(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101273155 B
(45)授权公告日 2010.06.16

(21)申请号 200680035030.X

(22)申请日 2006.09.22

(30)优先权数据
05077181.5 2005.09.23 EP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.03.24

(86)PCT申请的申请数据
PCT/NL2006/000472 2006.09.22

(87)PCT申请的公布数据
WO2007/035091 EN 2007.03.29

(73)专利权人 荷兰应用科学研究会(TNO)
地址 荷兰代尔夫特

(72)发明人 R·A·塔肯 F·F·韦科特朗
H·伦德林

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 王磊 过晓东

(51)Int.Cl.
C23C 18/16(2006.01)
C23C 18/18(2006.01)

(56)对比文件
US 4077853 A,1978.03.07, 全文.
CN 1300877 A,2001.06.27, 全文.
US 20040009298 A1,2004.01.15, 全文.
EP 1524331 A,2005.04.20, 全文.

审查员 李玮

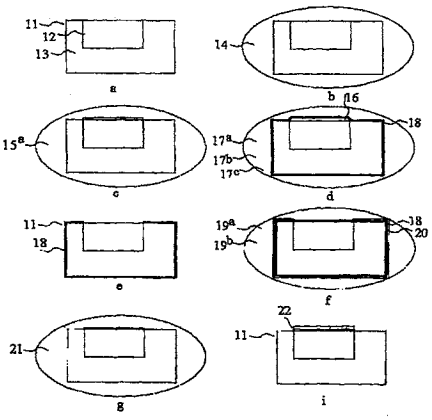
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 2 页

(54)发明名称

产品局部镀覆金属的方法

(57)摘要

本发明涉及使产品(11)镀覆金属的方法，所述产品(11)包含第一元件(12)和第二元件(13)。将所述产品暴露于使第一元件的表面为亲水性而第二元件的表面为疏水性的第一环境(14)中。将所述产品暴露于水溶液(15a)中。接着将所述产品暴露于含有成膜剂的溶液(17a)中，随后将其暴露于第二环境(17b)中，所述溶剂在其中蒸发，形成覆盖整个产品的膜(18)，同时保留膜下的水膜。然后漂洗所述产品(17c)，使得位于所述第一元件的亲水性表面的膜被除去。接着将所述产品成核，因此形成核层(20)，接着将所述膜除去(19b)仅在第一元件的亲水性表面留下核层。最后，将产品的表面暴露于镀覆金属的环境(21)中，使得(仅仅)在第一元件的表面上形成镀覆金属的层(22)。



CN 101273155 B

1. 产品的选择性地表面镀覆金属的方法，所述产品具有第一聚合物材料的第一表面和第二聚合物材料的第二表面，所述方法包括以下顺序步骤：

a) 将所述第一表面和第二表面暴露于使所述第一表面亲水或基本上与水或水溶液相容，并且使所述第二表面疏水或基本上与水或水溶液不相容的条件下；

b) 将所述第一和第二表面与水或水溶液接触；

c) 在与水不混溶的有机溶剂中将所述第一和第二表面与成膜剂的溶液接触；

d) 蒸发所述溶剂以使得所述成膜剂在所述第二表面上形成膜，而所述成膜剂所成的膜在所述第一表面上的附着基本上被其上存在的水或水溶液所阻碍；

e) 实施镀覆金属工艺，以在所述第一和第二表面上沉积金属层；和

f) 从所述第二表面除去所述镀覆金属的膜以使所述第一表面被镀覆金属。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述步骤 e) 包括所述表面与催化性核的成核过程与化学镀镀覆金属的组合。

3. 如权利要求 2 所述的方法，其中所述成核过程为 Sn/Pd 成核。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其中在所述步骤 d) 后将所述第一和第二表面与水或水溶液接触，以从所述第一表面上除去所述膜。

5. 如权利要求 1-4 之一所述的方法，其中所述第一表面和所述第二表面是疏水性的，其中在步骤 a) 中的暴露包括将所述第一和第二表面与使所述第一表面变成亲水性且使所述第二表面保持疏水性的试剂接触。

6. 如权利要求 1-4 之一所述的方法，其中所述第一表面和第二表面是亲水性的，其中在步骤 a) 中的暴露包括将所述第一表面和所述第二表面与使所述第一表面保持亲水性且使所述第二表面变成疏水性的试剂接触。

7. 产品，所述产品包含由第一聚合物材料构成的第一元件 (12)，和由第二聚合物材料构成的第二元件 (13)，所述第一元件的表面包含通过权利要求 1 至 6 之一的方法获得的镀覆金属层 (22)。

产品局部镀覆金属的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及产品镀覆金属的方法，所述产品包含由第一聚合物材料构成的第一元件和由第二聚合物材料构成的第二元件。

