



(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 I632205 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：103116099

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 06 日

(51)Int. Cl. : *C09C1/36 (2006.01)* *C09C3/06 (2006.01)*
C08K3/22 (2006.01) *C08K9/02 (2006.01)*
H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2013/05/07 德國 102013007750.8

(71)申請人：麥克專利有限公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)
德國

(72)發明人：肯尼斯 海格 KNISS, HELGE BETTINA (DE)；奎特曼 烏瑞奇 QUITTMANN, ULRICH (DE)；派寧 奧立佛 PIENING, OLIVER ROBERT (DE)；羅森柏格 席維亞 ROSENBERGER, SILVIA (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 102356131A

審查人員：李宜儒

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：1 共 29 頁

(54)名稱

用於 LDS (雷射直接成型) 塑料中之添加劑

ADDITIVE FOR LDS PLASTICS

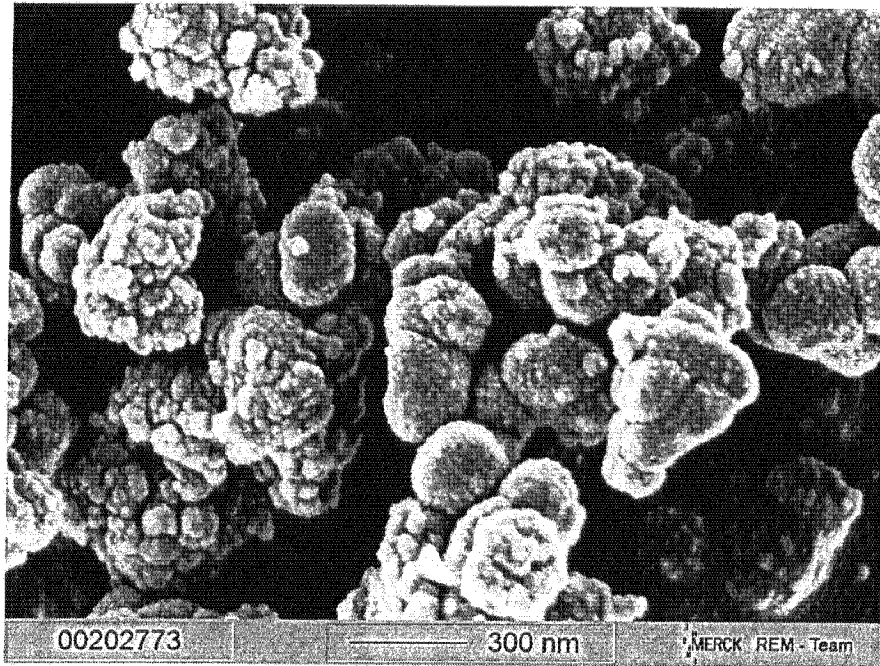
(57)摘要

本發明係關於用於 LDS 塑料的 LDS 活性添加劑，係關於包含此類型的添加劑之聚合物組成物，及係關於具有金屬化的導體軌之物件，其中，該物件的聚合性基體或在基體上的聚合性塗層包含該類型的 LDS 添加劑。

The present invention relates to an LDS-active additive for LDS plastics, to a polymer composition comprising an additive of this type, and to an article having metallised conductor tracks in which a polymeric basic body of the article or a polymeric coating on a basic body comprises an LDS additive of the said type.

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 LDS (雷射直接成型) 塑料中之添加劑

Additive for LDS plastics

【技術領域】

[0001] 本發明係關於用於 LDS 塑料的 LDS 活性添加劑；特別係關於主要由二氧化鈦和摻雜銻的二氧化錫所組成之複合顏料在用於 LDS 製程之聚合物組成物中作為 LDS 添加劑之用途；係關於包含此類型的添加劑之聚合物組成物；及係關於具有金屬化的導體軌 (conductor track) 之物件，其中，該物件的聚合性基體或在基體 (basic body) 上的聚合性塗層包含該類型的 LDS 添加劑。

【先前技術】

[0002] 帶有電路的三維塑料組份，所謂的 MID (模塑互連裝置) 供應於市場上多年且對於促進與許多應用 (例如電信、汽車建構或醫藥科技) 相關的最新技術有關鍵性的貢獻。同樣地，它們對於這些應用之個別電子組件的微小化和複雜化也有顯著的貢獻。

[0003] 有許多製造三維 MID 的方法可得到包含塑料的基礎組件或具有含塑料之塗層的基礎組件，例如，藉 2

組份射出模製或熱壓印提供所須的電路結構。通常，此要求特別的產物 - 特定模具，其購入價格昂貴且使用的變通性低。

[0004] 反之，LPKF 公司研發的 LDS 製程（雷射直接成型製程）提供關鍵性的優點在於，可以藉雷射束而以個別納入的方式將電路結構直接接入塑料基底部分或在基底部分上之含塑料的塗層且可於之後金屬化。

