

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580012677.6

[51] Int. Cl.

C25D 5/54 (2006.01)

C25D 5/10 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

C23C 28/02 (2006.01)

[43] 公开日 2007年4月11日

[11] 公开号 CN 1946880A

[22] 申请日 2005.2.18

[21] 申请号 200580012677.6

[30] 优先权

[32] 2004.4.30 [33] US [31] 10/837,109

[86] 国际申请 PCT/US2005/005449 2005.2.18

[87] 国际公布 WO2005/111274 英 2005.11.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.10.23

[71] 申请人 麦克德米德有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 肯尼思·克劳斯

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

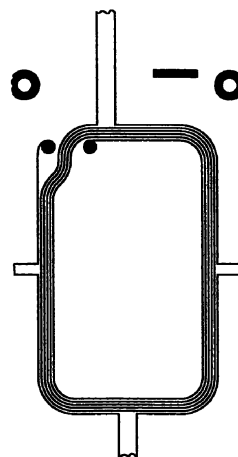
权利要求书7页 说明书17页 附图3页

[54] 发明名称

非导电性基板的选择性催化活化

[57] 摘要

本发明提供了一种在非导电性基板上提供金属图案的方法，以产生无线物品用的环形天线，以及形成智能卡(如电话卡)的电路。该方法包括通过涂敷一种催化性油墨来催化非导电性基板、将催化性油墨中的催化性金属离子源还原为原有金属、在基板表面的催化性油墨的图案上沉积无电金属、以及在无电金属层上镀敷电解金属从而在非导电性基板上形成所需的金属图案的步骤。该催化性油墨一般包含一种或多种溶剂、催化性金属离子源、交联剂、一种或多种共聚物、聚氨酯聚合物、以及非强制选择的一种或多种填料。



1.一种在非导电性基板上提供金属图案的方法,该方法包括如下步骤:

a) 将一种催化性油墨依所需图案涂敷在非导电性基板的表面上,其中该催化性油墨包含:

- i) 溶剂;
- ii) 催化性金属离子源;
- iii) 交联剂;
- iv) 共聚物; 和
- v) 聚氨酯聚合物;

b) 用适当的还原剂将该催化性金属离子源还原为原有金属;

c) 在催化性油墨的图案上沉积无电金属; 以及

d) 在无电金属层的顶部镀敷所需厚度的电解金属,从而在非导电性基板上形成金属图案。

2.如权利要求1所述的方法,其中该催化性油墨通过用丝网印刷、凹版印刷、平版印刷或柔性版印刷的方式来涂敷。

3.如权利要求1所述的方法,其中该溶剂选自由芳香和脂肪烃、甘油、酮、酯、二醇醚、和二醇醚的酯所构成的组。

4.如权利要求3所述的方法,其中该溶剂选自由甲苯、二甲苯、甘油、甲基乙基酮、环己酮、乙酸丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、甘醇酸丁酯、乙二醇单甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醇乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙酮、异佛尔酮、甲基丙基酮、甲基戊基酮、双丙酮醇、和上述物质的组合所构成的组。

5.如权利要求4所述的方法,其中该溶剂为环己酮。

6.如权利要求 1 所述的方法,其中该催化性金属离子选自由钨、金、银、铂、铜、和上述物质的组合所构成的组。

7.如权利要求 6 所述的方法,其中该催化性金属离子包含钨。

8.如权利要求 7 所述的方法,其中钨源选自由二氧化钨和乙酸钨所构成的组。

9.如权利要求 8 所述的方法,其中钨源为约 10%到约 20%的二氧化钨在具有盐酸的水中所形成的溶液。

10.如权利要求 8 所述的方法,其中钨源为约 0.1%到约 2%的乙酸钨的环己酮溶液。

11.如权利要求 1 所述的方法,其中该交联剂为聚异氰酸酯。

12.如权利要求 1 所述的方法,其中该共聚物包含氯乙烯和丙烯酸羟丙酯。

13.如权利要求 1 所述的方法,其中该催化性油墨包含一种或多种填料,该填料选自由滑石,锰、钛、镁、铝、铋、铜、镍、锡、锌和硅的氧化物,硅酸盐,膨润土,白垩,碳黑,以及前述物质的组合所构成的组。

14.如权利要求 13 所述的方法,其中该一种或多种填料包含滑石和热解二氧化硅。

15.如权利要求 1 所述的方法,其中该非导电性基板选自由聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚偏二氯乙烯、纸和聚碳酸酯所构成的组。

16.如权利要求 15 所述的方法,其中该非导电性基板为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