背景技术

[0002] 常规的湿化学非导体镀覆金属的方法一般按以下步骤进行：

[0003] 1、刻蚀：获得亲水性表面，将所述表面在微尺度上粗化处理以获得优良的附着条件；

[0004] 2、敏化：Sn^{2+} 离子在表面上的吸附；

[0005] 3、活化：通过 Sn^{2+} 离子将 Pd^{2+} 还原成金属 Pd；

[0006] 注意：还有另外的常用于在塑料表面上获得 Pd 的方法，其中将步骤 2 和 3 替换为：

[0007] 2’）成核：Pd 纳米颗粒在表面上的吸附，通过 Sn^{2+} 离子固定

[0008] 3’）加速：从 Pd 表面上除去 Sn 离子

[0009] 4、化学镀镀覆金属：在 Pd 上将要镀覆的金属（例如 Cu 或 Ni）从溶液中催化还原，所述溶液同时包含离子形式的将要镀覆的金属和还原剂。

[0010] 非导电基体从而与金属 Pd 成核（提供核或种子），可以向其沉积相应的金属。

[0011] 在不使用掩模等时，为了选择性地将由例如两种塑料组成的产品镀覆金属（即一种将镀覆金属，另一种不镀覆），所需的选择性可以基于化学或物理方法。然而，问题是，在步骤 2 和 3 中的 Sn/Pd 成核（形成核）总是在几乎所有的已刻蚀或未刻蚀的塑料表面上发生，这在某种程度上是由于强吸附特性造成。因此不可能在某种程度上选择或修饰（通过刻蚀、照射或其他表面处理）塑料以使其在处理过程中完全没有金属沉积发生。的确可能获得在两种塑料上沉积的金属层之间附着能力的重大的差异，但是通过机械方法（例如超声波）除去金属层很困难，而且将不能获得所期望的 100％的选择率。（参照 [1]）

[0012] 尽管塑料镀覆金属已经实践了几十年，但复合 (compound) 塑料产品的选择性镀覆金属还是新的技术，其是在如 MID、MEMS、2K 注射成型等技术，以及对小型化和重量减轻的追求出现后才开始的。

[0013] 除了加法镀覆金属 (additive metallization) 以外，还有减法图案 (subtractive pattern) 方法，其中在整个产品镀覆金属后将其中一部分通过化学刻蚀、物理（等离子体）刻蚀或光学（激光）刻蚀除去。

[0014] 以下是几种加法镀覆金属的方法：

[0015] a) 塑料表面的选择性调节，以影响 Pd/Sn 胶体的吸附

[0016] b) 预催化的聚合物材料

[0017] c) 敏化塑料的激光活化

[0018] d) 掩模或接触印刷

[0019] e) 专利 WO2005035827 中的方法

[0020] 注：对于方法 c)、d) 和部分方法 a)，可以使用一件式基体。

[0021] a) 塑料表面的选择性调节

[0022] 在 [1] 中描述了如何尝试通过将两种不同塑料进行表面处理，使得其中一种塑料显示出对胶体强吸附，而另一种则没有，从而获得选择性金属沉积。该方法仅在非常有限的几个例子中有 100％的选择性。几乎总是有些金属会沉积在不需要镀覆金属的塑料上。特别是在微型应用中，这是非常严重的，在电路中非常容易导致短路。公开 [7] 中描述了疏水塑料（一元件）通过可控等离子体的局部活化，其中被等离子体活化的表面变得强亲水性并因此显示出对 Pd 核形成的强亲和力。

[0023] b) 预催化的聚合物

[0024] 以前，由于 MID 和 2K 注射成型的应用，不同类型的预催化的聚合物颗粒已经进入市场。例如，Ticona 的包含 Pd 颗粒的 Vectra 820i Pd 和最近的 Degussa 的包含铁颜料的 Vestodur PBT[2,3]，所述颜料经化学释放后对于化学镀镀覆金属方法来说具有与 Pd 相同的催化作用。在 2K 注射成型方法中使用这种预催化的聚合物和非预催化的聚合物的组合，可以制备可以选择性地镀覆金属的产品。这些预催化的系统的最主要的缺点是价格高以及催化物质的量必须很高，以至于对聚合物的性能和加工产生不利的影响。另外，对于化学镀镀覆金属来说，必须采用活性极高的化学品来开始镀覆金属，实际上这意味着不稳定的，极难控制的镀覆金属过程。

[0025] c) 在激光的协助下通过图案进行塑料的镀覆金属

[0026] 近来，德国公司 LPKF 在开发预催化的塑料方面做了大量工作，所述预催化塑料具有可以通过 UV 激光曝光的方法释放的金属有机添加剂和金属氧化添加剂，以使其在化学镀镀覆金属的过程中具有催化活性。因此，在 UV 激光的协助下，可以将图案绘在随后要被镀覆金属的塑料载体上 [4,5]。这个方法也称作激光直接成型 (Laser Direct Structurign，LDS)。该方法最主要的缺点是有机金属添加剂不能耐受工程塑料注射成型所用的温度，并且催化物质的量必须很高，以至于对聚合物的性能和加工产生不利的影响。

