

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 4 月 3 日 (03.04.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/047845 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 101/00 (2006.01) *B29C 47/40* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2012/082193

(22) 国际申请日: 2012 年 9 月 27 日 (27.09.2012)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **金发科技股份有限公司 (KINGFA SCI & TECH. CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 **珠海万通化工有限公司 (ZHUHAI WANGO CHEMICAL CO., LTD)** [CN/CN]; 中国广东省珠海高栏港经济区石油化工区碧阳路, Guangdong 519050 (CN)。 **上海金发科技发展有限公司 (SHANGHAI KINGFA SCI., & TECH. CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国上海市青浦区朱家角工业园区康园路 88 号, Shanghai 201714 (CN)。

(72) 发明人: 及

(71) 申请人 (仅对美国): **严峡 (YAN, Xia)** [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 **姜苏俊 (JIANG, Sujun)** [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 **蔡彤旻 (CAI, Tongmin)** [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 **曾祥斌 (ZENG, Xiangbin)** [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区

科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。 **宁凯军 (NING, Kaijun)** [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。

(74) 代理人: **北京林达刘知识产权代理事务所 (普通合伙) (LINDA LIU & PARTENRS)**; 中国北京市东城区北三环东路 36 号北京环球贸易中心 C 座 16 层, Beijing 100013 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条(3))。

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR SELECTIVELY DEPOSITING METAL, PREPARATION METHOD AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种可选择性沉积金属的树脂组合物及其制备方法与应用

(57) Abstract: The present invention provides a modified resin composition used for depositing metal thin film, a method for preparing said modified resin composition, and an application for said modified resin composition. Said modified resin composition comprises a resin base and a metal oxide solid solution; the metal elements in the solvent of the metal oxide solid solution are elements which come from periods 3, 4, 5, and 6 of the periodic table; the metal elements in the solute are elements which come from periods 3, 4, 5, and 6 of the periodic table; the weight content ratio of solute to solvent in the metal oxide solid solution is between 1:9 and 1:1. In the modified resin composition of the present invention, when under the influence of laser light, metal particles are released from the metal oxide solid solution; during subsequent electroless chemical plating, these metal particles function as an active center, causing metal ions from a chemical plating solution to selectively deposit, forming a metal thin film; the above can be used in the Surface Mount Technology (SMT) process.

(57) 摘要: 本发明提供一种用于沉积金属薄膜的改性树脂组合物、制备所述改性树脂组合物的方法以及该改性树脂组合物的应用。所述改性树脂组合物包括树脂基体以及金属氧化物固溶体, 其中, 金属氧化物固溶体中溶剂中的金属元素来自于元素周期表中的第 3、4、5、6 周期中的元素, 溶质中的金属元素来自于元素周期表中的第 3、4、5、6 周期中的元素, 金属氧化物固溶体中溶质和溶剂的重量含量比为 1:9-1:1。本发明改性树脂组合物在激光作用下, 金属氧化物固溶体有金属颗粒释出, 在后续无电化学镀中, 金属颗粒起到活化中心的作用, 使化学镀液中的金属离子有选择性地沉积下来, 形成金属薄膜, 可用于表面贴装技术 (SMT) 的制程。

WO 2014/047845 A1

说明书

一种可选择性沉积金属的树脂组合物及其制备方法与应用

技术领域

本发明涉及一种树脂组合物，尤其涉及用于选择性沉积金属薄膜的改性树脂组合物，其制备方法以及其应用。

背景技术

激光直接成型 (Laser Direct Structuring, LDS) 是指利用计算机控制激光束，将激光束照射到制件上，被激光束照射过的区域具有活化能力，该制件上具有活化能力的区域可以在化学镀液中沉积铜、镍、金等金属，没有被激光束照射过的区域则不能沉积铜、镍、金等金属，从而使这种树脂组合物在沉积金属时具有选择性。