17.如权利要求 1 所述的方法,其中该催化性金属离子源被一种还原剂还原成原有金属,该还原剂选自由硼氢化钠、胂、胂水合物、胂硫酸盐、和二胂硫酸盐所构成的组。

18.如权利要求 17 所述的方法，其中该还原剂为硼氢化钠。

19.如权利要求 1 所述的方法，其中该无电金属选自由无电镀铜、无电镀镍和其组合所构成的组。

20.如权利要求 1 所述的方法，其中该电解金属利用一种酸性铜镀浴来进行电镀。

21.一种通过权利要求 1 所述方法制造的铜射频识别天线。

22.一种在非导电性基板上提供金属图案的方法，该方法包括如下步骤：

a) 将一种催化性油墨依所需图案的外形以固态图案的形式涂敷在非导电性基板的表面上，其中该催化性油墨包含：

i) 一种或多种溶剂；

ii) 催化性金属离子源；

iii) 聚异氰酸酯；

iv) 共聚物，其中该共聚物能够与该聚异氰酸酯交联；和

v) 聚氨酯聚合物；

b) 用适当的还原剂将该催化性金属离子源还原为原有金属；

c) 在基板表面上的催化性油墨图案上沉积无电金属；

d) 在无电金属层的顶部镀敷所需厚度的电解金属，从而在非导电性基板上产生所需的金属图案；

e) 依所需图案印刷 UV 抗蚀剂；以及

f) 将抗蚀剂之间的镀敷金属蚀刻掉，以界定出所需的电路。

23.如权利要求 22 所述的方法，其中该催化性油墨通过用丝网印刷、凹版印刷、平版印刷或柔性版印刷的方式来涂敷。

24.如权利要求 22 所述的方法，其中该溶剂选自由芳香和脂肪烃、甘油、酮、酯、二醇醚、和二醇醚的酯所构成的组。

25.如权利要求 24 所述的方法，其中该溶剂选自由甲苯、二甲

苯、甘油、甲基乙基酮、环己酮、乙酸丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、甘醇酸丁酯、乙二醇单甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醇乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙酮、异佛尔酮、甲基丙基酮、甲基戊基酮、双丙酮醇、和上述物质的组合所构成的组。

26.如权利要求 25 所述的方法，其中该溶剂为环己酮。

27.如权利要求 22 所述的方法，其中该催化性金属离子选自由钯、金、银、铂、铜、和上述物质的组合所构成的组。

28.如权利要求 27 所述的方法，其中该催化性金属离子包含钯。

29.如权利要求 28 所述的方法，其中钯源选自由二氯化钯和乙酸钯所构成的组。

30.如权利要求 29 所述的方法，其中钯源为约 10%到约 20%的二氯化钯在具有盐酸的水中所形成的溶液。

31.如权利要求 29 所述的方法，其中钯源为约 0.1%到约 2%的乙酸钯的环己酮溶液。

32.如权利要求 22 所述的方法，其中该交联剂为聚异氰酸酯。

33.如权利要求 22 所述的方法，其中该共聚物包含氯乙烯和丙烯酸羟丙酯。

34.如权利要求 22 所述的方法，其中该催化性油墨包含一种或多种填料，该填料选自由滑石，锰、钛、镁、铝、铋、铜、镍、锡、锌和硅的氧化物，硅酸盐，膨润土，白垩，碳黑，以及前述物质的组合所构成的组。

35.如权利要求 34 所述的方法，其中该一种或多种填料包含滑石和热解二氧化硅。

36.如权利要求 22 所述的方法，其中该非导电性基板选自由聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、

聚偏二氯乙烯和聚碳酸酯所构成的组。

37.如权利要求 36 所述的方法,其中该非导电性基板为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

38.如权利要求 22 所述的方法,其中该催化性金属离子源被一种还原剂还原成原有金属,该还原剂选自由硼氢化钠、肼、肼水合物、肼硫酸盐、和二肼硫酸盐所构成的组。

39.如权利要求 38 所述的方法,其中该还原剂为硼氢化钠。

40.如权利要求 22 所述的方法,其中该无电金属选自由无电镀铜、无电镀镍和其组合所构成的组。

41.如权利要求 22 所述的方法,其中该电解金属利用一种酸性铜镀浴来进行电镀。

42.一种通过权利要求 22 所述方法制造的铜射频识别天线。

43.一种在非导电性基板上提供所需金属图案的方法,该方法包括如下步骤:

a) 将一种催化性油墨涂敷在非导电性基板的表面上,其中该催化性油墨包含:

i) 溶剂;

ii) 催化性金属离子源;

iii) 交联剂;

iv) 共聚物; 和

v) 聚氨酯聚合物;

b) 用适当的还原剂将该催化性金属离子源还原为原有金属;

c) 在非导电性基板的催化性油墨上,依所需图案印上抗蚀剂;

d) 在非导电性基板上未被催化性油墨上印刷的抗蚀剂所覆盖的区域中,沉积无电金属; 以及

e) 在无电金属沉积物的顶部镀敷电解金属。

44.如权利要求 43 所述的方法,其中该催化性油墨通过用丝网印刷、凹版印刷、平版印刷或柔性版印刷的方式来涂敷。

45.如权利要求 43 所述的方法,其中该溶剂选自由芳香和脂肪烃、甘油、酮、酯、二醇醚、和二醇醚的酯所构成的组。

46.如权利要求 45 所述的方法,其中该溶剂选自由甲苯、二甲苯、甘油、甲基乙基酮、环己酮、乙酸丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、甘醇酸丁酯、乙二醇单甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醇乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙酮、异佛尔酮、甲基丙基酮、甲基戊基酮、双丙酮醇、和上述物质的组合所构成的组。

47.如权利要求 46 所述的方法,其中该溶剂为环己酮。

48.如权利要求 43 所述的方法,其中该催化性金属离子选自由钯、金、银、铂、铜、和上述物质的组合所构成的组。

49.如权利要求 48 所述的方法,其中该催化性金属离子包含钯。

50.如权利要求 49 所述的方法,其中钯源选自由二氯化钯和乙酸钯所构成的组。

51.如权利要求 50 所述的方法,其中钯源为约 10%到约 20%的二氯化钯在具有盐酸的水中所形成的溶液。

52.如权利要求 50 所述的方法,其中钯源为约 0.1%到约 2%的乙酸钯的环己酮溶液。

53.如权利要求 43 所述的方法,其中该交联剂为聚异氰酸酯。

54.如权利要求 43 所述的方法,其中该共聚物包含氯乙烯和丙烯酸羟丙酯。

55.如权利要求 43 所述的方法,其中该催化性油墨包含一种或多种填料,该填料选自由滑石,锰、钛、镁、铝、铋、铜、镍、锡、锌和硅的氧化物,硅酸盐,膨润土,白垩,碳黑,以及前述