[0005] 較簡單的製程，如，例如，1-組份射出模製製程，適用於製造塑料基底部分，且亦可以三維方式控制電路結構的接入（cutting-in）。

[0006] 為了能夠得到可藉雷射束加以金屬化的電路結構，所謂的 LDS 添加劑必須加至塑料基底部分或含塑料的塗層中。此添加劑必須與雷射輻射反應且同時準備之後的金屬化。LDS 添加劑通常包含金屬化合物，該金屬化合物在雷射處理區域在以雷射束處理的期間內被活化，其方式為釋出金屬核，此有利於後續沈積導電性金屬以在塑料之經活化的點形成電路。同時，這些金屬化合物以雷射活化地反應（通常吸收雷射）並確保塑料之經雷射處理的區域經消融和碳化，使得電路結構刻入塑料基底部分之中。在塑料之未經雷射活化的點，金屬化合物維持未改變。LDS 添加劑可以在成型之前加至塑料材料中作為整體以提供塑料基底部分，或者可以僅存在於電路結構將藉雷射束切入的表面以作為單獨的含塑料層、塗層、塗料層等中的構成物。

[0007] 以雷射束處理時，除了含有金屬核之未來的電路結構以外，亦在電路結構中形成微粗糙表面，其為導電性金屬（通常是銅）提供本身能夠在後續金屬化處理期間內以強黏著力固定至塑料的必要條件。

[0008] 此金屬化處理通常於之後在無電流銅浴中進行，其後可為進一步施用鎳和金層，此亦以無電流浴進行。但亦可施用其他金屬（如錫、銀和鈮），其任意地與，例如，金合併。以此方式預先成型的塑料組份於之後與個別電子組件相配合。

[0009] LDS 製程的目的含括在三維塑料基體或具有含塑料的塗層之基體上製造三維導電性電路結構。當然，於此目的，僅所製得之金屬化的電路結構可具有導電性，而不是塑料基體或塗層本身。因此，以前提出的 LDS 添加劑通常是本身不具導電性且不會賦予基底材料導電性的添加劑。

[0010] 初時，嚐試使用非導電性有機重金屬錯合物，特別是含鈮者（EP 0 917 597 B1）作為 LDS 添加劑。

[0011] EP 1 274 288 B1 中，添加不溶於施用介質中且為週期表第 d 或 f 族的金屬之無機金屬化合物及非金屬以作為塑料的 LDS 添加劑。較佳地使用銅化合物，特別是銅尖晶石。

[0012] 但是，有機 Pd 錯合物和銅尖晶石的缺點皆在於其本身為深的固有色並亦使得包含彼的塑料呈現深

色。此外，銅化合物特別會將環繞彼之塑料分子加以部分分解。但是，特別是對於欲用於電信的 MID，對於具淺固有色的塑料的需求日增，其原因在於使彼能夠以所有所欲色調著色而無須添加高重量比的有色顏料而對 LDS 添加劑的效能造成負面影響或降低。此外，塑料基底之分解為所不欲者。

[0013] 為了使得淺固有色的塑料適於 LDS 製程，EP 2 476 723 A1 因此提出網鋁矽酸鹽（tectoalumosilicate）（沸石）作為塑料的 LDS 添加劑。

[0014] WO 2012/126831 提出適用於 LDS 和相應 LDS 製程的塑料，其中，添加包含摻雜銻的二氧化錫且在 CIELab 色空間中的 L*值（輝度）至少 45 的 LDS 添加劑。以塑料材料整體計，以摻雜銻的二氧化錫塗覆的雲母較佳地以 2 至 25 重量%的量施用。此外，另添加白色顏料以使得塑料材料有更淺的顏色。

[0015] WO 2012/056416 亦提出組成物，其包含 0.5 至 25 重量%之經金屬氧化物塗覆的填料，其中後者較佳地為以摻雜銻的二氧化錫塗覆的雲母。該 LDS 塑料材料的 L*值為 40 至 85。亦可在此塑料材料中添加有色顏料。

[0016] 以摻雜銻的二氧化錫塗覆的雲母薄片通常在非常廣泛的應用中作為導電性顏料，其中，例如，塑料材料係被賦予抗靜電性。該組成物的顏料亦作為具有雷射雕刻之塑料的添加劑，此係因為以摻雜銻的二氧化錫塗覆的雲母會吸收一般的雷射輻射且儲存的熱穿透進入環繞顏料

的塑料基質而使其變黑。若超過臨界使用濃度，則使用以摻雜銻的二氧化錫塗覆的雲母作為適用於 LDS 之對應塑料材料中的 LDS 添加劑可因此亦促使在那裡形成導電途徑。但是，導電性塑料比較不適合用於 LDS 製程，這是因為彼明顯損及施用於塑料基底部分之電路結構的導電性且所得的 MID 不適用於對塑料基底部分之介電性質有嚴苛要求之特定高頻應用（HF 應用），如具有整合式天線的行動電話或用於 WLAN 系統的電子組件。

[0017] 為了得到適用於 LDS 製程的在聚合物材料具有夠好的介電值之塑料，及藉彼得到適用於 HF 的電子組件，例如，在 US 8,309,640 B2 中提出除了適當的 LDS 添加劑以外，另添加陶瓷填料，其於 900 MHz 測量時對熱塑性材料的介電常數是至少 25。但是，由於此處所用的 LDS 添加劑是之前已提及的一般銅化合物，所以，雖然此類型之 LDS 適用的塑料具有良好的介電值，但為深色至黑色。