随着 LDS 技术的快速发展，模塑互联器件 (Moulded Interconnect Device) 的生产速度更迅捷，流程更简化，成本更可控，应用领域更宽广，其最大的优势在于，它能够减少电子产品的元器件数量并节约空间。比如，采用 LDS 技术制造的天线被广泛地应用在智能手机、笔记本电脑、GPS 等移动终端上；采用 LDS 技术制造的传感器，最小导线宽度可达 $150\ \mu\text{m}$ ，最小线间宽度可达 $150\ \mu\text{m}$ ，这不但减少了元器件的数量，还达到了节约空间和减重的目的。

LDS 技术的优势也体现在它的灵活性上。如果需要改变元器件上导电路径，只需要更改 CAD 中的电路图形设计即可，不需重新设计模具。因为 LDS 技术不需要掩膜，所以其加工过程更加简便，加工成本更低。

此外，LDS 技术的优势还体现在设计自由度上。LDS 技术是采用激光束来加工制件的，在制作三维电路时具有很大的优势。采用铜箔贴片工艺来制作三维电路，那么金属图形在有弧度的地方，特别是有锐角转角的地方，极容易出现铜箔翘起等缺陷，影响制件的电子电气功能，而 LDS 技术能够很好地克服这个困难，因为在无电化学镀过程中沉积的金属薄膜消除了金属层的内应力。

同时，应用于 LDS 技术的材料科学也得到了快速的发展。基体覆盖了通用塑料、工程塑料以及特种工程塑料，也包括了陶瓷材料。其中比较典型的应用是高分子材料，比如聚碳酸酯、聚碳酸酯与丙烯腈/丁二烯/苯乙烯的合金，由于他们具有优异的尺寸稳定性，良好的加工性能和力学性能，突出的外观美学，所以用它们来制作的 LDS 天线已经广泛地应用在智能手机、平板电脑以及笔记本电脑上。

也有一些具有超高耐热能力的高分子材料被应用于表面贴装技术 (SMT) 中。通常，SMT 制程的加工温度高达 270°C ，甚至在更加苛刻的情况下，温度会上升到 290°C ，在此温度下，通用塑料和工程塑料会出现基体软化、变形、起泡等不良现象，而特种工程塑料却有优异的表现，比如耐高温半芳香族尼龙、液晶聚合物、聚芳醚酮等聚合物的加工温度都在 300°C 以上。

在 LDS 技术中，起着关键作用的是激光敏感添加剂。他在激光束的作用下，释放出金属颗粒，并在后续的无电化学镀中起着活化中心的作用，加速镀液中的氧化还原反应而沉积金属铜。通常所使用的激光敏感添加剂是一种含有金属铜的尖晶石，也含有重金属铬，在使用过程中存在潜在环境风险。

发明内容

鉴于以上所述，本发明有必要提供一种不含有重金属铬的，可选择性沉积金属的改性树脂组合物，同时也提供制造这种树脂组合物的制造方法。

一种用于选择性沉积金属薄膜的改性树脂组合物，包括以下组分：

树脂基体，以及金属氧化物固溶体；

其中，金属氧化物固溶体中溶剂中的金属元素来自于元素周期表中的第 3、4、5、6 周期中的元素，溶质中的金属元素来自于元素周期表中的第 3、4、5、6 周期中的元素，金属氧化物固溶体中溶质和溶剂的重量含量比为 1:9-1:1。

金属氧化物固溶体溶剂中的金属元素优选来自于 Ti, Sn, Pb, Nb, W, Mn, Ge, Ta。

所述金属氧化物固溶体的溶剂中的金属元素进一步优选选自 Sn。

金属氧化物固溶体的溶质中的金属元素优选来自于 Mg, Al, Ca, Mn, Fe, Ti, Ni, Cu, Zn, Ge, Nb, Pd, Ag, Sn, Sb。