物质的组合所构成的组。

56.如权利要求 55 所述的方法,其中该一种或多种填料包含滑石和热解二氧化硅。

57.如权利要求 43 所述的方法,其中该非导电性基板选自由聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚偏二氯乙烯和聚碳酸酯所构成的组。

58.如权利要求 57 所述的方法,其中该非导电性基板为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

59.如权利要求 43 所述的方法,其中该催化性金属离子源被一种还原剂还原成原有金属,该还原剂选自由硼氢化钠、胼、胼水合物、胼硫酸盐、和二胼硫酸盐所构成的组。

60.如权利要求 59 所述的方法,其中该还原剂为硼氢化钠。

61.如权利要求 43 所述的方法,其中该无电金属选自由无电镀铜、无电镀镍和其组合所构成的组。

62.如权利要求 43 所述的方法,其中该电解金属利用一种酸性铜镀浴来进行电镀。

63.一种通过权利要求 43 所述方法制造的电话卡。

非导电性基板的选择性催化活化

技术领域

本发明涉及用电解金属在非导电性基板上形成图案的改良方法。本发明的图案化基板用于制造无线物品用的环形天线，以及制造电话卡的电路。

背景技术

许多电子用品为了电子器件间的互连而需要非导电性基板的图案金属化。此类应用的实例包括高密度封装(多芯片模块)、天线、挠性电路、印刷线路板、和平板显示器。

射频识别(RFID)是自动识别系统的一种类型。RFID系统的目的是使数据能够通过一种称为标签(tag)的便携式设备来传送，其通过一种RFID阅读器来读取，并且依据特殊应用的需要来加以处理。基本的RFID系统由三部分构成：

天线或线圈

收发器(带有译码器)

应答器(RF 标签)，其以独特的信息进行电子程序设计

包括标签、识别牌、智能卡等的无线物品通过一种射频(RF)通信连接的方式，与基台或阅读器来进行无线通信。这些物品被用于电子识别以及追踪物品、人员和交易。由基台所传送的RF信号可通过无线物品上的天线来接收，或者由无线物品上的天线所传送出的RF信号通过基台来接收，或者由无线物品和基台中的每

一种所传送的 RF 信号可由它们中的另一方来接收。

RFID 标签可归类为有源或无源两种。有源 RFID 标签是由内部的电池来驱动，一般而言可进行读/写操作，也就是说，标签的数据可以被重写和/或修改。有源标签的存储容量可视用途的需求而改变。无源标签在操作时并没有独立的外部电源，并且是由阅读器获得操作的电力。

所有类型 RFID 系统的重要优点为这种技术具有非接触、非直视性的本质。标签可以透过多种物质而被读取，例如雪、雾、冰、油漆、陈年的尘垢，和其他在视觉上和环境上不利的情况，而条形码或者是其他光学读取技术在这些情况下是无法发挥作用的。

在每一种情况下，通过无线物品所接收或传送的 RF 信号都是通过无线物品上的天线来接收或传送的。由于通常希望无线物品的尺寸能够较小，因此其上的天线也同样为小尺寸。RF 天线的导电线圈图案可使天线在射频范围内接收和辐射能量。天线对于小振幅的 RF 信号的灵敏度以及通过天线所传送 RF 信号的振幅，都是环形天线所包围的面积及形成该环的导体所绕圈数的正函数。对于小型标签或识别牌而言，其大小限制了环形天线所能包围的面积，因此也就限制了天线的 RF 功能。一般而言，天线被优化，使其能够在射频范围的较窄频宽内传送及接收能量。射频天线通常是与一种集成电路连接。该集成电路接收来自检测单元的能量后，用存储在集成电路中的识别图案调制该能量，接着将调制过的能量转发到检测单元。RF 识别标签通常是在 100KHz 到 3GHz 或更高的频率范围内操作。

在现有技术中已提出了多种组配无线物品的方法以及在此类物品上形成 RF 天线及电路的方法。

授予 Altwassen 的美国第 6,333,721 号专利，其全部的主题内

容并入于此作为参考，描述了一种在金属薄片的外部压印出导电线圈从而形成 RF 天线的方法。这种方法的缺点是在制造金属线圈时会产生大量的金属废料。此外，以压印金属薄片方式所制成 RF 天线的柔韧性比许多用途所需的柔韧性低。

另一种用来形成 RF 天线的方法是利用在制造印刷电路板时通常使用的剥离(strip-back)技术。在制造印刷电路板时，在基板上形成一层导电材料(即金属)，并且将不用做天线的区域剥离。当使用这种方法来制造射频天线时，就显得很浪费，因为射频线圈天线大约只覆盖基板表面积的 10%。相反地，一般印刷电路板器具需要覆盖的面积大约为 70-80%。

另一种在非导电性基板上形成 RF 天线的方式描述于授予 Brady 等人的美国第 6,662,430 号专利，其全部的主题内容并入于此作为参考，其中电路与复合材料所制成的天线连接，并且该复合材料与电路之间为点连接。天线是通过将金属粉末、聚合材料和溶剂所形成的糊料通过一个丝网筛至基板上的方式制得。当糊料仍潮湿时，通过使电路的电触点与潮湿浆料接触，从而使电路与材料结合在一起，接着再去除溶剂和/或使聚合基质材料固化。

在 RCD Technology, Inc.所提出的 WO 01/69717 中，其全部的主题内容并入于此作为参考，描述了一种利用导电性油墨来形成 RF 天线的方法。导电性油墨依照 RF 天线线圈的图案印在基板上，并且接着固化。该印好的天线可原样使用，或者是电极可与导电性油墨图案连接，并且接着在导电性油墨图案上电镀一层金属。

