 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及 R_{14} 獨立地選自氫；直鏈或分支鏈(C_1 - C_{24})烷基；硫醇；直鏈或分支鏈硫醇(C_1 - C_{24})烷基；硝基；直鏈或分支鏈硝基(C_1 - C_{24})烷基；羥基、直鏈或分支鏈羥基(C_1 - C_{24})烷基；直鏈或分支鏈烷氧基(C_1 - C_{24})烷基；直鏈或分支鏈胺基(C_1 - C_{24})烷基；鹵素，其中鹵素選自氯、溴、氟及碘，較佳地，鹵素選自氯、溴及碘，更佳地，鹵素選自氯及溴；直鏈或分支鏈鹵基(C_1 - C_{24})烷基；羧基；直鏈或分支鏈羧基(C_1 - C_{24})烷基、酮基；醯基縮酮；縮醛；酯基；經取代或未經取代的芳基(C_1 - C_3)烷基；及經取代及未經取代的芳基，其中取代基包含（但不限於）直鏈或分支鏈烷基、羥基、直鏈或分支鏈羥基(C_1 - C_{12})烷基、硝基、硫醇、胺基、烷氧基、羧基、酮基、縮酮、醯基、縮醛及鹵素。

【0014】 較佳地， R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及 R_{14} 獨立地選自氫；直鏈或分支鏈(C_1 - C_{10})烷基；羥基；直鏈或分支鏈羥基(C_1 - C_{10})烷基；直鏈或分支鏈烷氧基(C_1 - C_{10})烷基；直鏈或分支鏈胺基(C_1 - C_{10})烷基；經取代或未經取代的(C_6 - C_{10})芳基；經取代或未經取代的苯基(C_1 - C_2)烷基；硝基及硫醇。 $(C_6$ - $C_{10})$ 芳基及經取代的苯基(C_1 - C_2)烷基上的較佳取代基包含直鏈或分支鏈(C_1 - C_5)烷基；羥基；直鏈或分支鏈羥基(C_1 - C_5)烷基、硝基；硫醇；直鏈或分支鏈胺基(C_1 - C_5)烷基；鹵素及直鏈或分支鏈鹵基(C_1 - C_5)烷基。更佳地， R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及 R_{14} 獨立地選自氫；直鏈或分支鏈(C_1 - C_4)烷基；羥基、直鏈或分支鏈羥基(C_1 - C_4)烷基；硝基；硫醇；直鏈或分支鏈胺基(C_1 - C_5)烷基；及未經取代的苯基。甚至更佳地， R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及 R_{14} 獨立地選自氫；甲基；乙基及未經取代的苯基。

【0015】 任一對連續的 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及 R_{14} ，如 R_{10} 及 R_{11} 或 R_{11} 及 R_{12} ，可與相應的一對連續的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 用碳或氮原子連在一起形成經取代或未經取代的環烷基或經取代或未經取代的芳基，如 R_{10} 及 R_{11} 與 R_1 及 R_2 形成環，使得由 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 界定的環與另一個環稠合。此另一個環可包含一個或兩個氮原子，其餘是碳原子。較佳地，連續的 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及 R_{14} 及相應連續的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 形成六員芳環，其中所述六員芳環可經取代或未經取代。以上結構(I)中的「---」線指示可能存在或可能不存在的鍵，視環結構變數 R_1 - R_5 的特定原子而定。例如，碳原子是四價，氮原子是三價且硫原子是二價。

【0016】 上式(I)的未經取代的唑化合物的實例是吡咯(1H-唑)、咪唑(1,3-二唑)、吡唑(1,2-二唑)、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、四唑、異𪗇啉、𪗇啉(1H-苯并[b]吡咯)、苯并咪唑(1,3-苯并二唑)、𪗇啉(1,2-苯并二唑)、1H-苯并三唑、2H-苯并三唑、咪唑并[4,5-b]吡啶、嘌呤(7H-咪唑并[4,5-d]嘧啶)、吡唑并[3,4-d]嘧啶、三唑并[4,5-d]嘧啶及苯并噻唑。

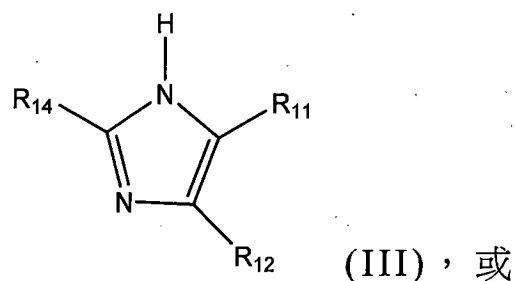
【0017】 較佳的五員唑可具有以下結構：



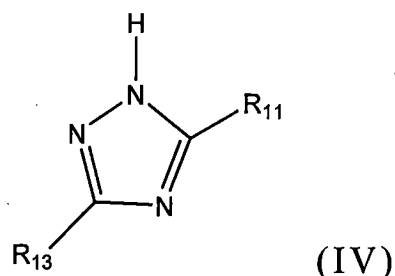
其中 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 獨立地選自碳原子或氮原子，限制條件為 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 中至少一個是碳原子，但 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 中不多於三個是碳原子，其餘是氮原子；且 R_{11} 、 R_{12} 、

R_{13} 及 R_{14} 如上文所定義。此類五員唑化合物包含咪唑，其中所述五員環包含兩個氮原子；三唑，其中所述五員環包含三個氮原子；以及四唑，其中所述五員環包含四個氮原子。