[0018] 因此，對於適用於 LDS 製程並兼具淺固有色且在聚合物材料具有夠高的介電值因而使其可用於高頻應用之塑料仍有需求。尤其是，對於用於塑料之適當的 LDS 添加劑有需求。當自須符合 LDS 添加劑的所有其他需求，即藉雷射輻射活化的能力，藉雷射轟擊釋出金屬核及藉雷射束形成微粗糙表面作為後續金屬化的基礎。

【發明內容】

[0019] 因此，本發明之目的係提出用於 LDS 塑料的 LDS 添加劑，其藉由其淺固有色，能夠產製淺色的 LDS 塑料，該塑料可便利地使用少量之彩色的色料摻雜物著色，此賦予塑料介電性質或僅輕微的導電性，使得此塑料適用於高頻應用，可能的話，在使用最大可能頻寬的雷射參數的情況下，避免環繞塑料基質之分解，並另有助於在 LDS 製程中可得到的電路結構之良好金屬化。

[0020] 本發明的另一目的係提出聚合性組成物，其適用於 LDS 製程並具有前述性質。

[0021] 本發明的另一目的係提出物件，其具有藉 LDS 製程製造之電路結構並具有前述性質。

[0022] 藉由使用複合顏料達到本發明之目的，該複合顏料由以該複合顏料總重計為至少 80 重量%之二氧化鈦 (TiO_2) 和摻雜銻的二氧化錫 ($(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$) 所組成，其在聚合性組成物中作為 LDS 添加劑（雷射直接成型添加劑）。

[0023] 此外，亦藉包含至少一種有機聚合性塑料和 LDS 添加劑之聚合性組成物達到本發明之目的，其中該 LDS 添加劑係複合顏料，其由以該複合顏料總重計為至少 80 重量%之二氧化鈦 (TiO_2) 和摻雜銻的二氧化錫 ($(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$) 所組成。

[0024] 此外，藉由利用 LDS 製程製造之具有電路結構之物件達到本發明之目的，該物件由該物件之聚合性基體或具有含聚合物的塗層之該物件的基體以及位於基體表

面上的金屬導體軌所組成，其中該聚合性基體或基體之含聚合物的塗層係包含 LDS 添加劑，該添加劑由複合顏料所組成，該複合顏料由以該複合顏料總重計為至少 80 重量 % 之二氧化鈦 (TiO_2) 和摻雜銻的二氧化錫 ($(\text{Sb},\text{Sn})\text{O}_2$) 所組成。

[0025] 已經知道實質上由二氧化鈦 (TiO_2) 和摻雜銻的二氧化錫 ($(\text{Sb},\text{Sn})\text{O}_2$) 所組成之複合顏料，特別是由二氧化鈦核和存在於核上之摻雜銻的二氧化錫塗層所組成之複合顏料。這些顏料亦可任意地具有保護層和 / 或介於核和 $(\text{Sb},\text{Sn})\text{O}_2$ 塗層之間的夾層。此類型的顏料 (其中 TiO_2 核可具有各種幾何形狀) 長久以來被用來作為塗料和塑料中的抗靜電劑。它們本身具有導電性且亦賦予包含足夠濃度的彼之塗料或塑料導電性。欲提高此導電性，特別地，近年來發展出 TiO_2 核為針狀的顏料。

[0026] 但是，令人驚訝地，現發現由以該複合顏料總重計為至少 80 重量 % 之 TiO_2 和摻雜銻的二氧化錫所組成之複合顏料極適合作為聚合性組成物之 LDS 添加劑。

[0027] 因此，本發明係關於該複合顏料在用於 LDS 製程之聚合性組成物中作為 LDS 添加劑之用途。

【圖式簡單說明】

[0028] 圖 1 出示根據實例 1 之根據本發明之 LDS 添加劑的 SEM 照片。

【實施方式】

[0029] 根據本發明使用的複合顏料具有至少一個核和位於核上的塗層。該塗層可由一或多個個別層所構成。

[0030] 最簡單的情況中，塗層由單一、功能層所組成。此外，該塗層亦可具有一或多個夾層介於核和功能層之間和 / 或亦可具有一或多個保護層位於該功能層表面上。

[0031] 若單一複合顏料粒子完全由單一核和位於核上的塗層所組成，則根據本發明使用之複合顏料完全由初級粒子（primary particle）所構成並因此而為單分散（monodisperse）。但是，更常並因此而為較佳的具體實施例中，所使用的該複合顏料是二或更多個初級粒子的黏聚物（agglomerate），此處，各個初級粒子具有核和位於該核上的塗層。

[0032] 根據本發明，其初級粒子為具有核 / 功能層之序列的層結構、核 / 夾層 / 功能層的層結構、核 / 功能層 / 保護層的層結構或核 / 夾層 / 功能層 / 保護層的層結構之複合顏料皆可使用。根據本發明，該核或該功能層由 TiO_2 或摻雜銻的二氧化錫所組成。

[0033] 由於在一且相同複合顏料或初級粒子中的核和功能層自然地非由相同材料所組成，所以根據本發明使用的複合顏料可具有以下組成：

TiO_2 核 / $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 層，

TiO_2 核 / 夾層 / $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 層，

TiO_2 核 / $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 層 / 保護層，
 TiO_2 核 / 夾層 / $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 層 / 保護層，
 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 核 / TiO_2 層，
 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 核 / 夾層 / TiO_2 層，
 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 核 / TiO_2 層 / 保護層，
 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 核 / 夾層 / TiO_2 層 / 保護層。