[0027] d) 掩模 / 平版印刷 / 接触印刷

[0028] 使用掩模可能进行选择性镀覆金属；对于 2D 应用来说这是显而易见的途径，但是对于 3D 应用，掩模技术通常非常复杂。图案的应用可以以减法的方式进行，即首先将整个产品镀覆金属，然后通过掩模刻蚀金属层获得期望的图案。除此之外，还可能加法镀覆金属。适合被镀覆的专用的可镀覆金属的墨水可用于丝网印刷或接触印刷方法中 [6]。可能地，可以在光刻胶中通过光学法制造掩模（不可能用于更复杂和 3D 的结构）。另外，近来的发展中继续使用所谓的活性掩模。除了电镀技术 (galvanic technique) 以外，像 PVD[7] 这样的真空技术也可用于镀覆金属，对于湿化学镀覆金属，它们的明显缺点为受阴影效应影响，使得它们较不适用于更复杂的 3D 物体。

[0029] e) 专利申请 WO2005035827 中的方法

[0030] WO2005035827 中的方法利用了所使用的塑料类型之间的化学溶解度的差异。所述已知方法包括多个步骤，即：刻蚀、敏化、活化，以及用包含 Pd 核的“种子层”将产品完全覆盖。在最后的制备步骤中，使用选择性的、不很强的刻蚀剂将不需要镀覆金属的塑料表面轻微刻蚀，使得（仅）在该表面上的催化性 Pd 核被除去。在所述步骤完成之后所述产品准备就绪，可以进行成核元件的化学镀镀覆金属，即通过将整个产品暴露于镀覆金属的环境中，其间仅有成核元件会被镀覆金属。

[0031] 所述已知的方法可以用于大量塑料的组合，即可以找到（在最后的制备步骤中）适于“选择性刻蚀”产品表面的选择性试剂的每种组合，所述选择性刻蚀即通过刻蚀除去两个塑料元件之一上的 Pd 核层，同时保留在另一个未受影响的元件表面上的 Pd 核层。

[0032] 然而，似乎对于高品质 (high quality) 工程塑料，例如 LCPs、PEEK、PPS、PPA，在许多情况下无法找到合适的选择性刻蚀剂。这些高品质 (HQ) 的工程塑料——其在电子应用例如 MIDs 中最引人关注——的优势在于其高温稳定性（可回流焊接）和通常具有的极高的化学稳定性。它们的表面只会受强氧化性酸的影响。由于上述事实，然而，当用于 WO2005035827 中公开的方法时，这些强氧化性酸不适于所述已知方法的最后的制备步骤中的选择性刻蚀，这是因为这些强氧化性试剂会除去全部两种塑料元件上的催化性 Pd 核（种子层），而不是仅从一种上除去催化性 Pd 核（种子层）。另一方面，较弱氧化性的试剂也将不起作用，这是由于高品质的工程塑料具有高化学稳定性，因此这些较弱氧化性的试剂不能影响产品的任一塑料元件的（成核的）表面。概括地说，无法找到适用于已知方法的最后的制备步骤中的选择性刻蚀的试剂，要么是二个“种子层”——其用作随后的镀覆金属步骤的基础——都被破坏，要么是两个表面，包括它们的“种子层”都完全不受影响。

发明内容

[0033] 产品镀覆金属的新方法，所述产品包含第一和第二元件，所述方法旨在在例如使用高品质工程塑料但无法找到合适的选择性刻蚀方法的情况下提供解决方案。

[0034] 第一方面，本发明提供在产品表面选择性镀覆金属的方法，所述产品具有第一聚合物材料的第一表面和第二聚合物材料的第二表面，所述方法包括以下顺序步骤：

[0035] a) 将所述第一表面和第二表面暴露于使第一表面亲水或基本上与水或水溶液相容，并且使第二表面疏水或基本上与水或水溶液不相容的条件下；

[0036] b) 将所述第一和第二表面与水或水溶液接触；

[0037] c) 在与水不混溶的溶剂中，优选在有机溶剂中，将所述第一和第二表面与成膜剂的溶液接触；

[0038] d) 蒸发所述溶剂以使得所述成膜剂在所述第二表面上形成膜，而所述成膜剂所成的膜在所述第一表面上的附着基本上被其上存在的水或水溶液所阻碍，任选地将所述第一和第二表面与水或水溶液接触，以从所述第一表面上除去所述膜；

[0039] e) 实施常规的镀覆金属工艺，以在所述第一和第二表面上沉积金属层，所述工艺优选包括所述表面与催化性核的成核过程，最优选 Sn/Pd 成核，与化学镀镀覆金属的组合；和

[0040] f) 从所述第二表面除去所述镀覆金属的膜以使所述第一表面被镀覆金属。

[0041] 简而言之，所述方法可以按如下进行：

[0042] 产品 (11) 包含由第一聚合物材料构成的第一元件 (12)，和由第二聚合物材料构成的第二元件 (13)，将所述产品暴露于第一环境 (14) 中，其中第一元件的表面变成或保持亲水性，而第二元件的表面变成或保持疏水性；

[0043] - 随后将产品与水或水溶液 (watery solution)(15a) 接触；

[0044] - 将产品与成膜剂在与水不混溶（不混合或难以混合）的溶剂中的溶液 (17a) 接触，随后将其放入第二环境 (17b) 中，其中将有机溶剂蒸发，形成覆盖整个产品的膜 (18)，