【0018】 更佳地，五員唑化合物是具有以下結構的咪唑：

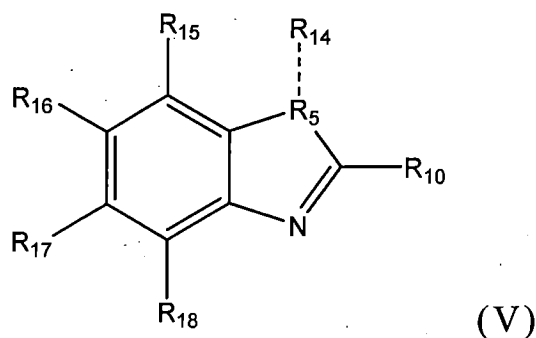


具有以下結構的三唑：



其中 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及 R_{14} 如上文所定義。最佳的是，五員唑化合物的 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及 R_{14} 是氫。

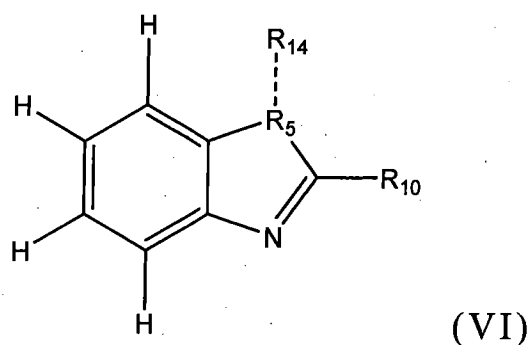
【0019】 五員環與芳基稠合的較佳芳族唑化合物具有以下結構：



其中 R_5 選自氮原子或硫原子，限制條件為當 R_5 是硫時， R_{14} 不存在。 R_{10} 如上文所定義；且 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及 R_{18} 獨立地選自氫；直鏈或分支鏈(C_1 - C_{24})烷基；鹵素；鹵基(C_1 - C_{24})烷基；硝基；羥基；直鏈或分支鏈羥基(C_1 - C_{24})烷基；硫醇；

直鏈或分支鏈硫醇(C_1-C_{24})烷基；硝基；氰基；胺基；直鏈或分支鏈胺基(C_1-C_{24})烷基；經取代或未經取代的芳基(C_1-C_3)烷基；及經取代或未經取代的芳基。芳基上的取代基如上文所述。較佳地， R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及 R_{18} 獨立地選自氫；直鏈或分支鏈(C_1-C_{10})烷基；羥基；直鏈或分支鏈羥基(C_1-C_{10})烷基；鹵素；硝基；硫醇；氰基；胺基；經取代及未經取代的苯基(C_1-C_2)烷基及經取代或未經取代的苯基。更佳地， R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及 R_{18} 獨立地選自氫；直鏈或分支鏈(C_1-C_4)烷基；羥基；鹵素；硝基；硫醇；胺基及經取代及未經取代的苯基；經取代及未經取代的苯基(C_1-C_2)烷基，其中取代基較佳是氯或溴。甚至更佳地， R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及 R_{18} 獨立地選自氫；甲基；乙基；氯；溴、硫醇、羥基、胺基及經取代及未經取代的苯基(C_1-C_2)烷基，其中取代基是氯或溴。

【0020】 較佳的是，五員環與芳基稠合的芳族唑化合物具有以下結構：



其中 R_5 是氮原子或硫原子且 R_{14} 如上文所定義，當 R_5 是氮原子時最佳是氫而當 R_5 是硫時不存在；且 R_{10} 如上文所定義，對於結構(VI)更佳地選自氫；硫醇；羥基；甲基；氯及溴且對於結構(VI)， R_{10} 最佳是氫。結構(VI)的示例性化合物是苯并咪唑及苯并噻唑。

【0021】 上述本發明的芳族雜環化合物是以 0.5 g/L 至 20 g/L、較佳 1 g/L 至 15 g/L、更佳 1 g/L 至 10 g/L 的量包含在內。

【0022】 視情況，底塗劑組合物可包含一或多種金屬離子以輔助底塗劑與頂塗層化合物混合。此類金屬離子包含（但不限於）銅離子、鎳離子、錳離子及鋅離子。此類離子是利用其水溶性鹽添加至底塗劑組合物中。銅鹽包含（但不限於）硫酸銅、硝酸銅、氯化銅及乙酸銅。鎳鹽包含（但不限於）氯化鎳、硫酸鎳及胺基磺酸鎳。錳鹽包含（但不限於）硫酸錳。鋅鹽包含（但不限於）硝酸鋅。此類鹽是以 0.5 g/L 至 15 g/L、較佳 1 g/L 至 10 g/L 的量包含在底塗劑中。較佳地，所選金屬離子是銅及鎳。更佳地，所選離子是銅離子。一般而言，底塗劑溶液中較佳地包含一或多種金屬離子；然而，可進行少量實驗以測定所述一或多種金屬離子是否改善頂塗層化合物吸附於特定聚合物材料。

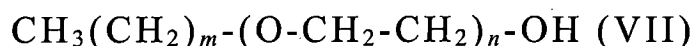
【0023】 底塗劑可利用將組分按任何次序混合於水中製備。底塗劑的 pH 值範圍可較佳地介於 7 至 13、更佳地介於 8 至 12。