[0034] 以該複合顏料總重計，此處的核和功能層之總和（即， TiO_2 和摻雜銻的二氧化錫之總和）的重量比例係在各情況中為至少 80 重量%，較佳地為至少 90 重量%，且特別是 95-100 重量%。此意謂，在本發明之特別佳的具體實施例中，所用複合顏料完全由 TiO_2 和 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 所組成，或任意地僅非常少量的其他構份存在。

[0035] 摻雜銻的二氧化錫係，無論其在初級粒子塗層中作為核或作為功能層，銻相對於錫的重量百分比介於 2 和 35 重量%之間，較佳地由 8 至 30 重量%且特別由 10 至 20 重量%的材料（此以銻和錫的總重計）。

[0036] 若有夾層和 / 或保護層存在，則在夾層的情況中，這些主要由無機材料所組成。極適合的夾層是金屬氧化物，特別是 SiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 CaO 、 ZrO_2 、 Sb_2O_3 、或其混合物。

[0037] 反之，保護層，其可存在於所用的複合顏料表面上，則可具無機或有機本質。若複合顏料於施用介質（即，此處為有機聚合性塑料）之使用經簡化或甚至可能完全藉相關的表面塗覆施用，則通常施用彼。但是，亦可

施用彼以採用任何所欲的顏色。在無機保護層的情況中，較佳地為 ZrO_2 、 Ce_2O_3 、 Cr_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、摻雜銻的 SnO_2 、 Sb_2O_3 、或對應的氧化物水合物、及其中的二或更多者之混合物。

[0038] 有機保護層通常由適當的有機矽烷、有機鈦酸鹽或有機鋇酸鹽所組成。適當的物質為本領域具有通常知識者已知之作為用於效果顏料之表面塗覆和後塗覆之試劑者。

[0039] 以複合顏料總重計，此處的夾層和 / 或保護層的總重量比例為至多 20 重量%，較佳地為至多 10 重量%，且特別佳地為 0-5 重量%。

[0040] 本發明的較佳具體實施例中，作為 LDS 添加劑的複合顏料完全由一或多初級粒子所組成，該初級粒子在各情況中由核和位於核上的功能性塗層所構成，（即，由 TiO_2 核和 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 塗層或由 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 核和 TiO_2 塗層所構成）；但在最佳的具體實施例中，該複合顏料由初級粒子所組成，該初級粒子在各情況中由 TiO_2 核和 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 塗層所組成。任意地，以該複合顏料總重計，僅高至 5 重量%的外來構份存在，其可存在於夾層和 / 或保護層中。

[0041] 根據本發明使用之複合顏料中的核本身可具有任何可能的形狀。但是，尤其是關於根據本發明使用之作為 LDS 添加劑的複合顏料賦予聚合性塑料的導電性，複合顏料中的核具有等向形狀被證實是有利的。這些是指

從假想的中心點觀之理想上在核的所有方向上差不多都相同的形狀（即，沒有優勢方向（preferential direction）。這些包括球狀和立方體核，及具有不規則、緊密粒形的核，但亦可為具有 n 面的正多面體（regular polyhedra）或半正多面體（semi-regular polyhedra）（柏拉圖多面體（Platonic bodies）和阿基米德多面體（Archimedean bodies））之形狀，其中 n 在 4 至 92 的範圍內。無須贅言，此處所謂球狀、立方體狀或正多面體亦用於就幾何觀點為非理想球狀、理想立方體或理想正多面體的核形狀。由於複合顏料的核係以工業製程製造，所以技術上導致之與理想幾何形狀的偏差（例如，如在多面體的情況中，磨圓的邊緣或尺寸和形狀略有不同的表面）亦含括於此。

[0042] 根據本發明使用之複合顏料中的核所具有的粒子尺寸在 0.001 至 10 微米的範圍內，較佳地由 0.001 至 5 微米且特別由 0.01 至 3 微米。其由 TiO_2 或由 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 所組成，其能以所示之尺寸等級購自市面。因此，例如， TiO_2 粒子可為商品名 KRONOS（KRONOS Worldwide, Inc.）、HOMBITEC（Sachtleben）或 Tipaque（Ishihara Corp.）的市售品。摻雜銻的二氧化錫粒子可為，例如，名稱為 Zelec（Milliken Chemical）或 SN（Ishihara Corp.）的市售品。

[0043] 在具有上述尺寸和材料組成之核的表面上，根據本發明使用的複合顏料的初級粒子可呈層厚度在 1 至 500 奈米的範圍內，較佳地在 1 至 200 奈米的範圍內之塗

層。

[0044] 該塗層包含，如前述者，至少一個功能層，該功能層取決於核的材料組成，係由 TiO_2 或 $(\text{Sb},\text{Sn})\text{O}_2$ 所組成。夾層或保護層（若存在的話）係亦被視為塗層。前述關於塗層之層厚度的尺寸等級可用於完全由前述功能層所組成之塗層及除了功能層之外亦具有一或多個夾層和 / 或保護層的塗層二者。特別佳地，完全由 $(\text{Sb},\text{Sn})\text{O}_2$ 功能層所組成之塗層的層厚度之範圍由 1 至 100 奈米。