RF 标签和识别装置的基本问题是：标签/卡片的成本必须降低至比附贴标签的产品的成本要小，然后才能使用大量的标签，使大量生产得以进一步降低成本。标签的成本包括半导体芯片、天线、载持天线和芯片的基板的成本和其附加成本。当此类装置被

愈来愈广泛地使用，在降低生产成本的同时，本领域仍需要在制程中达到更高的效率。

本发明的发明者已发现，可通过使用一种新颖的用于形成天线和电路的催化性油墨调配物，从而有利地制成天线和电路，然后镀上一层无电镀组合物，接着再镀上一层电镀组合物。

现有技术已广泛公开了催化性油墨调配物及镀敷催化剂，本领域尚需可用于形成 RF 天线及电话卡电路的改良催化性油墨调配物。

在授予 Levy 的美国第 3,414,427 号专利中，其全部的主题内容并入于此作为参考，描述了一种通过化学还原镀敷法来催化待镀材料表面的方法。该方法使用了一种催化剂，其包含溶解于有机溶剂(即丙酮)的氯化钯络合物。然而，这种催化剂在催化非导电性(塑料)基板时，不是非常有效。

在授予 Brummett 等人的美国第 4,368,281 号专利中，其全部的主题内容并入于此作为参考，描述了一种在挠性基板上制造挠性印刷电路的方法。Brummett 等人提出了一种油墨调配物，其包含一种适当的钯配位络合物。这种络合物由化学式 L_mPdX_n 表示，其中 L 为配位体或是不饱和有机基团，Pd 为络合物的钯金属基，X 为一种卤化物、烷基或是双齿配位体，且 m 和 n 为整数，其中 m 为 1 到 4，且 n 为 0 到 3。然而，并未指出 Brummett 等人所描述的催化性油墨调配物可被用来形成无线物品的 RF 天线和电路。

在授予 Portner 的美国第 5,288,313 号专利中，其全部的主题内容并入于此作为参考，描述了一种镀敷催化剂，其包含一种分散于液态涂布组合物中的催化性颗粒的混合物，并且可用于形成选择性沉积的金属涂层。这种催化性颗粒是由一种还原的金属盐所形成，该金属盐为涂布在惰性微粒载体上的一种无电镀催化剂。

该发明方法可以良好的镀敷速率进行镀敷，并且形成一种沉积物，其在长时间使用的情况下，仍能与其下方的基板维持强有力的附着。然而，这种催化剂必须以糊料的形态来使用，并且在涂敷催化剂之前，该方法还需要溶剂化(即软化)非导电性基板的步骤。

在授予 Wolf 等人的美国第 5,378,268 号专利中，其全部的主题内容并入于此作为参考，描述了一种用于基材表面的化学金属化的底漆组合物，无需像过去那样用氧化剂进行蚀刻。这种底漆组合物包含 a)基于聚氨酯体系的成膜剂；b)具有特殊表面张力的添加剂；c)离子态和/或胶态贵金属或其有机金属共价化合物；d)填料；和 e)溶剂。然而，并没有指出 Wolf 等人所述的底漆组合物可选择性地涂敷来制造 RF 天线或智能卡电路。

在授予 Chen 等人的美国第 6,461,678 号专利中，其全部的主题内容并入于此作为参考，也描述了一种将含有溶剂、载体、和金属催化剂离子的催化剂溶液涂敷于基板表面的方法。这种催化剂溶液可覆盖基板的整个表面，或者是选择性地只涂敷于基板的表面部分。在基板表面上的催化剂溶液层中的溶剂浓度可以通过加热基板予以降低。通过进一步加热基板，可以在残留的催化剂层中形成金属团簇。接着可以无电镀的方式，在涂有催化剂溶液的基板的表面部分沉积金属。接着再以电镀的方式，在涂有催化剂溶液的基板的表面部分沉积额外的金属。然而，Chen 等人在其描述的发明内容中，也没有指出其催化剂可用于制造 RF 天线或智能卡电路的方法。

因此，在本领域中，仍需要能克服现有技术的诸多缺点的改良催化性油墨组合物，以及使用这种催化性油墨组合物来制造无线物品用的 RF 天线和电路的改良的方法。

发明内容

本方法一般包含一种在非导电性基板上提供金属图案的方法，包括如下步骤：

- a) 通过将一种包含催化性金属离子源的催化性油墨依所需图案涂敷在非导电性基板的表面上，来催化非导电性基板；
- b) 将催化性油墨中的催化性金属离子源还原为原有金属；
- c) 在基板表面的催化性油墨的图案上沉积无电金属；以及
- d) 在无电金属上镀敷所需厚度的电解金属，从而在非导电性基板上形成所需的金属图案。

在优选的实施例中，催化性金属离子包含钯离子，其可被还原为钯。其他可以被还原成原有金属的催化性金属离子包括金、铂、银和铜，都可用于本发明。或者，催化性金属本身可以直接包含在催化性油墨之中。

在一个实施例中，催化性油墨通过丝网印刷印成所需的图案，即天线的图案，并且使其干燥。其他的印刷方式，包括凹版印刷、平版印刷和柔性版印刷等，也可用来使催化性油墨印成所需的图案。

本发明的催化性油墨一般包含：

- a) 一种或多种溶剂；
- b) 催化性金属离子源，例如钯、金、铂、银、铜等；
- c) 交联剂；
- d) 一种或多种共聚物；
- e) 聚氨酯聚合物；以及
- f) 非强制选择的一种或多种填料。