【0024】 在將底塗劑施用於聚合物材料之前，較佳地清潔聚合物材料以自聚合物表面去除任何表面油及殘餘物。圖 1 在步驟 1 示出了經清潔的基板。可使用所屬領域中已知的習知清潔組合物及方法。清潔通常是在室溫下在清潔溶液中，如 10% CUPOSIT™ Z 清潔調配物（可自馬薩諸塞州馬波羅的陶氏先進材料（Dow Advanced Materials, Marlborough, MA）購得），使用超音波來進行。

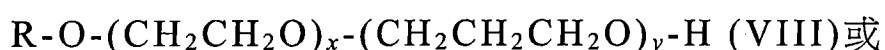
【0025】 可利用將含有聚合物材料的基板浸沒在底塗劑中而直接鄰近聚合物材料施用底塗劑，或其可直接鄰近於聚合物材料噴塗。底塗劑較佳地在室溫至 80°C、更佳地 30°C 至 50°C 的溫度下施用。在聚合物材料與頂塗層接觸之前的停留時間介於較佳 1 分鐘至 10 分鐘、更佳 3 分鐘至 8 分鐘範圍內。

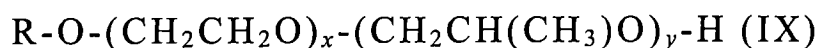
【0026】 在將底塗劑施用於基板的聚合物材料之後，在除視情況選用的水沖洗步驟以外在本發明的方法中無任何中間步驟的情況下，將頂塗層直接鄰近於底塗劑施用於聚合物材料上。頂塗層是利用將聚合物材料浸沒在頂塗層溶液中或利用直接鄰近塗佈聚合物材料的底塗劑噴塗頂塗層而直接鄰近於底塗劑施用。頂塗層較佳在室溫至 80°C、更佳 30°C 至 50°C 的溫度下施用。頂塗層施用的停留時間介於較佳 1 分鐘至 10 分鐘、更佳 3 分鐘至 8 分鐘範圍內。在將頂塗層施用於底塗劑之後，使頂塗層在底塗劑上乾燥以形成直接鄰近於基板中的聚合物材料的屏蔽塗層。圖 1 說明鄰近聚合物基板的屏蔽塗層。視情況，頂塗層可利用在室溫下吹乾而乾燥。

【0027】 頂塗層選自烷基醇烷氧基化物、烷基硫醇及非聚合物一級胺及非聚合物二級胺。其可以 0.5 g/L 至 100 g/L、較佳 1 g/L 至 30 g/L 的量包含在內。烷基醇烷氧基化物包含（但不限於）具有下式的聚乙氧基化醇聚合物：

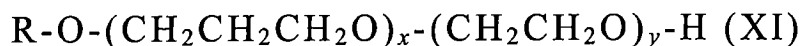
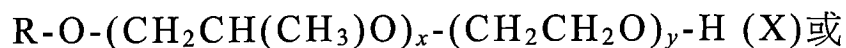


其中 m 是 7 至 25；且 n 表示 1 至 25 的平均乙氧基化程度。較佳地， n 是 7 至 15 且 m 較佳是 13 至 25。烷基醇烷氧基化物亦包含具有下式的脂族乙氧基化/丙氧基化共聚物：





其中 R 是具有 8 至 22 個碳原子的直鏈或分支鏈烷基或異十三基，且 x 及 y 獨立地選自 1 至 20。烷基醇烷氧基化物亦包含具有下式的丙氧基化/乙氧基化共聚物：



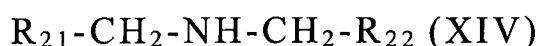
其中 R 以及 x 及 y 如上文所定義。

【0028】 烷基硫醇包含（但不限於）具有下式的硫醇：



其中 R_{19} 是具有 1 至 24 個碳原子、較佳 16 至 21 個碳原子的直鏈或分支鏈烷基；具有 5 至 14 個碳原子的芳基；及烷芳基，其中烷芳基的烷基是具有 1 至 24 個碳原子的直鏈或分支鏈且芳基具有 5 至 14 個碳原子。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、1-十九硫醇及 1-二十硫醇。較佳的示例性烷基硫醇是 1-十六硫醇、1-十七硫醇、1-十八硫醇、1-十九硫醇及 1-二十硫醇。

【0029】 一級胺及二級胺包含（但不限於）具有下式的胺化合物：



其中 R_{20} 、 R_{21} 及 R_{22} 獨立地選自氫、經取代或未經取代的直鏈或分支鏈(C_1 - C_{24})烷基、經取代或未經取代的直鏈或分支鏈(C_2 - C_{20})烯基、經取代或未經取代的(C_3 - C_8)環烷基及經取代或未經取代的(C_6 - C_{10})芳基，其中取代基包含（但不限於）羥基、羥基(C_1 - C_{20})烷基、胺基、(C_1 - C_{20})烷氧基、鹵素（如氟、氯及溴）、巰基及苯基。較佳地，胺化合物是非聚合物一級胺，其中 R_{20} 是經取代或未經取代的直鏈或分支鏈(C_1 - C_{21})烷基，更佳地，胺化合物是非聚合物一級胺，其中 R_{20} 是未經取代的直鏈或分支鏈(C_1 - C_{21})烷基。