[0045] 以初級粒子總重計，塗層的比例是 20 至 70 重量%，且以複合顏料總重計，亦為 20 至 70 重量%。這些數據係關於完全由前述功能層所組成的塗層及除了功能層之外亦具有一或多個夾層和 / 或保護層的塗層二者。

[0046] 若核由 TiO_2 所組成，則包含至少一個 $(\text{Sb},\text{Sn})\text{O}_2$ 的功能層或由至少一個 $(\text{Sb},\text{Sn})\text{O}_2$ 的功能層所組成之塗層的比例特別佳地是在 35 至 55 重量%的範圍內，特別是在 40 至 50 重量%的範圍內（以初級粒子總重或複合顏料總重計）。

[0047] 若核由 $(\text{Sb},\text{Sn})\text{O}_2$ 所組成，則包含至少一個 TiO_2 的功能層或由至少一個 TiO_2 的功能層所組成之塗層的比例特別佳地是在 45 至 65 重量%的範圍內，特別是在 50 至 60 重量%的範圍內（此初級粒子總重或複合顏料總重計）。

[0048] 根據本發明使用的複合顏料的粒子尺寸範圍由 0.1 至 20 微米，較佳地由 0.1 至 10 微米且特別由 0.1

至 5 微米。特別佳地，使用粒子尺寸範圍由 0.1 至 1 微米且 D_{90} 值範圍由 0.70 至 0.90 微米的複合顏料。

[0049] 以上所示的所有粒子尺寸可藉使用用於粒子尺寸測定的慣用方法測定。特別佳之用於粒子尺寸測定的方法係雷射繞射方法，其可以有利地測定個別粒子的公稱粒子尺寸和其粒子尺寸分佈百分比。本發明中進行之所有的粒子尺寸測定係藉雷射繞射方法，使用 Malvern 2000 儀器 (Malvern Instruments Ltd., UK) 在 ISO/DIS 13320 的標準條件下測定。

[0050] 自 SEM 和 / 或 TEM 影像以數字表示地定出各塗層的層厚度。

[0051] 根據本發明使用的複合顏料係藉原本已知的製程製造。其中，作為核的起始粒子被提供為包含至少一功能層（前示組成之一）的塗層，但較佳地完全由此功能層所組成。由於各情況中的起始物為無機物，所以具有功能層的核之塗覆較佳地在含水懸浮液中藉個別金屬氧化物或金屬氧化物水合物之沉澱及後續轉化成金屬化合物的方式進行。欲得到的金屬氧化物的先質材料，通常是金屬鹽，以溶解形式加至個別核材料的含水懸浮液中並使其於經適當設定的 pH，沉澱在核上，通常以金屬氧化物水合物的形式沉澱。藉由於提高的溫度之處理，金屬氧化物水合物之後轉化成對應的氧化物。具有任意施用夾層和 / 或保護層的核之塗覆可以與無機層的情況中之相同的方式進行。亦可藉先前技術中慣用的方法進行有機後塗覆，特別

地，藉由令複合粒子表面與對應的有機材料在適當的介質中直接接觸。

[0052] 根據本發明使用的複合顏料藉以下方式製造，參照以具有摻雜銻的二氧化錫的功能塗層之 TiO_2 核之實例：

[0053] 為所欲之尺寸等級之實質上為球狀的 TiO_2 粒子與去礦質水混合得到懸浮液，其於攪拌下，加熱至 70 至 90°C 的溫度範圍。使用酸（例如，鹽酸），將此懸浮液的 pH 調整至 1.5 至 2.5 的範圍內之值。所欲組成之在鹽酸溶液中之氯化銻銿溶液加至懸浮液中，同時以鹼（例如，氫氧化鈉溶液）使得 pH 維持恆定。添加完全之後，pH 值提高至 >2.5 至 7.0 之值，並持續攪拌。產物經濾出，清洗，乾燥和在 500°C 至 900°C 的溫度範圍內煅燒 0.5 至 2 小時。之後任意地過篩此產物。得到包含具有 $(\text{Sb},\text{Sn})\text{O}_2$ 塗層的 TiO_2 核之複合顏料。

[0054] $(\text{Sb},\text{Sn})\text{O}_2$ 核粒子以 TiO_2 塗覆，可以類似的製程在含水懸浮液中於範圍由 1.5 至 2.5 的 pH 下，使用適當的鈦鹽（例如使用 TiCl_4 ）進行。

[0055] 所述複合顏料以 0.1 至 30 重量%，較佳地 0.5 至 15 重量%，特別是 1 至 10 重量%的量（各者係以聚合性組成物總重計）存在於個別的聚合性組成物中作為 LDS 添加劑。其亦可以與先前技術已知的其他 LDS 添加劑一起用於適用於 LDS 的聚合性組成物中。後者的情況中，根據本發明之 LDS 添加劑的比例係因為其他 LDS 添加劑