金属氧化物中不包含铬。

树脂基体的重量百分比优选 35-99wt%；40-90wt%；45-80wt%。

金属氧化物固溶体的重量百分比优选 1-10wt%；2-9wt%。

本发明所选用的树脂基体选自热塑性塑料、热固性塑料、橡胶或弹性体。

其中，热塑性树脂选自：聚碳酸酯（PC）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）、聚碳酸酯与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯合金（PC/ABS）、液晶聚合物（LCP）、聚酰胺（PA）、聚苯硫醚（PPS）、聚苯醚（PPE）、聚砜、聚芳酯、聚醚醚酮（PEEK）、聚醚酮酮（PEKK）、聚醚醚酮酮（PEKKK）、热塑性聚酰亚胺（TPI）、聚缩醛、聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PS）、聚四氟乙烯（PTFE）、聚丙烯酸酯类、苯乙烯-丙烯腈共聚物（SA）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）以及聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸环己二醇酯，或者包括至少一种上述聚合物的组合物。

所选用的聚酰胺树脂选自脂肪族聚酰胺、半芳香族聚酰胺、或者半芳香族聚酰胺与脂肪族聚酰胺的共混组合物。

所选用脂肪族聚酰胺碳链由 4-36 个碳原子组成，典型的脂肪族聚酰胺包括 PA6、PA66、PA610、PA612、PA1010、PA11、PA12、PA1012 中的一种或者多种的组合物，但不局限于这些组合。

所述半芳香族聚酰胺由二元羧酸单元和二胺单元组成，其中二元羧酸单元包括 45-100 摩尔百分比的芳香族二羧酸单元和 0-55 摩尔百分比的具有 4-12 个碳原子的脂肪族二羧酸单元，二胺单元为 4-14 个碳原子直链脂肪族二元胺、支链脂肪族二元胺或脂环族二元胺。

芳香族二羧酸单元包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、2,5-二氯对苯二甲酸、2,6-二氯对苯二甲酸、1,4-萘二甲酸、4,4'-联苯二甲酸或 2,2'-联苯二甲酸。

脂肪族二羧酸单元包括 1,4-丁二酸、1,6-己二酸、1,8-辛二酸、1,9-壬二酸、1,10-癸二酸、1,11-十一烷二酸、或 1,12-十二烷二酸。

直链脂肪族二元胺包括 1,4-丁二胺、1,6-己二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-

十一碳二胺、或 1,12-十二碳二胺。

支链脂肪族二元胺包括 2-甲基-1,5-戊二胺、3-甲基-1,5-戊二胺、2,4-二甲基-1,6-己二胺、2,2,4-三甲基-1,6-己二胺、2,4,4-三甲基-1,6-己二胺、或 2-甲基-1,8-辛二胺或 5-甲基-1,9-壬二胺。

脂环族二元胺包括环己烷二胺、甲基环己烷二胺或 4,4'-二氨基二环己基甲烷。

所述热固性塑料选自：环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯、聚酰亚胺树脂，或者至少一种前述聚合物的组合物。

所述橡胶选自天然橡胶和合成橡胶，或者至少一种前述聚合物的组合物。

所述弹性体选自苯乙烯类弹性体、聚烯烃类弹性体、聚酯弹性体、聚酰胺弹性体和聚氨酯弹性体，或者至少一种前述聚合物的组合物。

本发明所述的树脂组合物可以包含一种或多种添加剂。这些添加剂在树脂基体中起到改善某一特定性能的作用，比如增强作用、增韧作用、提高阻燃性、提高加工稳定性以及改善产品外观等。所述添加剂选自：纤维、增韧剂、阻燃剂、成核剂、润滑剂、脱模剂、抗氧剂、矿物填料、固化剂、耐候剂等。

所述的纤维为碳纤维、玻璃纤维、硼纤维或矿物纤维中的一种或几种的组合物。

所述的矿物填料可以是圆状、针状或片状。

所述的矿物填料选自滑石粉、硅灰石、钛白粉、高岭土、云母、硫酸钡、实心空心玻璃微珠、碳酸钙、钛酸钡、高岭土或钛酸铜钙中的一种以上。

所述增韧剂优选核壳结构硅系增韧剂。

本发明所述的改性树脂组合物的制备方法如下：称取物料，将物料混合均匀，从双螺杆挤出机主喂料斗中进料，经螺杆剪切混合均匀后挤出、冷却、切粒得到目标产物。

本发明所述的改性树脂组合物，也可以通过如下的制备方法得到：将物料混合均匀，将所得到的树脂组合物装入合适的模具中，加热处理，并采用压制成型法成型树脂组合物为目标制件。