【0030】 示例性一級胺包含胺基乙烷、1-胺基丙烷、2-胺基丙烷、1-胺基丁烷、2-胺基丁烷、1-胺基-2-甲基胺基戊烷、2-胺基-2-甲基丙烷、1-胺基戊烷、2-胺基戊烷、3-胺基戊烷、新戊胺、1-胺基己烷、1-胺基庚烷、2-胺基庚烷、1-胺基辛烷、2-胺基辛烷、1-胺基壬烷、1-胺基癸烷、1-胺基十二烷、1-胺基十三烷、1-胺基十四烷、1-胺基十五烷、1-胺基十六烷、1-胺基十七烷及 1-胺基十八烷。較佳地，示例性一級胺包含 1-胺基十六烷、1-胺基十七烷及 1-胺基十八烷。

【0031】 視情況，頂塗層可包含一或多種有機溶劑以幫助溶解有機化合物。有機溶劑是以足以溶解疏水性頂塗層化合物的量包含在內。較佳地，一或多種有機溶劑是以 0-60 體積%、較佳 10 體積%至 50 體積%的量包含在內。此類有機溶劑包含醇、二醇、三醇及更高級多元醇。合適的醇包含乙醇、丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第三丁醇、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-丙氧基乙醇及 2-丁氧基乙醇。亦包含不飽和二醇，如丁烷-二醇、己烷-二醇及炔屬物質，如丁炔二醇。合適的三醇是丙三醇。額外醇包含三乙二醇、二乙二醇、二乙二醇甲醚、三乙二醇單甲醚、三乙二醇二甲醚、丙二醇、二丙二醇、烯丙醇、呋喃甲醇、四氫呋喃甲醇及聚乙烯與聚乙二醇的嵌段聚合物。

【0032】 在基板的聚合物材料上形成屏蔽塗層之後，選擇性蝕刻屏蔽塗層以形成電路圖案。圖案可利用在塑膠上鍍覆行業中已知的習知方法來蝕刻，如（但不限於）雷射蝕刻、砂紙蝕刻及電漿蝕刻。較佳地，屏蔽塗層是用雷射選擇性蝕刻，如可自 LPKF Laser & Electronics AG 購得的 Nd:YAG, 1064 nm LPKF 雷射器。雷射蝕刻能夠形成細線電路的細線圖案，因為雷射可調節至極細尺寸。此進一步能夠使得電路小型化及 3-D 電子製品小型化。典型道寬大於或等於 150 μm 且間距或間隙大於或等於 200 μm 。進行蝕刻以向下去除屏蔽塗層直至聚合物材料且使聚合物表面粗糙化，如圖 1 步驟 3 中所示。若聚合物材料具有嵌埋式催化劑，則去除表面足夠的聚合物材料以暴露催化劑用於無電金屬鍍覆。若聚合物材料不包含嵌埋式催化劑，則可將習知離子催化劑或膠態催化劑施用於聚合物用於無電金屬鍍覆，如圖 1 步驟 4 中所示。離子或膠態催化劑可利用習知方式，如利用浸漬或噴塗催化劑而施用在經蝕刻基板上。可使用習知催化劑參數（如催化劑溶液的溫度、pH 值及停留時間）來實踐本發明。依據催化劑類型而定，在無電金屬化之前可使用習知後處理活化催化劑。離子催化劑較佳地包含催化性離子，如銀離子及鈀離子。錯合劑

通常與金屬離子一起被包含以在催化之前穩定金屬離子。膠態催化劑較佳是習知錫/鈮。

【0033】 若催化劑是離子催化劑，則在將催化劑施用於聚合物之後且在金屬化之前，將一或多種還原劑施用於催化的聚合物以使金屬離子還原至其金屬態。可使用已知使金屬離子還原成金屬的習知還原劑。此類還原劑包含（但不限於）二甲胺硼烷、硼氫化鈉、抗壞血酸、異抗壞血酸、次磷酸鈉、水合肼、甲酸及甲醛。還原劑是以使基本上所有金屬離子還原成金屬的量包含在內。此類量一般是習知量且是所屬領域的熟習此項技術者所熟知的。

【0034】 本發明的方法可用於無電金屬鍍覆各種基板，如印刷電路板及 MID。較佳地，本發明的方法用於選擇性無電金屬鍍覆 MID，其通常具有 3-D 組態而非平面組態的基板，如印刷電路板。此類 3-D 組態的基板由於其 3-D 組態而難以無電金屬電鍍連續及均一的電路，其中電路需要按照 MID 組態表面的不規律輪廓。此類印刷電路板及 MID 可包含以下聚合材料：熱固性樹脂、熱塑性樹脂及其組合，包含纖維（如玻璃纖維）及前述浸漬實施例。

【0035】 熱塑性樹脂包含（但不限於）縮醛樹脂、丙烯酸樹脂（如丙烯酸甲酯）、纖維素樹脂（如乙酸乙酯、丙酸纖維素、乙酸丁酸纖維素及硝酸纖維素）、聚醚、耐綸（nylon）、聚乙烯、聚苯乙烯、苯乙烯摻合物（如丙烯腈苯乙烯及共聚物及丙烯腈-丁二烯苯乙烯共聚物）、聚碳酸酯、聚氯三氟乙烯以及乙烯基聚合物及共聚物（如乙酸乙烯酯、乙烯醇、乙烯基縮丁醛、氯乙烯、氯乙烯-乙酸酯共聚物、偏二氯乙烯及乙

烯基縮甲醛)。

【0036】 熱固性樹脂包含(但不限於)鄰苯二甲酸烯丙酯、呋喃、三聚氰胺-甲醛、酚-甲醛及酚-糠醛共聚物(單獨的或與丁二烯丙烯腈共聚物或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物複合)、聚丙烯酸酯、矽酮、脲甲醛、環氧樹脂、烯丙基樹脂、鄰苯二甲酸甘油酯及聚酯。