的比例而降低。以適用於 LDS 之聚合性組成物總重計，LDS 添加劑的總量通常如上所示地不超過 30 重量%。

[0056] 該聚合性組成物較佳地為熱塑性聚合性組成物，其主要部分（通常>50 重量%）由熱塑性塑料所構成。

[0057] 適當的熱塑性塑料為非晶狀和半晶狀熱塑性塑料，其材料選擇性多樣化，如多種聚醯胺（PA）、聚碳酸酯（PC）、聚酞醯胺（PPA）、聚伸苯醚（PPO）、聚對酞酸丁二酯（PBT）、環烯烴聚合物（COP）、液晶聚合物（LCP）或彼等的共聚物或摻合物，例如，丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯 / 聚碳酸酯摻合物（PC/ABS）或 PBT/PET。自習知的聚合物製造商可取得品質適用於 LDS 者。

[0058] 此外，包含根據本發明使用的複合顏料作為 LDS 添加劑之聚合性組成物可以任意地另包含填料和 / 或色料及安定劑、輔助劑和 / 或防銹劑。

[0059] 適當的填料是，例如，各種矽酸鹽、 SiO_2 、滑石、高嶺土、雲母、矽灰石、玻璃纖維、玻璃珠、碳纖維之類。

[0060] 適當的色料是有機染料和無機或有機著色顏料二者。由於含有根據本發明之 LDS 添加劑的 LDS 塑料組成物非常淺色且因此易著色，實質上，可以使用適用於塑料的所有可溶性染料或非可溶性著色顏料。此處可提及的例子僅為特別常用的白色顏料 TiO_2 、 ZnO 、 BaSO_4 和

CaCO_3 。此處，所添加之填料和 / 或色料的量和類型，僅因適用於 LDS 之個別組成物的個別特定材料（特別是所用的塑料）本質而有限制。

[0061] 令人驚訝地，已發現根據本發明使用的複合顏料，其由以該複合顏料總重計為至少 80 重量%的 TiO_2 和 $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ 所組成，非常適合作為 LDS 添加劑且，即使在其以 0.1 至 30 重量%的慣用濃度加入之用於 LDS 製程的聚合性組成物中，也不會在待製造之物件的聚合性基體中或基體上之含聚合物的塗層中形成導電路徑，雖然該複合顏料具有某些導電性亦然。此外，它們具有淺、白 - 灰至藍灰之固有色，此不會在其所加入之塑料上提供干擾的深固有色。僅含有以塑料計為 2 重量%之濃度的根據本發明之添加劑的塑料，在 CIELab*系統中測定的 L^* 值（輝度值）大於 65（使用 Minolta CR-300 測定）。因此，必要時，可使用所有彩色色料，將包含根據本發明的 LDS 添加劑之 LDS 適用的塑料加以著色，且不會有大量色料降低或損及 LDS 添加劑之效能的情況發生。但是，同時，根據本發明使用的 LDS 添加劑具有高雷射活性且，當在 LDS 製程中接受雷射時，在藉雷射束消融和碳化的導電結構中得到所欲的微粗糙表面，使得後續的金屬化具有良好的品質。在最佳條件下，儘可能達成了極佳的金屬化，特別令人驚訝地，以大頻寬（bandwidth）的各種雷射設定，達成極佳的金屬化。因此，用於 LDS 製程，各情況中可選擇最適合實際存在的環境之雷射作用的條件，

且不會降低後續金屬化之所預期的品質。若所用的 LDS 添加劑係本發明之特別佳的具體實施例，即，具有 TiO_2 核和位於該核表面上之由摻雜銻的二氧化錫組成或至少主要包含彼之塗層的複合顏料，則在含塑料的聚合性組成物中使用作為 LDS 添加劑時，不會發生環繞複合顏料的有機聚合物分子之分解。

[0062] 但是，特別令人驚訝地，如前所述，包含根據本發明使用的 LDS 添加劑且無其他導電性構份之適合 LDS 的組成物，滿足可使用於高頻範圍（HF 範圍，1-20 GHz）的條件。欲達到此目的，塑料組成物必須具有相對低的相對電容率 ϵ_r （介質的電容率相較於真空者的比）和低介電損耗因子 $\tan\delta$ （測量在電場中介質造成的能量損耗）。此二參數皆與頻率和溫度二者相關並因而應在欲藉 LDS 製程製造之電子組件通常能運作的使用條件下測定。對於高頻應用，適當的測定條件因此為室溫和至少 1 GHz 的頻率。若這些聚合性組成物適合 HF 應用，則在等於和高於 1 GHz 的頻率測定時，含有 LDS 添加劑之適用於 LDS 的組成物的介電損耗因子應不高於 0.01。包含前述量之根據本發明使用的 LDS 添加劑且沒有其他導電性構份的聚合性組成物，特別是熱塑性組成物，滿足所述條件。

[0063] 本發明亦關於包含至少一種有機聚合性塑料和 LDS 添加劑之聚合性組成物，其中該 LDS 添加劑係複合顏料，該複合顏料由以該複合顏料總重計為至少 80 重量 % 之二氧化鈦（ TiO_2 ）和摻雜銻的二氧化錫

($(\text{Sb},\text{Sn})\text{O}_2$) 所組成。此處的聚合性組成物包含以該聚合性組成物總重計為 0.1 至 30 重量%之比例的 LDS 添加劑。