本发明所述的改性树脂组合物经过激光束扫描过的区域在无电化学镀制程中具有沉积铜、镍、金等金属的能力，没被激光扫描过的区域不具有沉积金属的能力，改性树脂组合物也包括在电子技术中为了满足电磁屏蔽作用而在制件表面进行全部金属化的极端情况。改性树脂组合物在激光镭雕制程中优选的激光波长包括 248nm, 308nm, 335nm, 532nm, 1064nm, 10600nm。激光器优选 Nd:YAG（掺钕钇铝石榴石激光器）。

本发明所述改性树脂组合物是绝缘的、在酸性或是碱性的化学镀液中是稳定的，激光束扫描过的区域能够产生金属核，并促进与之接触的化学镀液起氧化还原反应，从而沉积金属，实现金属化。金属氧化物固溶体能够耐超过 400℃ 的高温，与树脂基体能构成稳定的体系，不会引起树脂降解；并且金属氧化物固溶体是不含重金属铬的，没有环境污染的潜在风险。

本发明所述的树脂组合物可以被用来制作薄膜，也可以应用到注塑产品中，这些薄膜以及注塑制件可以应用于智能手机天线、笔记本电脑、汽车、家电、移动终端等领域。

具体实施方式

下面结合实施例和对比例对本发明用于沉积金属薄膜的改性树脂组合物、制备方法、效果以及用途作进一步详细的描述，但本发明的实施方式不限于此。并且对改性树脂组合物进行膜厚测试，所采用的测试

方法为百格测试 (Cross-Cut Test)。

膜厚测试, 即为测试 LDS 材料在无电化学镀中沉积的金属薄膜厚度, 行业内要求薄膜厚度分布在 $7-12\mu\text{m}$ 内即为合格。如果金属氧化物固溶体在激光的作用下所释放的金属颗粒量过少, 会影响后续无电化学镀制程中镀铜的效率。在不添加金属氧化物固溶体的极限情况下, 制件将完全失去无电化学镀铜的功能, 此时的膜厚即为 0mm , 同时也失去了镀镍、镀金等功能。

百格测试, 即用美工刀在金属薄膜上切割 100 个 $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ 的方格, 用 3M 610 胶带黏贴后放置约 2min 后垂直拉起, 金属薄膜的脱落面积 $<5\%$ 即为合格。

本发明实施例所用的材料来源如下:

聚碳酸酯, 来自 台湾出光, 牌号: PC FN1900

核壳结构硅系增韧剂, 来自日本钟渊化学工业公司生产, 牌号 UF-100;

金属氧化物固溶体, 可以购买, 也可以自制, 本发明所述的金属氧化物固溶体采用如下方法制备: 按照各组分的原料配比称量物料, 湿磨, 将磨好的物料烘干去除水分, 然后粉碎, 粒径分布在 $5-200\mu\text{m}$, 将粉碎后的粉体放入高温炉中升温到 $1000-1500^{\circ}\text{C}$ 煅烧 $0.5-3\text{hrs}$, 得到目标固溶体成品。

聚苯硫醚, 购自四川得阳化学有限公司, 牌号: PPS-HB1;

尼龙 66, 来自神马集团塑料科技有限公司, 牌号: PA66 EPR27;

聚醚醚酮, 来自英国威格斯公司, 牌号: VICTREX PEEK 150P;

液晶聚合物 LCP, 来自苏威公司, 牌号 XYDAR;