【0037】 本發明的方法可用於鍍覆具有低及高 T_g 樹脂的基板。低 T_g 樹脂的 T_g 低於 160°C 且高 T_g 樹脂的 T_g 是 160°C 及更高。通常，高 T_g 樹脂的 T_g 是 160°C 至 280°C 或如 170°C 至 240°C 。高 T_g 聚合物樹脂包含(但不限於)聚四氟乙烯(PTFE)及聚四氟乙烯摻合物。此類摻合物包含例如具有聚苯醚及氰酸酯的 PTFE。其他類別的包含高 T_g 樹脂的聚合物樹脂包含(但不限於)環氧樹脂，如雙官能及多官能環氧樹脂、雙馬來醯亞胺/三嗪及環氧樹脂(BT 環氧樹脂)、環氧樹脂/聚苯醚樹脂、丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚碳酸酯(PC)、聚苯醚(PPO)、聚仲苯基醚(PPE)、聚苯硫醚(PPS)、聚砜(PS)、聚醯胺、聚酯(如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)及聚對苯二甲酸丁二酯(PBT))、聚醚酮(PEEK)、液晶聚合物、聚胺基甲酸酯、聚醚醯亞胺、環氧樹脂以及其複合物。

【0038】 鍍覆參數(如溫度及時間)可以是習知的。無電金屬鍍覆浴的 pH 值是鹼性的。可使用習知基板製備方法，如清潔基板表面或使基板表面脫脂、使表面粗糙化或微粗糙化、蝕刻或微蝕刻表面、溶劑溶脹應用、通孔除膠渣以及各種沖洗及抗變色處理。此類方法及調配物是所屬領域中眾所周知的且揭示在文獻中。

【0039】 雖然據設想本發明可用於無電沈積任何可無電鍍覆的金屬，但是金屬較佳選自銅、銅合金、鎳或鎳合金。可商購的無電鍍銅浴的實例是 CIRCUPOSIT™ 880 無電銅浴（可自馬薩諸塞州馬波羅的陶氏先進材料購得）。可商購的無電鍍鎳浴的另一個實例是 DURAPOSIT™ SMT 88（可自馬薩諸塞州馬波羅的陶氏先進材料購得）。可商購的無電鎳浴的實例是 DURAPOSIT™ SMT 88 無電鎳。

【0040】 通常，銅離子源包含（但不限於）銅的水溶性鹵化物、硝酸鹽、乙酸鹽、硫酸鹽及其他有機及無機鹽。可使用此類銅鹽中一或多者的混合物提供銅離子。實例包含硫酸銅（如五水合硫酸銅）、氯化銅、硝酸銅、氫氧化銅以及胺基磺酸銅。組合物中可使用習知量的銅鹽。

【0041】 無電組合物中亦可包含一或多種合金金屬。此類合金金屬包含（但不限於）鎳及錫。銅合金的實例包含銅/鎳及銅/錫。通常，銅合金是銅/鎳。

【0042】 鎳及鎳合金無電浴的鎳離子源可包含一或多種習知水溶性鎳鹽。鎳離子源包含（但不限於）硫酸鎳及鹵化鎳。鎳離子源可以習知量包含在無電合金組合物中。錫離子源包含（但不限於）硫酸錫、氯化錫及有機錫鹽，如烷基磺酸錫。錫鹽可以習知量包含在無電合金組合物中。

【0043】 無電金屬鍍覆參數（如溫度及時間）可以是習知的且是所屬領域中眾所周知的。無電金屬鍍覆浴的 pH 值通常是鹼性的。

【0044】 在所暴露聚合物材料的選擇性無電金屬鍍覆期間，塗佈有屏蔽塗層的聚合物材料部分抑制無電金屬鍍覆，

如圖 1 步驟 5 中所示。抑制在塗佈有屏蔽塗層的聚合物部分上的不當背景鍍覆及過度鍍覆，使得金屬鍍覆基本上發生在聚合物的經蝕刻部分。屏蔽塗層能夠按照 3-D 物品的輪廓形成金屬電路，同時抑制可產生缺陷製品的背景鍍覆及過度鍍覆。能夠進行細線電路圖案化的雷射蝕刻與屏蔽塗層的組合使得能夠在 3-D 聚合物基板的不規律表面上形成連續微型化電路，從而形成微型化電子製品。

【0045】 以下實例並不意欲限制本發明的範圍，而是進一步說明本發明。

實例 1

【0046】 提供多個選自 ABS、PC/ABS (XANTAR™ 3720) 及 PC (XANTAR™ 3730) 的聚合物基板。根據下表 1 中所揭示的方法處理每個基板且選擇性無電鍍銅。每個聚合物基板用包含咪唑及一類選自五水合硫酸錳、六水合硫酸鎳、六水合硫酸鋅及硝酸銅的金屬鹽的底塗劑組合物或不包含金屬鹽的底塗劑組合物處理。發生無電鍍銅的屏蔽塗層部分用碳化矽類型 P220 砂紙去除。離子催化劑水溶液包含 40 ppm 鈮離子及 1,000 ppm 2,6-二甲基吡嗪。還原劑是在 1 g/L 濃度下的二甲胺硼烷。使用可自陶氏先進材料購得的 CUPOSIT™ 71HS 無電銅浴進行無電鍍銅。