同时保持位于亲水性表面处的膜下的水份；

[0045] －漂洗产品 (17c)，以除去位于亲水性表面的膜；

[0046] －通过催化性核 (19a) 使产品成核，因而在其上形成核层 (20)，随后除去膜 (19b) 和在其上的核层，但保留第一元件的亲水性表面的核层。

[0047] 在第一步中将产品暴露于第一环境中，其中第一元件的表面变成或保持亲水性，而第二元件的表面变成或保持疏水性。

[0048] 如果两个元件的表面都是疏水性的（最常见的情况），则第一环境优选包含适于使第一元件的表面变成亲水性，而使第二元件的表面保持疏水性的试剂。

[0049] 然而，如果两个元件的表面都是亲水性的，则第一环境优选包含适于使第一元件的表面保持亲水性，而使第二元件的表面变成疏水性的试剂。

[0050] 如果第一元件的表面是亲水性的，而第二元件的表面是疏水性的，则第一环境不需要任何试剂来修饰第一元件或第二元件的表面以将其从亲水性变成疏水性或相反；换句话说，在这种情况下，第一环境可以是中性的。

[0051] 下面将要假设的是，第一元件和第二元件两者都有天然的疏水性表面，或是由于在制备两元件的过程中使用的疏水性脱模剂导致的疏水性表面。

[0052] 需要指出的是，虽然不能找到适于在所述已知方法中的最后的制备步骤中选择性地刻蚀产品表面的种子层的试剂，但申请人出人意料地发现，能够找到——同样适于高品质塑料——能选择性地修饰不同产品元件表面对例如水的亲和力（引力）的试剂，即使一个元件的表面变成（或保持）亲水性，而另一个元件的表面变成（或保持）疏水性的试剂。

[0053] 在此选择步骤之后，基于不同的塑料暴露于相同的试剂中的不同的表面能行为，使得第一元件具有亲水性表面，第二元件具有疏水性表面——将整个产品（或其相应的部分）暴露于水或水溶液，使得在所有位置都形成水膜。随后，可以相当容易地将水膜从第二元件的疏水性表面除去，而水膜仍然留在第一元件的亲水性表面。

[0054] 适合的表面材料包括但不限于有机或无机（聚合）材料。优选地，表面为合成的聚合物材料。优选的聚合物是 LCP（液晶聚合物）、PPA（聚邻苯二甲酰胺，polyphtalamide)、PA（聚酰胺）型 PA4,6 PA6T/x 和 PA 6/6T、PPS（聚苯硫醚）、PES（聚醚砜）、SPS（间规聚苯乙烯）、PEI（聚醚酰亚胺）、（改性的）PPE（聚苯醚，polyphenylenether)、PBT（聚对苯二甲酸丁二醇酯，polybutyleneterephtalate)、PC（聚碳酸酯），PC/ABS 共混物（聚碳酸酯 / 丙烯腈 (acrilonitrile)- 丁二烯 - 苯乙烯），ASA（丙烯腈 (acrylonitril)- 苯乙烯 (stryrol)- 丙烯酸酯）、PP（聚丙烯）、PI（聚酰亚胺）以及 PEEK（聚醚醚酮）。最优选 LCP、PPA，和 PA4,6 和 PPS。多嵌段共聚物 (segmented copolymer) 的一个链段 (segment) 的重均分子量可以在约 10 至约 500,000 的范围内，优选在约 500 至约 25,000 的范围内，更优选在约 100 至 5,000 的范围内，特别优选在约 500 至约 1,000 的范围内。

[0055] 适合的成膜剂包括，例如小烛树蜡 (candellila wax)、聚二甲基硅氧烷、硬脂酸、石蜡 (parrafins)，binolle 或聚乙烯或聚丙烯酸酯的低分子量聚合物等。技术人员将认识到只要成膜剂能由于当其被从润湿的亲水性的第一表面上洗掉时选择性地保留在疏水性的第二表面上，从而能防止在疏水性的第二表面上镀覆金属，且只要其能够在将（未涂覆的）第一表面和（涂覆有膜的）第二表面进行镀覆金属时去除，则其本身的确切的性质是无关的。

[0056] 适合的可以用于成膜剂的（有机）溶剂为甲苯、二氯甲烷、戊烷、庚烷、己烷、丙酮、苯、氯仿、甲醇、二甲苯、乙醚等。

[0057] 实际上观察到当将产品从水出取出并放入溶剂中时，由于重力、干燥或局部的去湿 (dewetting)，亲水性表面上的水膜存在不能保持完整的危险。由于所述原因，优选将产品暴露于水基粘稠溶液中，产生保持在亲水性元件上的粘性水膜，其稳定得多。粘稠溶液可以是例如聚丙烯酸的水溶液，可以向其中加入盐（例如 NaCl）使其更具极性并且增加亲水性部分的润湿。

[0058] 在随后的步骤中将产品暴露于（约 (more or less) 为固体的）成膜剂在与水不混溶（不混合或难以混合）的（有机）溶剂中形成的溶液中，随后将其暴露于例如空气、气体或真空的环境中，溶剂在其中蒸发，形成覆盖至少第一和第二表面以及任选地覆盖整个产品的膜，而在膜的下面留下完整的水膜（仅仅在亲水性表面部分），如保持润湿的亲水性表面。