玻璃纤维, 来自巨石集团有限公司, 牌号 ECS 560A。

其余物质是来自于市面上可以购得的产品。

实施例 1, 树脂基体选用 85wt% 的聚碳酸酯, 加工温度控制在 $240-270^{\circ}\text{C}$, 在 $260^{\circ}\text{C}/5\text{KG}$ 条件下测试的熔体流动速率为 $21.68\text{g}/10\text{min}$; 和 6wt% 的核壳结构硅系增韧剂; 以及 9wt% 的金属氧化物固溶体, 金属氧化物固溶体锡氧化物和铈氧化物的共混物, 溶剂为锡氧化物, 溶质为铈氧化物, 溶剂与溶质的重量含量比为 3:2, 混合均匀后从双螺杆挤出机中挤出, 冷却, 切粒。所得到的粒料通过注塑成型, 得到制件。制件在激光器 Nd:YAG (掺钕钇铝石榴石激光器, 1064nm) 所发激光下扫描后, 用超纯水清洗干净, 浸泡在无电化学镀铜药水槽中, 选择性沉积出铜金属。

膜厚测试中, 金属铜层厚度为 10.25mm , 百格测试无金属铜层脱落, 膜厚测试和百格测试合格。

实施例 2, 树脂基体选用 90wt% 的聚苯硫醚; 以及 10wt% 的金属氧化物固溶体, 金属氧化物固溶体锰氧化物和亚铜氧化物的共混物, 溶剂为锰氧化物, 溶质为亚铜氧化物, 溶剂与溶质的重量含量比 9:1, 混合均匀后从双螺杆挤出机中挤出, 冷却, 切粒。所得到的粒料通过注塑成型, 得到制件。制件在激光器 Nd:YAG (掺钕钇铝石榴石激光器) 所发激光下扫描后, 用超纯水清洗干净, 浸泡在无电化学镀铜药水槽中, 选择性沉积出铜金属。

测试方法参照实施例 1。膜厚测试中, 金属铜层厚度为 11.75mm , 百格测试无金属铜层脱落, 膜厚测试和百格测试合格。

实施例 3, 树脂基体选用 64wt% 的尼龙 66; 玻璃纤维 35wt%; 以及 1wt% 的金属氧化物固溶体, 金属氧化物固溶体铈氧化物和锌氧化物的共混物, 溶剂为铈氧化物, 溶质为锌氧化物, 溶剂与溶质的重量含量比

4:3, 混合均匀后从双螺杆挤出机中挤出, 冷却, 切粒。所得到的粒料通过注塑成型, 得到制件。制件在激光器 Nd:YAG (掺钕钇铝石榴石激光器) 所发激光下扫描后, 用超纯水清洗干净, 浸泡在无电化学镀铜药水槽中, 选择性沉积出铜金属。

测试方法参照实施例 1。膜厚测试中, 金属铜层厚度为 7.31mm, 百格测试无金属铜层脱落, 膜厚测试和百格测试合格。

实施例 4, 树脂基体选用 40wt% 的聚醚醚酮; 碳纤维 50wt%; 以及 10wt% 的金属氧化物固溶体, 金属氧化物固溶体钨氧化物和铈氧化物的共混物, 溶剂为钨氧化物, 溶质为铈氧化物, 溶剂与溶质的重量含量比 5:4, 混合均匀后从双螺杆挤出机中挤出, 冷却, 切粒。所得到的粒料通过注塑成型, 得到制件。制件在激光器 Nd:YAG (掺钕钇铝石榴石激光器) 所发激光下扫描后, 用超纯水清洗干净, 浸泡在无电化学镀铜药水槽中, 选择性沉积出铜金属。

测试方法参照实施例 1。膜厚测试中, 金属铜层厚度为 8.78mm, 百格测试金属铜层脱落面积 <5%, 膜厚测试和百格测试合格。

实施例 5, 树脂基体选用 62wt% 的聚苯硫醚; 玻璃纤维 36wt%; 以及 2wt% 的金属氧化物固溶体, 金属氧化物固溶体铌氧化物和亚铜氧化物的共混物, 溶剂为铌氧化物, 溶质为亚铜氧化物, 溶质和溶剂的重量含量比 1:1, 混合均匀后从双螺杆挤出机中挤出, 冷却, 切粒。所得到的粒料通过注塑成型, 得到制件。制件在激光器 Nd:YAG (掺钕钇铝石榴石激光器) 所发激光下扫描后, 用超纯水清洗干净, 浸泡在无电化学镀铜药水槽中, 选择性沉积出铜金属。