表 1

製程步驟	組分及條件
清潔	在室溫下使用 10% CUPOSIT™ Z 超音波清潔 30 秒
底塗劑	0.01 M (0.68 g/L) 咪唑 + 0 或 0.01 M 金屬鹽，在 40°C 下持續 5 分鐘
頂塗層	30 mL/L (30 g/L) No Tarn PM-3 (1-十八硫醇 10 wt/wt% 及 C ₁₃ H ₂₇ -(OC ₂ H ₄) _n OH，其中 n 是 3 至 20，85 wt/wt%)，在 40°C 下持續 5 分鐘
選擇性去除屏蔽塗層	砂紙摩擦
催化劑	離子催化劑 (40 ppm Pd 離子)，在 40°C 下持續 5 分鐘，接著二甲胺硼烷 pH = 5，持續 1 分鐘
無電銅	CUPOSIT™ 71HS，在 56°C 下持續 60 分鐘

【0047】 在無電鍍銅之後，分析聚合物基板的銅沈積品質。所有聚合物基板均具有明亮的銅沈積物。每個咪唑底塗劑調配物的背景鍍覆結果在下表 2 中示出。

表 2

金屬鹽 0.01 M	ABS	PC/ABS	PC
五水合硫酸錳 (2.1 g/L)	顯著背景鍍覆	顯著背景鍍覆	顯著背景鍍覆
六水合硫酸鎳 (2.6 g/L)	輕微背景鍍覆	無背景鍍覆	顯著背景鍍覆
六水合硫酸鋅 (2.7 g/L)	輕微背景鍍覆	無背景鍍覆	輕微背景鍍覆
硝酸銅 (1.9 g/L)	無背景鍍覆	無背景鍍覆	輕微背景鍍覆
-----	無背景鍍覆	無背景鍍覆	顯著背景鍍覆

【0048】 背景鍍覆效能隨著所測試的聚合物基板及金屬鹽而改變。當硝酸銅與咪唑一起被包含在底塗劑組合物中時，發現最佳背景抑制效能。ABS 及 PC/ABS 聚合物未觀察到背景鍍覆，而 PC 聚合物基板僅發現輕微背景鍍覆。

實例 2

【0049】 除了底塗劑組合物中所包含的雜環氮化合物是苯并咪唑之外，重複上文實例 1 中所描述的無電鍍銅方法。所有聚合物基板均具有明亮的銅沈積物。背景鍍覆結果揭示

在下表中。

表 3

金屬鹽 0.01 M	ABS	PC/ABS	PC
五水合硫酸錳 (2.1 g/L)	無背景鍍覆	無背景鍍覆	無背景鍍覆
六水合硫酸鎳 (2.6 g/L)	無背景鍍覆	無背景鍍覆	無背景鍍覆
六水合硫酸鋅 (2.7 g/L)	輕微背景鍍覆	無背景鍍覆	無背景鍍覆
硝酸銅 (1.9 g/L)	輕微背景鍍覆	無背景鍍覆	無背景鍍覆
-----	無背景鍍覆	無背景鍍覆	無背景鍍覆

【0050】 苯并咪唑在有及沒有金屬鹽的情況下均提供良好的背景鍍覆抑制。在金屬鹽是硫酸鋅及硝酸銅的情況下，在 ABS 聚合物基板上僅觀察到輕微背景鍍覆。

實例 3

【0051】 除了底塗劑組合物中所包含的雜環氮化合物是 2-苯基-咪唑之外，重複上文實例 1 中所描述的無電鍍銅方法。所有聚合物基板均具有明亮的銅沉積物。背景鍍覆結果揭示在下表中。

表 4

金屬鹽 0.01 M	ABS	PC/ABS	PC
五水合硫酸錳 (2.1 g/L)	顯著背景鍍覆	輕微背景鍍覆	輕微背景鍍覆
六水合硫酸鎳 (2.6 g/L)	無背景鍍覆	輕微背景鍍覆	輕微背景鍍覆
六水合硫酸鋅 (2.7 g/L)	無背景鍍覆	無背景鍍覆	無背景鍍覆
硝酸銅 (1.9 g/L)	輕微背景鍍覆	無背景鍍覆	無背景鍍覆
-----	無背景鍍覆	無背景鍍覆	無背景鍍覆

【0052】 當底塗劑組合物中不包含金屬鹽時及當包含金屬鹽五水合硫酸鋅時均獲得最佳結果。硝酸銅亦提供良好的背景鍍覆結果，僅在 ABS 上具有輕微背景鍍覆。含有六水合

硫酸鎳的底塗劑排在第三，在 PC/ABS 及 PC 聚合物基板上具有輕微背景鍍覆。

實例 4

【0053】 除了底塗劑組合物中所包含的雜環氮化合物是 1,2,4-三唑之外，重複上文實例 1 中所描述的無電鍍銅方法。所有聚合物基板均具有明亮的銅沈積物。背景鍍覆結果揭示在下表中。

表 5

金屬鹽 0.01 M	ABS	PC/ABS	PC
五水合硫酸錳 (2.1 g/L)	無背景鍍覆	無背景鍍覆	無背景鍍覆
六水合硫酸鎳 (2.6 g/L)	無背景鍍覆	無背景鍍覆	無背景鍍覆
六水合硫酸鋅 (2.7 g/L)	無背景鍍覆	無背景鍍覆	無背景鍍覆
硝酸銅 (1.9 g/L)	無背景鍍覆	無背景鍍覆	無背景鍍覆
-----	無背景鍍覆	無背景鍍覆	無背景鍍覆