[0064] 關於 LDS 添加劑、所用聚合物材料和存在的任何輔助劑及添加劑（如填料、色料等）之材料組成的細節已述於前文中。請參考前述者。

[0065] 試圖將根據本發明之聚合性組成物用於用以製造在三維塑料基體或帶有含塑料的塗層的三維基體上之金屬化的電路結構之 LDS 製程（雷射直接成型製）。其（未使用色料時）具有淺固有色而可於必要時使用慣用染料和 / 或著色顏料加以著色，其極適用於高頻應用且，藉由添加根據本發明之 LDS 添加劑之添加，能有效使藉雷射束製得的導電結構具有良好的金屬化性（metallisability），其中可在廣的光譜中選擇雷射參數。

[0066] 本發明亦關於具有藉 LDS 製程製造的電路結構之物件，其中該物件由聚合性基體或具有含聚合物的塗層之物件的基體以及位於基體表面上之金屬導體軌所組成，其中聚合性基體或基體之含聚合物的塗層係包含 LDS 添加劑（其由複合顏料所組成，該複合顏料由以該複合顏料總重計為至少 80 重量%之二氧化鈦（ TiO_2 ）和摻雜銻的二氧化錫（ $(\text{Sb},\text{Sn})\text{O}_2$ ）所組成）。此物件，特別是包含有機塑料的物件，係用於，例如，電信、醫藥技術或用於汽車建構，其中其用於作為，例如，行動電話、助聽器、牙科儀器、自動電子設備等的電子組件。

[0067] 以下將參照實例解釋本發明，但本發明不限於此。

[0068]

實例 1：

[0069]

複合顏料之製造：

[0070] 100 克具有 100-300 奈米範圍內的平均粒子尺寸（藉雷射繞射法，使用得自 Malvern Ltd., UK. 的測定儀器，Malvern 2000，在標準條件下測定）之實質上球狀的 TiO_2 粒子（Kronos 2900，KRONOS Inc. 產品）在 2 升去礦質水中加熱至 75°C 並攪拌。使用 10% 鹽酸，將此懸浮液的 pH 值調整至 2.0。之後，氯化錫銻在鹽酸中之溶液（由 264.5 克 50% SnCl_4 溶液、60.4 克 35% SbCl_3 溶液和 440 克 10% 鹽酸溶液所組成）緩慢加入，此處，藉由同時緩慢地添加 32% 氫氧化鈉溶液，使得懸浮液的 pH 值維持恆定。添加完全之後，混合物再攪拌 15 分鐘。之後，藉由添加 32% 氫氧化鈉溶液，將 pH 值調整至 3.0，且此混合物再攪拌 30 分鐘。

產物經濾出，清洗，乾燥，於 $500\text{-}900^\circ\text{C}$ 煅燒 30 分鐘，並篩經 50 微米篩網。

得到包括 TiO_2 和 $(\text{Sb},\text{Sn})\text{O}_2$ 的複合顏料，其粒子尺寸在 0.1 至 1.7 微米的範圍內， D_{50} 值為 0.18 微米，且 D_{90} 值為 0.74 微米。此複合顏料具有淺綠 - 灰主色調。塗料中的 Sn:Sb 比是 85:15。

[0071]

使用例 1：

[0072]

在 CIELab*系統中，測定對應於 L*之輝度值，使用得自 Minolta Co., Ltd.的 Minolta CR-300 測定儀器測定：

[0073] 5 重量 %LDS 添加劑藉共旋轉雙螺桿壓出機（co-rotating twin-screw extruder）摻入 PC/ABS（Xantar C CM 406，Mitsubishi Engineering Plastics）中。此壓出物經長條粒化及之後於 100℃ 乾燥。之後，在射出模製機中射出模製出尺寸為 60 x 90 x 1.5 毫米的測試板。

[0074] 使用 Minolta CR-300 測定儀器，在標準條件下，在 CIELab 系統中測定輝度值 L*。各者列出 5 個不同測定的平均值。

[0075] 測得以下值：

表 1：

LDS 添加劑	粒子尺寸	粒子形狀	L*值	實例
(Sb,Sn)O ₂	3-14 微米	粒狀	32	比較例 1
(Sb,Sn)O ₂	0.05-9 微米	粒狀	34	比較例 2
雲母 / (Sb,Sn)O ₂	Minatec 51 8-52 微米	薄片	58	比較例 3
雲母 / (Sb,Sn)O ₂	Iriotec 8825 2-13 微米	薄片	64	比較例 4
根據實例 1 之顏料	0.1-1.7 微米	具球狀初級粒子 之黏聚物	69	本發明實例 1
根據實例 1 之顏料 (2.5 重量%)	0.1-1.7 微米	具球狀初級粒子 之黏聚物	70	本發明實例 2

（Minatec®51 和 Iriotec®8825 是 Merck KGaA 的產品；表 1 中之關於比較例的粒子尺寸各者經捨入（rounded），在根據本發明之實例 2 中，僅使用 2.5 重量%添加劑）

[0076] 由表 1 可看出，根據本發明使用的複合顏料在聚合性塑料基質中之輝度值明顯高於由摻雜銻的二氧化錫所組成的粒子。於 LDS 添加劑的濃度為一半或相同時，與經摻雜銻的二氧化錫塗覆的雲母比較，根據本發明之實例的輝度值略優於比較例。

[0077]

使用例 2：

[0078]