[0059] 然后，例如使用水漂洗产品，使得位于第一元件的亲水性表面处的膜被除去，这是由于——由于水膜的存在——在这些部位的膜不能附着于元件的表面。

[0060] 作为附加的制备步骤——在要选择性镀覆金属之前——可以将产品通过催化性核成核，随后例如通过可溶解膜的有机溶液来除去膜，包括其上的核层，但是不包括在第一元件的亲水性表面上的核。

[0061] 作为最后一步——在最后的制备步骤之后——可以将产品的表面暴露于镀敷金属环境中，对经过多个工序步骤以后仍然保持成核的第一元件的表面进行镀覆金属。

[0062] 除了产品镀敷金属的方法以外，本发明还涉及产品本身，即包含由第一聚合物材料构成的第一元件和由第二聚合物材料构成的第二元件的产品，其中使用上述方法将所述产品的所述第一元件的表面镀敷金属或准备镀覆金属。

[0063] 聚合物元件两者或其中之一可以由热固性或热塑性聚合物材料或弹性体制成。

[0064] 相对于现有技术的方法，所述新方法具有许多优势：相对于激光成型 (laserstructures)(c) 和掩膜技术 (d)，其优点是产品可以分批处理且不用对每个产品分别成型。相对于专利 WO2005035827(e)，其优点是可以处理另一组塑料。所述组包括许多高品质工程塑料，例如 LCP、PPA 和 PPS，这从应用上来看这是非常有意义的。相对于使用了预催化的基体的方法 (b)，新方法除了具有降低原料成本和保留聚合物材料的机械性能的优点外，一大优点是可以使加工方法更加结实。预催化的聚合物的应用需要非常活泼，但同时也不稳定的镀覆金属化学品，其非常难控制，而且加工窗 (process window) 非常窄。

[0065] 另一方面，所述新方法对标准的稳定的化学镀镀覆金属的化学方法起作用。原则上，镀覆金属的选择性大于通过技术 (a)、(b) 和 (c) 能获得的选择性。其对 3D 图案化 (patronizing) 的适应性比方法 (c) 和 (d) 的适应性好。可以在产品的表面和整个产品（包括通孔、盲孔）上镀覆金属图案。

[0066] 下面将通过示例性的实施方案对本发明进行说明。

附图说明

[0067] 图 1 示意性地示出由 WO2005035827 获知的现有技术方法的一些步骤。

[0068] 图 2 示意性地示出上述的新方法的实施方案的一些步骤。

具体实施方式

[0069] 由 WO2005035827 可知，图 1a-g 示意性地说明了现有技术中具有两个由不同的聚合物材料制成的两部分的元件的镀覆金属的方法，其中图 1a 示出由第一聚合物材料如聚合物制成的第一元件部分 1，和由第二聚合物材料如聚合物制成的第二元件部分 2。图 1b 说明将整个元件暴露于活化或刻蚀环境 3（如浸蚀槽）中以获得亲水性的粗糙表面 4，从而获得良好的结合性能。需要强调的是，在此现有技术的方法中，元件 1 的表面和元件 2 的表面都会变得受刻蚀环境的影响，因此两个元件的表面都将变成亲水性。

[0070] 图 1c 示出将元件表面 4——在加工环境 5 下——“敏化”来用于镀敷金属，例如通过将 Sn 离子吸附到该表面，随后进行活化，例如通过所述 Sn 离子将 Pd 离子还原为金属 Pd，产生镀敷金属种子（或核）层 6。图 1d 示出随后将包括种子层 6 在内的元件的表面暴露于溶剂 7 中，其中所述溶剂可溶解所述第一元件部分 1 的表面而不溶解第二元件部分 2 的表面。因此，元件部分 1 的表面，包括在其上的种子层 6，将溶于溶剂 7 中（或被刻蚀），随后可以将残渣除去。

[0071] 图 1e 示出镀覆金属种子层 6 仅留在第二元件部分 2 的表面，由部分种子层 8 表示。图 1f 示出在将（整个）元件暴露于镀敷金属的环境 9 中之后，仅有被部分种子层 8 覆盖的元件部分 2 将被镀覆——由金属层 10 表示——这是由于第一元件部分 1 上没有种子层，而部分 2 上有种子层。镀覆金属环境 9 可以以镀覆至种子层 8 上的金属涂层（如 Cu 或 Ni）从包含相关的涂层金属离子和还原剂两者的溶液中的催化还原反应为基础。

[0072] 如图 1g 所示，最终的镀覆金属方法的结果是两件式部件，其中只有一部分（即部分 2）被金属层 10 覆盖，而另一部分（部分 1）保持未被覆盖，这是由于没有镀覆金属种子层 6，其被“区别溶剂 (discriminating)”7（图 1d）溶解。

[0073] 图 2 说明用于使产品 11 镀覆金属的新方法，所述产品包含——如图 1a 所示——由第一聚合物材料构成的第一元件 12 和由第二聚合物材料构成的第二元件 13。两种材料都是例如不适于现有技术中的部分镀敷金属方法的高品质工程塑料或陶瓷。