【0054】 無聚合物基板示出任何背景鍍覆跡象。含有 1,2,4-三唑的底塗劑在有及沒有金屬鹽的情況下均表現良好。所有基板均在去除屏蔽塗層的區段具有平滑並均勻的銅沈積物。

實例 5

【0055】 除了底塗劑組合物中所包含的雜環氮化合物是苯并噁唑之外，重複上文實例 1 中所描述的無電鍍銅方法。所有聚合物基板均具有明亮的銅沈積物。背景鍍覆結果揭示在下表中。

表 6

金屬鹽 0.01 M	ABS	PC/ABS	PC
五水合硫酸錳 (2.1 g/L)	無背景鍍覆	無背景鍍覆	輕微背景鍍覆
六水合硫酸鎳 (2.6 g/L)	無背景鍍覆	無背景鍍覆	無背景鍍覆
六水合硫酸鋅 (2.7 g/L)	無背景鍍覆	無背景鍍覆	輕微背景鍍覆
硝酸銅 (1.9 g/L)	無背景鍍覆	無背景鍍覆	輕微背景鍍覆
-----	無背景鍍覆	無背景鍍覆	輕微背景鍍覆

【0056】 無聚合物基板示出任何實質性背景鍍覆的跡象。大部分樣品顯示良好的背景鍍覆抑制。除包含六水合硫酸鎳的底塗劑組合物未觀察到背景鍍覆之外，PC 基板均僅觀察到輕微背景鍍覆。含有苯并噻唑的底塗劑在有及沒有金屬鹽的情況下均表現良好。所有基板均在去除屏蔽塗層的區段具有平滑並均勻的銅沈積物。

【符號說明】

【0057】

無

I634233

發明摘要

※ 申請案號：106130109

※ 申請日：106/09/04

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

用於選擇性金屬化的屏蔽塗層

SHIELDING COATING FOR SELECTIVE
METALLIZATION

【中文】

將屏蔽塗層施用至聚合物基板以用於基板的選擇性金屬化。屏蔽塗層包含底塗劑成分及疏水性頂塗層。首先將底塗劑施用至聚合物基板，隨後施用頂塗層成分。隨後選擇性蝕刻屏蔽塗層以形成所需當前圖案的輪廓。將催化劑施用至經圖案化的聚合物基板，隨後在經蝕刻的部分進行無電金屬鍍覆。含有屏蔽塗層的聚合物基板部分抑制無電金屬鍍覆。底塗劑含有芳族雜環化合物且頂塗層含有疏水性烷基有機化合物。

【英文】

Shielding coatings are applied to polymer substrates for selective metallization of the substrates. The shielding coatings include a primer component and a hydrophobic top coat. The primer is first applied to the polymer substrate followed by application of the top coat component. The shielding coating is then selectively etched to form an outline of a desired current pattern. A catalyst is applied to the patterned polymer substrate followed by electroless metal plating in the etched portions. The portions of the polymer substrate which contain the shielding coating inhibit electroless metal plating.

The primers contain aromatic heterocyclic compounds and the top coat contains hydrophobic alky organic compounds.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

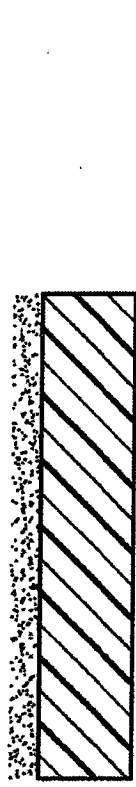
無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

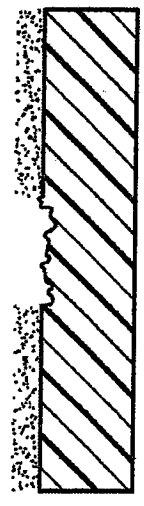
無



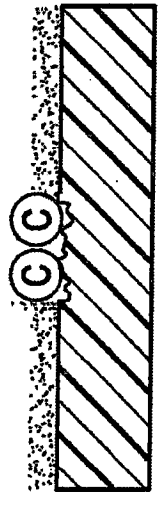
1. 清潔塑膠表面



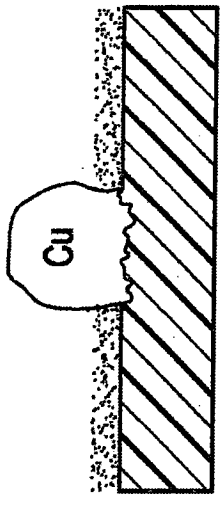
2. 施用屏蔽塗層



3. 雷射直接成型
• 去除塗層並且使塑膠表面粗糙化以便較佳沈積



4. 施用催化劑
• 催化劑吸附在LDS表面上



5. 由無電銅金屬化
• 無電銅反應是在由活性催化劑覆蓋的LDS區域處開始

圖式

圖 1

The primers contain aromatic heterocyclic compounds and the top coat contains hydrophobic alky organic compounds.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

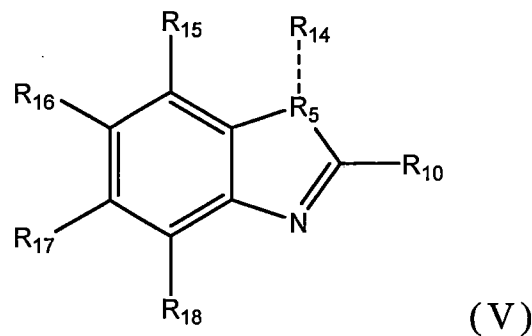
無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