或者，非导电性基板上的金属图案可以利用包括以下步骤的方法来提供：

a) 通过将一种包含催化性金属离子源的催化性油墨依所需图案的外形以固态图案的形式涂敷在非导电性基板的表面上, 来催化非导电性基板;

b) 将催化性油墨中的催化性金属离子源还原为原有金属;

c) 在基板表面的催化性油墨的图案上沉积无电金属;

d) 在无电金属上镀敷所需厚度的电解金属, 从而在非导电性基板上形成所需的金属图案;

e) 依所需的图案印刷 UV 抗蚀剂; 以及

f) 将抗蚀剂之间的镀敷金属蚀刻掉, 以界定出所需的电路。

在优选的实施例中, 催化性金属离子包含钯离子, 其可被还原为钯金属。其他可以被还原成原有金属的催化性金属离子还包括金、铂、银和铜, 都可用于本发明。或者, 催化性金属本身可以直接包含在催化性油墨之中。

本发明的催化性油墨调配物也可用来在电话卡上镀敷电路, 而无须使用传统的钯活化槽。

在本实施例中, 电话卡按照以下步骤来制造:

a) 将包含催化性金属离子源的催化性油墨涂敷在非导电性基板上, 并且使该催化性油墨干燥;

b) 如前所述, 使油墨中的金属源(即钯)还原为价态为零的金属(即钯金属);

c) 将抗蚀剂印在电话卡上以在“保险丝”线路间产生具有间隙的电路;

d) 在曝露的区域(催化性油墨的未覆盖区域)上沉积无电镀镍; 以及

e) 在无电镀镍的顶部镀敷电解锡/铅。

附图说明

图 1 描绘了由本发明方法制造的非导电性基板上的 RF 天线。

图 2 描绘了由本发明方法制造的非导电性基板上的 RF 天线的不同视图。

图 3 描绘了由本发明方法制成的电话卡。

图 4 描绘了在 RF 天线的六个位置上测量沉积铜厚度的位置。

具体实施方式

本发明涉及在非导电性基板上提供金属图案的各种方法。本发明可用来产生无线物品用的环形天线，以及用来形成智能卡，如电话卡的电路。

在第一个实施例中，该方法包括如下步骤：

- a) 通过将一种包含催化性金属离子源的催化性油墨依所需图案涂敷在非导电性基板的表面上，来催化非导电性基板；
- b) 将催化性油墨中的催化性金属离子源还原为原有金属；
- c) 在基板表面的催化性油墨的图案上沉积无电金属；以及
- d) 在无电金属上镀敷所需厚度的电解金属，从而在非导电性基板上形成所需的金属图案。

优选催化性油墨包含钯离子，其可被还原为钯金属。其他可以被还原成原有金属的催化性金属离子还包括金、铂、银和铜，都可用于本发明。或者，催化性金属本身可以直接包含在催化性油墨之中。

在一个优选的实施例中，催化性油墨通过丝网印刷印成所需的图案，即天线的图案，并且使其干燥。其他的印刷方式，包括凹版印刷、平版印刷和柔性版印刷等，也可用来使催化性油墨印成所需的图案。

催化性油墨的典型配方如下：

- a) 一种或多种溶剂；
- b) 催化性金属离子源，例如钯、金、铂、银、铜等；
- c) 交联剂；
- d) 一种或多种共聚物；
- e) 聚氨酯聚合物；以及
- f) 非强制选择的一种或多种填料。

油墨调配物的各种成分将在下面做更详细的讨论。

在催化性油墨被印成所需图案之后，油墨中的催化性金属离子源(即钯)将通过被催化基板与一种适当的还原剂接触的方式，而被还原为金属(即价态为零的钯)。虽然有多种还原剂可适用于本发明，但优选还原剂包含硼氢化钠、二甲胺硼烷，或肼。

接着，无电金属沉积在基板上的催化性油墨的图案上。无电金属一般选自无电镀镍和无电镀铜，虽然其他的无电金属配方也可用于本发明。对于本领域的技术人员而言，适合的无电镀浴配方是公知的。

最后，电镀金属被镀敷在无电金属沉积物上。可用于本发明的合适的电镀浴为酸性的铜镀浴。被镀敷在天线上的铜(或其他金属)的一般厚度在约 0.5 和 0.7mil 之间，并且选择其电阻值小于约 3.0 ohm。或者，无电镀浴方法可以被用来建立全部所需的厚度。

当电镀环形天线时，由于要得到厚度均匀的铜相当困难，本发明还包括第二种可避免此类问题的实施例。

在该第二实施例中，该方法包括如下步骤：

- a) 通过将一种包含催化性金属离子源的催化性油墨依所需图案的外形以固态图案的形式涂敷在非导电性基板的表面上，来催化非导电性基板；

- b) 将催化性油墨中的催化性金属离子源还原为原有金属;
- c) 在基板表面的催化性油墨的图案上沉积无电金属;
- d) 在无电金属上镀敷所需厚度的电解金属,从而在非导电性基板上形成所需的金属图案;
- e) 依所需的图案印刷 UV 抗蚀剂; 以及
- f) 将抗蚀剂之间的镀敷金属蚀刻掉,以界定出所需的电路。

催化性金属离子优选包含钯离子,其可被还原为钯金属。其他可以被还原成原有金属的催化性金属离子还包括金、铂、银和铜,都可用于本发明中。或者,催化性金属本身可以直接包含在催化性油墨之中。