[0074] 图 2b 示出将产品暴露于第一环境 14 中，其中第一元件的表面变成或保持亲水性，而第二元件的表面变成或保持疏水性。当两个元件的表面都是疏水性时，第一环境 14 包含适于使第一元件 12 变成亲水性，而使第二元件 13 的表面保持疏水性的试剂。当两个元件 12 和 13 的表面都是亲水性时（例如天然或由预处理阶段造成），第一环境包含适于使第一元件 12 保持亲水性，而使第二元件 13 的表面变成疏水性的试剂。

[0075] 当第一元件的表面已经是亲水性且第二元件的表面是疏水性时（例如天然或由先前的制备步骤导致或在先前的步骤中造成），第一环境 14 可以是中性的，使得第一元件的表面保持亲水性且第二元件的表面为疏水性。在那种情况下，可以省略图 2b 中所示的步骤。

[0076] 因此，在每种情况下，第一元件 12 的表面是（成为）亲水性的，第二元件 13 的表面是（成为）疏水性的。

[0077] 然后——如图 2c 所示——将产品暴露于水或水溶液 15a 中。

[0078] 随后——如图 2d 所示——将产品 11 暴露于成膜剂在难与水混合的有机溶剂 17a 中形成的溶液，从而除去在第二元件 13 的疏水性表面上的水膜，而留下在第一元件表面上

的水膜。随后将产品 11 暴露于第二环境 17b 中，溶剂在其中蒸发，从成膜剂溶液中形成约为固体的涂层或膜 18——例如包含蜡或低分子量聚合物的涂层或膜 18，膜 18 将覆盖整个产品，同时在其下面（即在疏水性的位置）保留（部分的）水膜 16。

[0079] 然后，用水 (17c) 漂洗产品，使得在第一元件的亲水性表面处的膜被除去。图 2d 的工序步骤的结果示于图 2e，即产品 11，其疏水性表面部分被膜 18 包裹，留下亲水性表面部分未被包裹，使得可以如图 2f 所示在未被包裹的表面成核。

[0080] 图 2f 示出产品如何在包含催化剂核的环境 19a 中成核，生成遍及产品整个表面的核层 20。随后，通过将产品 11 暴露于可溶解临时膜 18 的溶剂 21 中而除去（部分覆盖的）膜 18 及其上的核层 19，但在第一元件 12 的亲水性表面上留下核层 19。

[0081] 最后，在上述制备步骤后的步骤中——如图 2g 所示——将产品 11 的表面暴露于镀覆金属环境 21 中，使得仅第一元件 12 的（成核的）表面镀覆金属，产生如图 2i 所示的局部镀覆金属的产品，所述产品包含元件 12 和 13，其中仅有元件 12 具有镀覆金属的表面 22。

[0082] 实施例

[0083] 最后给出两个具体的实施例：

[0084] 实施例 1：LCP/PPS

[0085] 本实施例描述了将包含两种不同的塑料 (Ticona 公司提供的液晶聚合物 (LCP) Vectra 820i 和 Philips Chevron 化学公司提供的聚苯硫醚 (PPS)；例如 Ryton R-7 或 Ryton BR111 BL-S 型号）的部件进行选择性镀覆金属。进行以下步骤使得 LCP 的表面选择性地镀覆金属，而 PPS 的表面保持没有金属。

[0086] 按以下方法加工这些材料的注射成型的两件式部件：

[0087] 1、在例如 MID Select 9020（由 Cookson Electronics 公司提供）中进行碱刻蚀，在 80℃下进行 5 分钟。这使得 LCP 的表面为亲水性，而 PPS 的表面保持疏水性。

[0088] 2、在 75℃下用热水漂洗 1 分钟，接着在纯水中短时间冷漂洗。

[0089] 3、在搅拌下将部件浸入加入 1g l^{-1} NaCl 的 4 重量％的聚丙烯酸的钠盐溶液 (M_w = 1200g.mol^{-1}) 中 5 至 10 秒。这有助于防止在步骤 4 中施用的丙烯酸盐溶液润湿 LCP，并且还有助于在 PPS 表面用有机的丙烯酸酯相替换水相。

[0090] 4、在室温下将部件浸入丙烯酸聚合物在有机溶剂（例如 NeoCryl 型 B725、B735、B736(DSM 公司)）中形成的浓度为 5 质量％的溶液中 2 秒，溶剂是二氯甲烷或甲苯。

[0091] 5、将部件自丙烯酸聚合物溶液中移出，在大气中干燥约 30 至 60 秒。

[0092] 6、在强烈搅拌下，在纯水中将部件漂洗约 30 秒，以除去 LCP 表面的丙烯酸聚合物。

[0093] 7、在室温下将部件浸入敏化溶液（例如由 40mll^{-1}HCl 加 10g$l^{-1}$$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 组成的溶液）中 2 分钟。