测试方法参照实施例 1。膜厚测试中, 金属铜层厚度为 8.43mm, 百格测试无金属铜层脱落, 膜厚测试和百格测试合格。

实施例 6, 树脂基体选用 60wt% 的液晶聚合物 LCP; 玻璃纤维 21wt%; 滑石粉 10wt%, 以及 9wt% 的金属氧化物固溶体, 金属氧化物固溶体锡氧化物和铝氧化物的共混物, 溶剂为锡氧化物, 溶质为铝氧化物, 溶剂与溶质的重量含量比 6:5, 混合均匀后从双螺杆挤出机中挤出, 冷却, 切粒。所得到的粒料通过注塑成型, 得到制件。制件在激光器 Nd:YAG (掺钕钇铝石榴石激光器) 所发激光下扫描后, 用超纯水清洗干净, 浸泡在无电化学镀铜药水槽中, 选择性沉积出铜金属。

测试方法参照实施例 1。膜厚测试中, 金属铜层厚度为 9.86mm, 百格测试无金属铜层脱落, 膜厚测试和百格测试合格。

对比例 7: 树脂基体选用 41wt% 的聚碳酸酯; 碳纤维 50wt%; 以及 9wt% 的二氧化钛, 混合均匀后从双螺杆挤出机中挤出, 冷却, 切粒。所得到的粒料通过注塑成型, 得到制件。制件在激光器 Nd:YAG (掺钕钇铝石榴石激光器) 所发激光下扫描后, 用超纯水清洗干净, 浸泡在无电化学镀铜药水槽中。实验发现, 二氧化钛不具备选择性沉积金属的特性, 膜厚测试和百格测试不合格。

对比例 8: 树脂基体选用 80wt% 的聚酰胺 6; 玻璃纤维 15wt%; 以及 5wt% 的铜镍二元合金固溶体, 混合均匀后从双螺杆挤出机中挤出, 冷却, 切粒。所得到的粒料通过注塑成型, 得到制件。制件在激光器 Nd:YAG (掺钕钇铝石榴石激光器) 所发激光下扫描后, 用超纯水清洗干净, 浸泡在无电化学镀铜药水槽中。实验发现, 树脂组合物不具备选择性沉积金属的特性, 膜厚测试和百格测试不合格。

实施例 9

树脂基体选用 35wt%的聚乙烯；玻璃纤维 45wt%；滑石粉 10wt%，以及 10wt%的金属氧化物固溶体，金属氧化物固溶体锡氧化物和亚铜氧化物的共混物，溶剂为锡氧化物，溶质为亚铜氧化物，溶剂与溶质的重量含量比 6:5，混合均匀后从双螺杆挤出机中挤出，冷却，切粒。所得到的粒料通过注塑成型，得到制件。制件在激光器 Nd:YAG（掺钕钇铝石榴石激光器）所发激光下扫描后，用超纯水清洗干净，浸泡在无电化学镀铜药水槽中，选择性沉积出铜金属。

测试方法参照实施例 1。膜厚测试中，金属铜层厚度为 9.11mm，百格测试无金属铜层脱落，膜厚测试和百格测试合格。

实施例 10，树脂基体选用 99wt%的聚碳酸酯，加工温度控制在 240-270℃，在 260℃/5KG 条件下测试的熔体流动速率为 21.68g/10min；1wt%的金属氧化物固溶体，金属氧化物固溶体锡氧化物和铈氧化物的共混物，溶剂为锡氧化物，溶质为铈氧化物，溶剂与溶质的重量含量比为 3:2，混合均匀后从双螺杆挤出机中挤出，冷却，切粒。所得到的粒料通过注塑成型，得到制件。制件在激光器 Nd:YAG（掺钕钇铝石榴石激光器，1064nm）所发激光下扫描后，用超纯水清洗干净，浸泡在无电化学镀铜药水槽中，选择性沉积出铜金属。