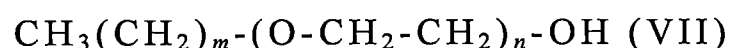
申請專利範圍

1. 一種聚合物基板金屬化的方法，包括：
 - a) 提供聚合物基板；
 - b) 將包含芳族雜環化合物的底塗劑施用於所述聚合物基板以在所述聚合物基板上提供親水性塗層，其中所述芳族雜環化合物具有下式：



其中 R_5 選自氮原子或硫原子，限制條件為當 R_5 是硫時， R_{14} 不存在； R_{10} 及 R_{14} 係獨立地選自氫；直鏈或分支鏈 (C_1 - C_{24}) 烷基；硫醇；直鏈或分支鏈硫醇 (C_1 - C_{24}) 烷基；硝基；直鏈或分支鏈硝基 (C_1 - C_{24}) 烷基；羥基、直鏈或分支鏈羥基 (C_1 - C_{24}) 烷基；直鏈或分支鏈烷氧基 (C_1 - C_{24}) 烷基；直鏈或分支鏈胺基 (C_1 - C_{24}) 烷基；鹵素；直鏈或分支鏈鹵基 (C_1 - C_{24}) 烷基；羧基；直鏈或分支鏈羧基 (C_1 - C_{24}) 烷基、酮基；醯基；縮酮；縮醛；酯基；經取代或未經取代的芳基 (C_1 - C_3) 烷基；及經取代及未經取代的芳基；且 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及 R_{18} 獨立地選自氫；直鏈或分支鏈 (C_1 - C_{24}) 烷基；鹵素；鹵基 (C_1 - C_{24}) 烷基；硝基；羥基；直鏈或分支鏈羥基 (C_1 - C_{24}) 烷基；硫醇；直

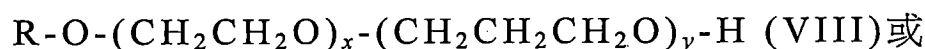
- 鏈或分支鏈硫醇(C_1-C_{24})烷基；硝基；氰基；胺基；
直鏈或分支鏈胺基(C_1-C_{24})烷基；經取代或未經取代的芳基(C_1-C_3)烷基；及經取代或未經取代的芳基；
- c) 直接鄰近所述底塗劑施用疏水性頂塗層以在所述基板上形成屏蔽塗層，所述疏水性頂塗層包括一或多種選自烷基醇烷氧基化物、烷基硫醇、烷基一級胺及烷基二級胺的化合物；
- d) 選擇性蝕刻所述屏蔽塗層以暴露部分所述聚合物基板；
- e) 將催化劑提供於所述聚合物基板；以及
- f) 選擇性無電金屬鍍覆所述聚合物基板。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述芳族雜環化合物係苯并噻唑。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述底塗劑另外包括一或多種金屬離子。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述的方法，其中所述一或多種金屬離子選自銅、鎳、錳及鋅。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，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；且 n 表示 1 至 25 的平均乙氧基化程度。

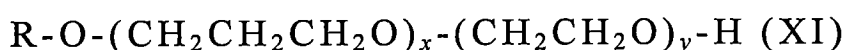
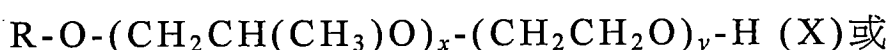
6. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述烷基醇

烷氧基化物是具有下式的脂族乙氧基化/丙氧基化共聚物：



其中 R 是具有 8 至 22 個碳原子的直鏈或分支鏈烷基或異十三基，且 x 及 y 獨立地選自 1 至 20。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述烷基醇烷氧基化物是具有下式的脂族丙氧基化/乙氧基化共聚物：



其中 R 是具有 8 至 22 個碳原子的直鏈或分支鏈烷基或異十三基，且 x 及 y 獨立地選自 1 至 20。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述烷基硫醇具有下式：



其中 R_{19} 是具有 1 至 24 個碳原子的直鏈或分支鏈烷基、具有 5 至 14 個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 個碳原子的直鏈或分支鏈且芳基具有 5 至 14 個碳原子。

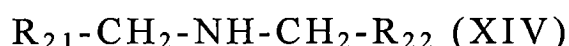
9. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述非聚合物一級胺具有下式：



其中 R_{20} 獨立地選自氫、經取代或未經取代的直鏈或分

支鏈(C₁-C₂₀)烷基、經取代或未經取代的直鏈或分支鏈(C₂-C₂₀)烯基、經取代或未經取代的(C₃-C₈)環烷基或經取代或未經取代的(C₆-C₁₀)芳基。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述非聚合物二級胺具有下式：



其中 R₂₁ 及 R₂₂ 獨立地選自氫、經取代或未經取代的直鏈或分支鏈(C₁-C₂₀)烷基、經取代或未經取代的直鏈或分支鏈(C₂-C₂₀)烯基、經取代或未經取代的(C₃-C₈)環烷基或經取代或未經取代的(C₆-C₁₀)芳基。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述疏水性頂塗層另外包括一或多種有機溶劑。
12. 如申請專利範圍第 11 項所述的方法，其中所述一或多種有機溶劑選自醇、二醇、三醇及更高級多元醇。
13. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中金屬是銅。