与第一实施例相同的是,催化性油墨通过丝网印刷印成所需的图案,即天线的图案,并且使其干燥。其他的印刷方式,包括凹版印刷、平版印刷和柔性版印刷也可用来使催化性油墨印成所需的图案。在一个优选实施例中,催化性油墨依天线的轮廓以固体条纹来进行丝网印刷,并且使其干燥。

在催化性油墨被印成所需图案之后,在油墨中的催化性金属离子源(即钯)被还原为金属(即价态为零的钯),并且,如前所述,无电金属沉积在催化性油墨上。

酸性铜被电镀在无电金属上,使得固体天线条纹的厚度达到约 0.5 到约 0.7mil。接着,将一种 UV 抗蚀剂依天线图案进行涂敷,优选以丝网印刷的方式,所使用的合适的 UV 抗蚀剂可包括,例如,可网印的 UV 抗蚀剂、干膜抗蚀剂或是其他的 UV 抗蚀剂。最后,将抗蚀剂之间的镀敷铜蚀刻掉,以界定出天线的电路。

本发明的催化性油墨调配物也可用来在电话卡上镀敷电路,而无须使用传统的钯活化槽。在一个优选实施例中,电话卡基板包含聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)

或聚偏二氯乙烯(PVC)。

在一个优选实施例中，PET电话卡依照以下步骤来制造：

- a) 将包含催化性金属离子源的催化性油墨涂敷在PET基板上，并且使该催化性油墨干燥；
- b) 如前所述，使油墨中的金属源(即钯)还原为原有金属(即钯金属)；
- c) 将抗蚀剂印在电话卡上以在“保险丝”线路间产生具有间隙的电路；
- d) 在暴露的区域(催化性油墨的未覆盖区域)上沉积无电镀镍；以及
- e) 在无电镀镍的顶部镀敷电解锡/铅。

这种催化性油墨可以通过空白丝网印刷法或是本领域技术人员公知的其他方法来涂敷。

本发明的每一个步骤将会在下文中做更详细的说明。

如同前面所讨论的，本发明的这种新颖的催化性油墨的一般调配物包含：

- a) 一种或多种溶剂；
- b) 催化性金属离子源，选自由钯、金、铂、银、铜和前述金属的组合所构成的组；
- c) 交联剂；
- d) 一种或多种共聚物；
- e) 聚氨酯聚合物；以及
- f) 非强制选择的一种或多种填料。

本发明的催化性油墨调配物中所使用的溶剂通常是一种快速蒸发的溶剂。一般而言，催化性油墨的溶剂可选自由芳香和脂肪烃、甘油、酮、酯、二醇醚、和二醇醚的酯所构成的组。更具体

地，该溶剂可包含甲苯、二甲苯、甘油、丙酮、甲基乙基酮、环己酮、异佛尔酮、乙酸丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、甘醇酸丁酯、乙二醇单甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醇乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、甲基丙基酮、甲基戊基酮和/或双丙酮醇。其他不会与构成油墨调配物的成分产生反应，并且会快速蒸发，即沸点低于约 90℃ 的适合溶剂，对于本领域的技术人员来说也是公知的。也可以使用多种溶剂所构成的混合物。在一个优选实施例中，溶剂为环己酮。溶剂的使用量通常占催化性油墨组合物重量的约 50 到约 80 重量%，优选约 55 到约 75 重量%。溶剂的用量须视所预期的冷却方法而定。

在另一个实施例中，不使用催化性金属离子，而是将催化性金属颗粒本身内含于油墨中，因而不需进行后续的还原反应。然而，使用金属颗粒将会使准确印刷油墨变得更困难。

在一个优选实施例中，催化性金属离子包含钨，并且本发明的催化性油墨组合物中的钨源一般是选自氯化钨、乙酸钨和硫酸钨。在一个实施例中，钨源为约 10% 到约 20% 的氯化钨在具有盐酸的水中所形成的溶液。在另一个实施例中，钨源为约 0.1% 到约 2% 的乙酸钨的环己酮溶液。虽然所描述的钨源为氯化钨或乙酸钨，但本发明并非局限于这些化合物。本发明者也考虑到金、铂、银和铜化合物，它们对于本领域技术人员而言为已知的。这些化合物的实例可在 Boecker 等人的美国第 5,855,959 号专利、Ferrier 等人的美国第 5,518,760 号专利、Tisdale 等人的美国第 5,443,865 号专利中找到，其全部的主题内容并入于此作为参考。钨或其他催化剂金属源的用量一般占催化性油墨调配物重量的约 1 到约 2 重量%。

催化性油墨调配物的交联剂通常包括聚异氰酸酯。其他也适

合用于本发明中的交联剂包括过氧化物，例如过氧化苯甲酰、过氧化甲乙酮等。至于异氰酸酯交联剂，通常包括以下的几种异氰酸酯：各种同分异构的甲苯二异氰酸酯和其混合物；六甲基二异氰酸酯；二苯基甲烷二异氰酸酯；三羟甲基丙烷和甲苯二异氰酸酯的加成物等。交联剂的用量通常为约 1 到约 3 重量%。

当与异氰酸酯交联时，交联作用通过油墨聚酯部分的末端-OH 基来进行，以及小部分是通过基板的-OH 部分以及其他组分上的羟基来进行。因为异氰酸酯可为一种具有 2 到 4 个或更多个异氰酸酯基团的多官能性异氰酸酯，反应可产生一种充分交联的油墨，其可充分附着于一般的基板，例如 Mylar[®](可获自 DuPont 公司的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜)。