膜厚测试中，金属铜层厚度为 10.25mm，百格测试无金属铜层脱落，膜厚测试和百格测试合格。

对比例 11

树脂基体选用 99wt%的聚碳酸酯，加工温度控制在 240-270℃，在 260℃/5KG 条件下测试的熔体流动速率为 21.68g/10min；1wt%的金属氧化物固溶体，金属氧化物固溶体钨氧化物和铈氧化物的共混物，溶剂为钨氧化物，溶质为铈氧化物，溶剂与溶质的重量含量比为 3:2，混合均匀后从双螺杆挤出机中挤出，冷却，切粒。所得到的粒料通过注塑成型，得到制件。制件在激光器 Nd:YAG（掺钕钇铝石榴石激光器，1064nm）所发激光下扫描后，用超纯水清洗干净，浸泡在无电化学镀铜药水槽中。

膜厚测试中，金属铜层厚度为 10.25mm，百格测试无金属铜层脱落，膜厚测试和百格测试合格。

综上，本发明所述的改性树脂组合物经过激光束扫描过的区域在无电化学镀制程中具有沉积铜、镍、金等金属的能力，没被激光扫描过的区域不具有沉积金属的能力；所述改性树脂组合物是绝缘的、在酸性或是碱性的化学镀液中是稳定的，激光束扫描过的区域能够产生金属核，并促进与之接触的化学镀液起氧化还原反应，从而沉积金属，实现金属化；所选用的金属氧化物固溶体不含有重金属铬，具有无毒环保的特点，其加在树脂基体中也是稳定的，不与树脂基体以及其他添加剂发生化学反应，在酸性或者碱性的无电化学镀药水中也是稳定的。金属氧化物固溶体能够耐超过 400℃的高温，与树脂基体能构成稳定的体系，不会引起树脂降解。

本发明所述的树脂组合物可以被用来制作薄膜，也可以应用到注塑产品中，这些薄膜以及注塑制件可以应用于智能手机天线、笔记本电脑、汽车、家电、移动终端等领域。

上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种用于沉积金属薄膜的改性树脂组合物，包括以下组分：

树脂基体；以及

金属氧化物固溶体；

其中，金属氧化物固溶体中溶剂中的金属元素来自于元素周期表中的第 3、4、5 和/或 6 周期中的元素，溶质中的金属元素来自于元素周期表中的第 3、4、5 和/或 6 周期中的元素，金属氧化物固溶体中溶质和溶剂的重量含量比为 1:9-1:1。

2. 根据权利要求 1 所述的改性树脂组合物，其特征在于：包括以下重量组分：

树脂基体：35-99wt%；

以及金属氧化物固溶体：1-10wt%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的改性树脂组合物，其特征在于：所述金属氧化物固溶体溶剂中的金属元素选自 Ti, Sn, Pb, Nb, W, Mn, Ge 和/或 Ta。

4. 根据权利要求 3 所述的改性树脂组合物，其特征在于：所述金属氧化物固溶体的溶剂中的金属元素选自 Sn。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的改性树脂组合物，其特征在于：所述金属氧化物固溶体的溶质中的金属元素选自 Mg, Al, Ca, Mn, Fe, Ti, Ni, Cu, Zn, Ge, Nb, Pd, Ag, Sn 和/或 Sb。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的改性树脂组合物，其特征在于：所述金属氧化物固溶体的溶质中的金属元素不含有重金属元素铬。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的改性树脂组合物，其特征在于：所述金属氧化物固溶体的重量百分比选自 2-9wt%。

8. 根据权利要求 1 或 2 中任一项所述的改性树脂组合物，其特征在于：改性树脂组合物还包括纤维、增韧剂、阻燃剂、成核剂、润滑剂、脱模剂、抗氧剂、矿物填料、固化剂或耐候剂。