[0094] 8、在纯水中将部件漂洗 30 秒。

[0095] 9、在室温下将部件浸入活化溶液（例如由 2.5mll^{-1}HCl 加 0.25g$l^{-1}$$PdCl_2$ 组成的溶液）中 1 分钟。

[0096] 10、在纯水中将部件漂洗 30 秒。

[0097] 11、在有机溶剂如丙酮中将部件漂洗 30 秒，以除去 PPS 上的丙烯酸酯膜和 Pd 核。

[0098] 12、在纯水中将部件漂洗 30 秒。

[0099] 13、在常规的化学镀溶液例如化学镍镀 Enplate EN 435E(由 Cookson Electronics 公司提供)中将部件镀覆金属。

[0100] 从而获得 LCP 表面的选择性镀覆金属。

[0101] 实施例 2 :PA4,6/PPA

[0102] 本实施例描述了包含两种不同塑料(由 DSM 公司提供的商品名为 Stanyl TE200F6 的聚酰胺 4,6(PA4,6)和由 Solvay Advanced Polymers 公司提供的聚邻苯二甲酰胺 Amodel AS4133HS NT(PPA))的部件的选择性镀覆金属。进行以下步骤使得 PA4,6 的表面选择性地镀覆金属,而 PPA 表面保持没有金属。

[0103] 按以下方法加工这些材料的注射成型的两件式部件 :

[0104] 1、在室温下将部件浸入 100gl^{-1}HCl 溶液中 2 分钟。这使得聚酰胺 4,6 表面为亲水性,而 PPA 表面保持疏水性。

[0105] 2、立刻用纯水漂洗部件。

[0106] 3、其余的加工与实施例 1 中的步骤 3 至 13 相同。

[0107] 参考文献 :

[0108] [1]Verbundfestigkeit von Thermoplasten bei der Zwei-Kmponoenten-MID-Technikfur miniaturisierte Mikrosystemgehause, Abschlussbericht FV-Nr.12120N, Hahn-Schickard-Gesellschaft Institut fur Mikroaufbautechnik(2001)

[0109] [2]Degussa product leaflet vestodur(2002)

[0110] [3]MIDteilungen,10(1999)2

[0111] [4]G.Naundorf, H.Wissbrock, A fundamentally new mechanism for additivemetallization of polymeric substrates in ultra fine line technology illustrated for 3D-MIDs, Galvanotechnik,91, (2000)9

[0112] [5]M.Huske 等, Laser supported activation and additive metallization ofthermoplastics for 3D-MIDs, Proc.3rd LANE 2001, Erlangen(2001)

[0113] [6]zie bijvoorbeeld www.metallization.com/selective

[0114] [7]M.Thomas, Fachzeitschriffc PLUS Produktion von Leiterplatten und Systemen,6(2005) ;http://www.leuze-verlag.de/plus/verband/3-d-mid/inh_3dmid.asp.