共聚物可选自由丙烯酸共聚物、具有丙烯酸酯或乙酸乙烯酯的乙烯共聚物、氯乙烯和其他类似化合物的氯化或非氯化共聚物所构成的组，其可单独使用或组合使用。在一个优选实施例中，共聚物包含氯乙烯和丙烯酸羟丙酯。共聚物的含量通常占催化性油墨调配物重量的约 3 到约 10 重量%。

催化性油墨调配物还包含一种聚氨酯聚合物。聚氨酯聚合物通常会溶解于催化性油墨调配物的溶剂中，即环己酮。这种聚氨酯/溶剂混合物的含量通常为催化性油墨调配物重量的约 3 到约 10 重量%。

本发明的催化性油墨组合物还含有一种或多种填料，其可选自由滑石，锰、钛、镁、铝、铋、铜、镍、锡、锌和硅的氧化物，硅酸盐，膨润土，白垩，导电性碳黑，以及前述物质的组合所构成的组。在一个优选实施例中，该一种或多种填料包含滑石和热解二氧化硅(fumed silica)。填料的含量为催化性油墨调配物重量的约 10 到约 30 重量%。在本发明的催化性油墨调配物中，优选是使

用约 15 到约 25 重量%的滑石及约 0 到约 5 重量%的热解二氧化硅。

催化性油墨调配物可通过多种方式涂敷于基板上，例如本领域技术人员公知的浸渍、喷涂、滑动(slide)涂布、狭缝(slot)涂布、辊涂、迈耶棒(Meyer-rod)涂布、凹版涂布、以及刮膜的方法，可以用来涂布基板的整个表面。完全涂布可以使得基板表面完全金属化。如果需要图案式的金属化，可使用本领域技术人员公知的蚀刻方法来去除完全涂布层的选定区域。或者，利用如丝网印刷、柔性版印刷、制图、喷墨印刷和凹版印刷等方法，将催化剂溶液只涂敷于基板表面所选定的区域内。只有被涂敷催化剂溶液的基板表面会被金属化。因此，催化剂溶液的图案化涂敷可形成图案化的基板金属化。

本发明的(触变性)催化性油墨调配物的粘度优选是在约 1000 到约 8000cp 的范围内，更优选约 3000 到约 6000cp(在切变速率为 200 秒^{-1} 的条件下所测得)，以使油墨可通过丝网印刷的方式印在基板上。如果是使用其他如凹版印刷、平版印刷或是柔性版印刷的方式将催化性油墨调配物印于基板上，则催化性油墨调配物的粘度将依照所选择的印刷方法加以调整。

非导电性基板可由聚合物形成，如聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、Mylar[®]、聚酯、聚碳酸酯、ABS、PVC、纸或涂布纸及其他在本领域已知的类似基板。优选使用一种弹性材料，使得系统可挠曲。在一个优选实施例中，非导电性基板为聚对苯二甲酸乙二醇酯。基板的厚度通常为约 0.75mm(约 0.03 英寸)，但是可在 0.05 和 1.0mm 的范围内(约 0.002 到 0.040 英寸，即 2-40mil)。其他可使用的基板材料包括聚酰亚胺、聚酰亚胺-酰胺、聚乙二酰脲、聚碳酸酯、聚砷、聚胺、三乙酸纤维素等。

接着，利用一种适当的还原/活化剂，使催化性油墨调配物中

的催化性金属离子源还原成原有金属(或称“活化”)。还原剂优选包含硼氢化钠。其他可用于本发明的还原剂包括胼、胼水合物、氢氧化钠的胼硫酸盐、和二胼硫酸盐。

活化作用可完成多项重要的任务:

1) 通过将催化性金属离子还原成原有金属以及通过成核和成长使得扩散金属形成团簇的方式, 产生了催化剂金属(即钯)团簇;

2) 使催化剂涂料中的聚合载体聚合或者是使其硬化, 以促进固化的载体内的内聚强度; 以及

3) 促进了基板和聚合载体之间的分子内扩散, 造成基板和固化的聚合载体之间的附着力提升。

经过活化后, 可利用无电镀方法使金属沉积在催化和活化的基板上。对于本领域技术人员而言, 无电镀方法通常是公知的。镀敷于催化性油墨的无电金属通常选自由无电镀铜、无电镀镍和其组合所构成的组。用于无电镀铜的浴组合物例如公开于授予 Brummett 等人的美国第 4,368,281 号专利中, 其全部的主题内容并入于此作为参考。可用于无电镀沉积的其他金属浴组合物包括金、银、和钯, 都公开于现有技术中, 例如授予 Brummett 等人的美国第 3,937,857 号专利, 其全部的主题内容并入于此作为参考。

接着利用电镀在以无电镀法所形成的基础金属层上沉积额外的金属, 使其达到所需的厚度。电镀比无电镀更具效率(电镀具有较高的镀敷速率)。电镀法包括通过阳极施加电流, 以提供在阴极进行还原化学反应所需的电子, 该方法对于本领域技术人员来说是公知的。

电解金属一般是利用酸性的铜镀浴来镀敷。或者, 在铜沉积物上面进一步镀敷钯或金的无电镀沉积物。适合的电镀浴也公开于授予 Brummett 等人的美国第 4,368,381 号专利中, 其全部的主

题内容并入于此作为参考。

通常电镀金属沉积物的电阻值小于约 3.0 ohm。

图 1 至图 3 描绘了利用本发明的方法在非导电性基板上制造出的 RF 天线和电路的各种视图。图 1 至图 3 描绘了利用本发明的方法在非导电性基板上制造出的 RF 天线和电路的各种视图。图 1 和图 2 提出了依本发明方法制得的两种 RF 天线。对于每一种 RF 天线，在 RF 天线的六个位置上测量铜沉积物的厚度(这六个位置如图 4 中所标示)。这些测量结果列于表 1 和表 2 中。