9. 一种根据权利要求 1-8 任意一项所述的改性树脂组合物的制备方法，包括以下步骤：

称取物料；

混合物料：将物料加入到高速混合机中，混合均匀；

挤出成型：混合均匀的物料从主喂料斗中进料，采用双螺杆挤出机挤出，冷却，切粒；

或，

热压成型：将所得到的树脂组合物装入模具中，加热处理，并采用压制成型法成型树脂组合物。

10. 权利要求 1-8 任意一项所述的改性树脂组合物用于制作薄膜、注塑、模压产品的用途，包括将所述的改性树脂组合物的产品应用到激光直接成型工艺中，形成三维立体电路，智能手机天线、GPS 移动终端天线、IC 电路、MEMS、传感器的用途。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/082193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C08L; C08K 3-; B29C 47/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNKI, CNPAT: resin, metal deposition, deposited metal, metal oxide, metal, oxide, deposit+, solid lw solution

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102066122 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.), 18 May 2011 (18.05.2011), claims 1 and 14-15, and embodiments	1-10
A	CN 101784607 A (DSM IP ASSETS BV), 21 July 2010 (21.07.2010), description, paragraphs [0011], [0020]-[0032] and [0053]	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 June 2013 (05.06.2013)

Date of mailing of the international search report
04 July 2013 (04.07.2013)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer

SHI, Hao

Telephone No.: (86-10) **82246820**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2012/082193

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102066122 A	18.05.2011	WO 2009141799 A1	26.11.2009
		US 2009292048 A1	26.11.2009
		KR 20110009684 A	28.01.2011
		EP 2291290 A1	09.03.2011
		EP 2291290 B1	21.03.2012
CN 101784607 A	21.07.2010	WO 2009024496 A2	26.02.2009
		WO 2009024496 A3	23.04.2009
		TW 200916528 A	16.04.2009
		EP 2178976 A2	28.04.2010
		KR 20100055474 A	26.05.2010
		JP 2010536947 A	02.12.2010
		US 2011251326 A1	13.10.2011
		CN 101784607 B	08.08.2012
		EP 2178976 B1	20.02.2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/082193

CONTINUATION: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 101/00 (2006.01) i

C08K 3/22 (2006.01) i

B29C 47/40 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/082193

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C08L; C08K 3-; B29C 47/40

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, CNKI, CNPAT: 树脂, 金属沉积, 沉积金属, 金属氧化物, 固熔体, 固溶体, metal, oxide, deposit+, solid lw solution

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 102066122 A (沙伯基础创新塑料知识产权有限公司) 18.5 月 2011 (18.05.2011) 权利要求 1, 14-15 以及实施例	1-10
A	CN 101784607 A (帝斯曼知识产权资产管理有限公司) 21.7 月 2010 (21.07.2010) 说明书[0011], [0020]-[0032]和[0053]段	1-10

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
05.6 月 2013 (05.06.2013)

国际检索报告邮寄日期
04.7 月 2013 (04.07.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

受权官员

石浩
电话号码: (86-10) 82246820

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2012/082193

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 102066122 A	18. 05. 2011	WO 2009141799 A1	26.11.2009
		US 2009292048 A1	26.11.2009
		KR 20110009684 A	28.01.2011
		EP 2291290 A1	09.03.2011
		EP 2291290 B1	21.03.2012
CN 101784607 A	21. 07. 2010	WO 2009024496 A2	26.02.2009
		WO 2009024496 A3	23.04.2009
		TW 200916528 A	16.04.2009
		EP 2178976 A2	28.04.2010
		KR 20100055474 A	26.05.2010
		JP 2010536947 A	02.12.2010
		US 2011251326 A1	13.10.2011
		CN 101784607 B	08.08.2012
		EP 2178976 B1	20.02.2013

续: A. 主题的分类

C08L 101/00 (2006.01) i

C08K 3/22 (2006.01) i

B29C 47/40 (2006.01) i