现有技术

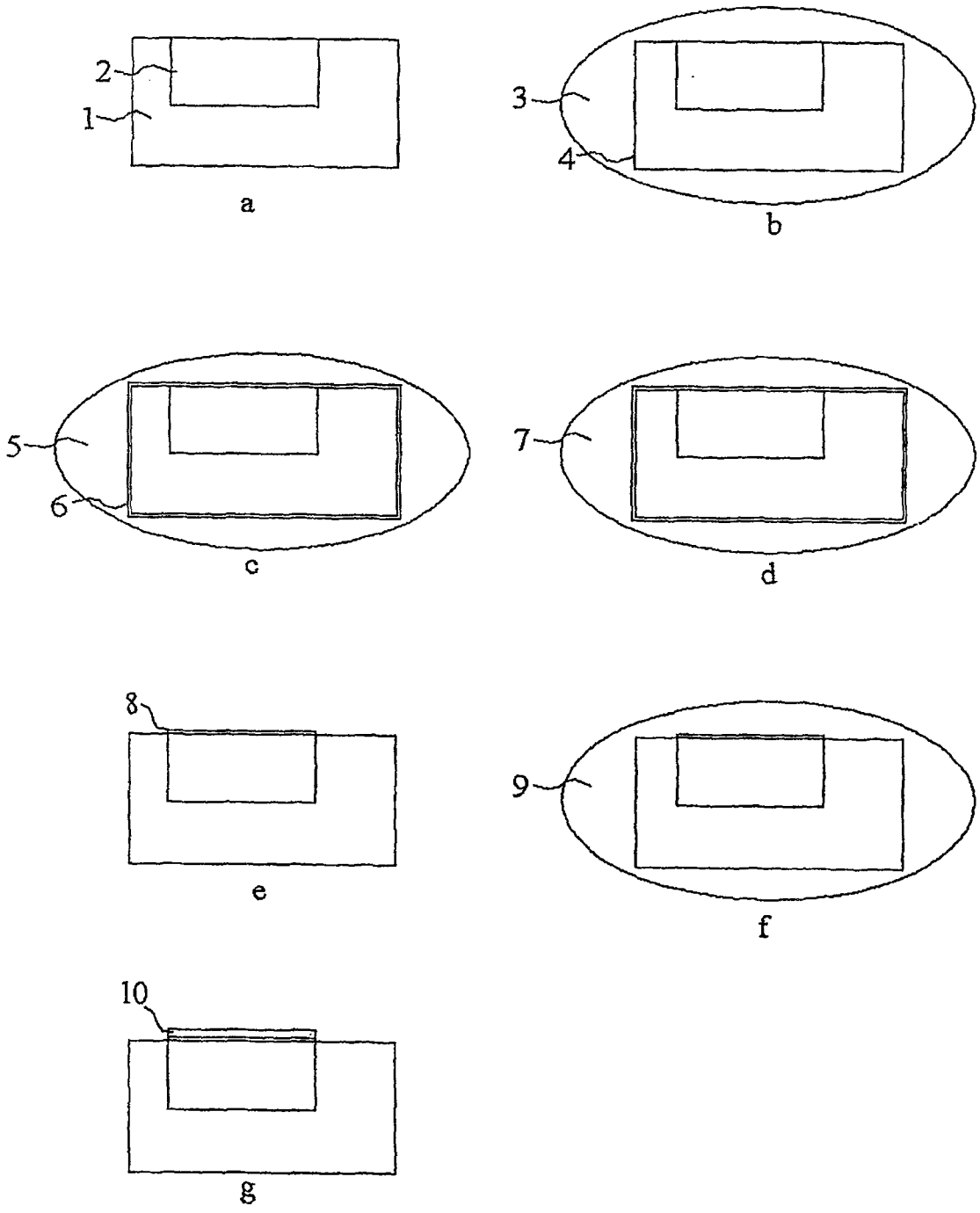


图 1

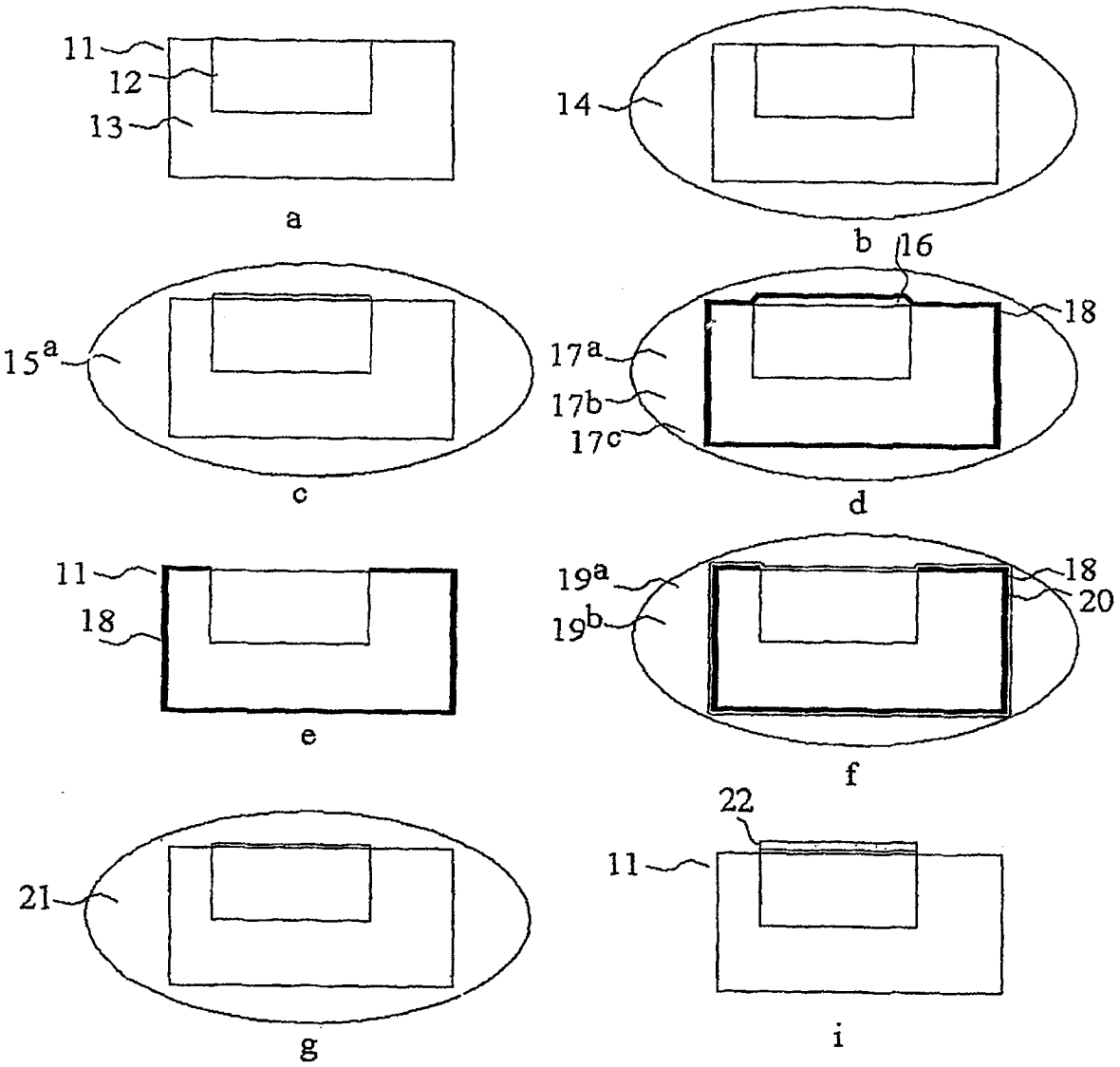

11
12
13
a
14
b
16
18
15a
17a
17b
17c
c
d
11
18
19a
19b
18
20
e
f
22
11
21
g
i

图 2