表 1: 图 1 中所描绘的 RF 天线上所取得的读数

读数	mil Cu
1	1.321
2	0.963
3	0.469
4	0.261
5	0.193
6	0.183

表 2: 图 2 中所描绘的 RF 天线上所取得的读数

读数	mil Cu
1	0.522
2	0.503
3	0.812
4	0.911
5	0.832
6	0.659

图 3 描绘的是实际电话卡的电路。在电话卡电路的五个位置测量电解锡/铅沉积物的厚度，并且结果列于表 3。

表 3: 图 3 中所描绘的电话卡电路上所取得的读数

读数	mil SnPb	%Sn	%Pb
1	0.413	79.600	20.402
2	0.424	78.763	21.242
3	0.426	78.374	21.631
4	0.431	78.324	21.682
5	0.434	79.071	20.935
平均	0.426	78.826	21.178

为了制造一种保存期限长的催化性油墨组合物，这种催化性油墨可以作为双成分系统来使用，其中反应物以不同的调配物形式保存，只有在使用之前才进行混合。接着自发地产生反应，或者是通过热和/或一种适当的催化剂来加速反应。

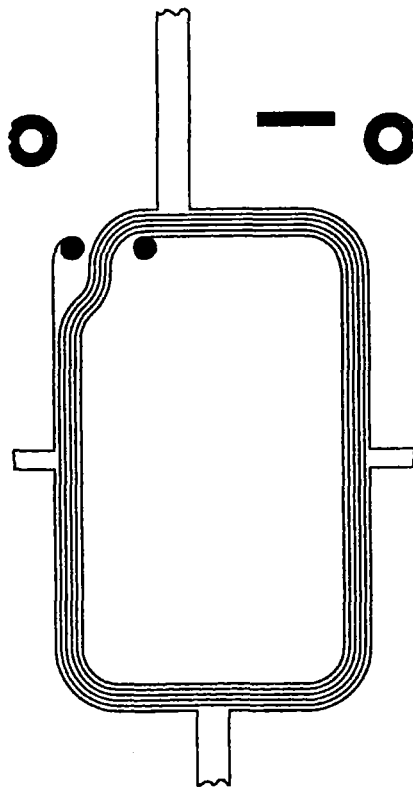


图 1

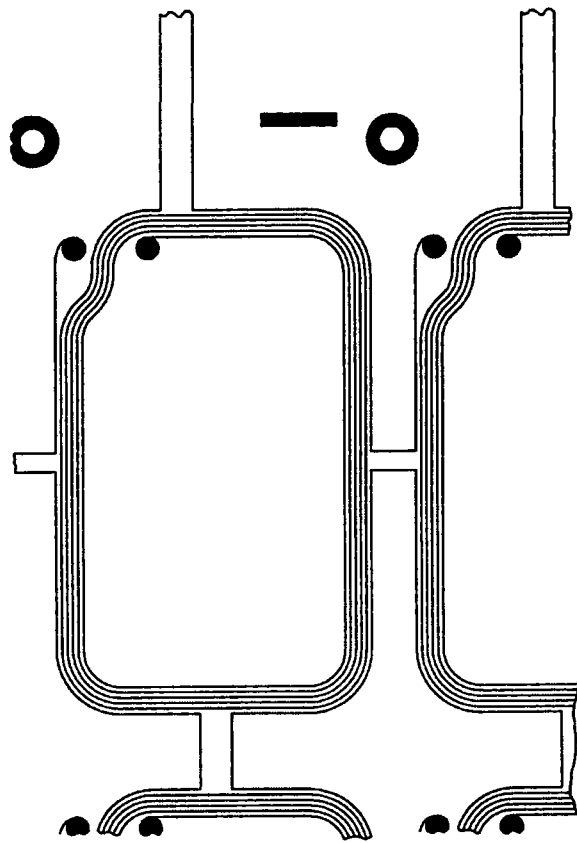


图 2

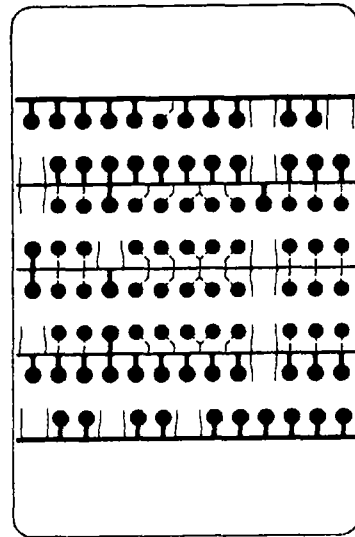


图 3

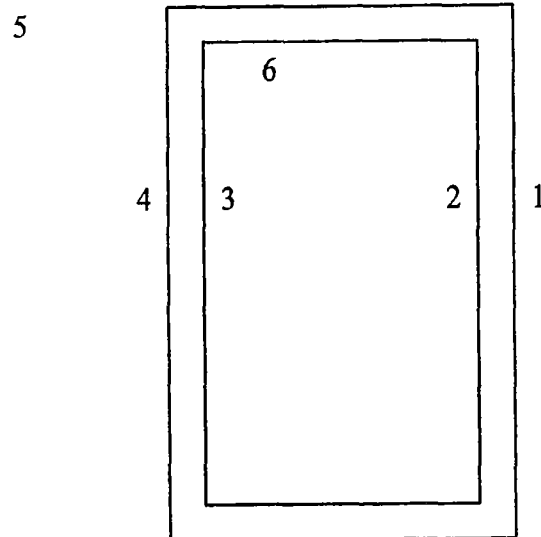


图 4