金屬化性質之檢測：

[0079] 類似於使用例 1，各情況中，5 重量%LDS 添加劑（Cu 尖晶石，根據比較例 4 之材料和根據本發明實例 1 之材料）藉壓出機摻入 PC/ABS 中，在射出模製機中，自所得化合物製得測試板。此測試板經 1064 奈米纖維雷射（在格柵（grid）中的測試電場（test field）中在 3-16 瓦和 60-100 kHz 的範圍內使用不同的雷射強度和頻率，使得在經處理的區域被碳化的同時，材料被輕微消融）處理。之後，在市售反應性銅浴（MID Copper 100 B1，MacDermid）中，以銅進行金屬化處理。對照基板上的銅層結構，評估金屬化性質。得到鍍敷指數（plating index）（根據 MacDermid），其由測試材料的增層銅層（built-up copper layer）和對照材料的累積銅層的商數得到。所用對照材料係具有 5 重量%之比例的銅尖晶石的 PBT 測試板。

雷射設定	鍍敷指數 Cu尖晶石	比較例4	實例1
3W/60 kHz	0.41	0.00	0.00
4W/60 kHz	0.56	0.00	0.00
5W/60 kHz	0.65	0.00	0.00
6W/60 kHz	0.71	0.00	0.00
7W/60 kHz	0.76	0.00	0.58
8W/ 60 kHz	0.69	0.15	0.74
4W/80 kHz	0.65	0.00	0.00
6W/80 kHz	0.83	0.00	0.00
8W/80 kHz	0.76	0.00	0.74
10W/80 kHz	0.73	0.00	0.80
12W/80 kHz	0.70	0.16	0.72
14W/80 kHz	0.63	0.54	0.65
6W/100 kHz	0.88	0.00	0.00
8W/100 kHz	0.79	0.00	0.71
10W/100 kHz	0.70	0.00	0.81
12W/100 kHz	0.68	0.00	0.77
14W/100 kHz	0.72	0.34	0.68
16W/100 kHz	0.67	0.75	0.62

[0080] 在雷射參數範圍內之金屬化及在鍍敷指數的公稱值（nominal value）方面，實驗顯示根據本發明使用的 LDS 添加劑展現的值明顯優於根據比較例 4 之經摻雜銻的二氧化錫塗覆之雲母薄片，前者的峰值與 Cu 尖晶石相仿，並展現極佳的金屬化值，特別是在相對高的雷射功率時。

[0081]
使用例 3：

[0082]
用於 HF 適用性之材料測定：

[0083] 測定對象如同來自使用例 2 之測試板，但不同之處在於，在測試之前，未經雷射處理和金屬化處理。

在各種頻率範圍及使用各種方法測定材料的電容率（permittivity）。此測定於室溫進行。為了在 1 MHz 至 1 GHz 的頻率範圍內之測定，使用 Agilent E4991A 阻抗分析儀以及 Agilent 16453 試驗架。使用 E4991A 的“Material Measurement Firmware”進行評估。

對於在 2.69 GHz 和 3.9GHz 之測定，使用高品質共振器（共振腔共振器，TE111 型），使用 Rhode & Schwarz ZVA 網絡分析儀測定空的共振器和含有介電樣品的共振器之共振性。此評估係根據 S. Zinal and G. Boeck, “Complex Permittivity Measurements using TE11p Modes in Circular Cylindrical Cavities,” *IEEE Trans, Microwave Theory Tech.*, Vol. 53, pp. 1870-1874, June 2005 中的計算程序進行。

[0084] 於 1 GHz 頻率得到以下測定值：

	ϵ'_r	$\tan \delta$
實例1：	3.04	0.00373
Cu尖晶石	2.91	0.00411
比較例4：	2.98	0.00488

[0085] 於 2.69 GHz 頻率得到以下測定值：

	ϵ'_r	$\tan \delta$
實例1：	2.861	0.0048
Cu尖晶石	2.759	0.00496
比較例4：	4.029	0.0216

[0086] 於 3.9 GHz 頻率得到以下測定值：

	ϵ'_r	$\tan \delta$
實例1：	2.892	0.005
Cu尖晶石	2.736	0.0047
比較例4：	4.072	0.0253

[0087] 如測定所示，通常使用作為 LDS 添加劑的銅尖晶石及根據本發明使用的根據實例 1 之 LDS 添加劑在高頻範圍內的適用性相仿，而經摻雜銻的二氧化錫塗覆的雲母薄片（比較例 4）的相對電容率過高且於 >1 GHz 的頻率之介電損耗因子明顯過高。

I632205

發明摘要

※申請案號：103116099

※申請日：103 年 05 月 06 日

※IPC 分類：

C09C 1/36 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於 LDS (雷射直接成型) 塑料中之添加劑

Additive for LDS plastics

【中文】

本發明係關於用於 LDS 塑料的 LDS 活性添加劑，係關於包含此類型的添加劑之聚合物組成物，及係關於具有金屬化的導體軌之物件，其中，該物件的聚合性基體或在基體上的聚合性塗層包含該類型的 LDS 添加劑。

【英文】

The present invention relates to an LDS-active additive for LDS plastics, to a polymer composition comprising an additive of this type, and to an article having metallised conductor tracks in which a polymeric basic body of the article or a polymeric coating on a basic body comprises an LDS additive of the said type.

【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. 一種複合顏料在聚合性組成物中作為 LDS 添加劑（雷射直接成型添加劑）之用途，該複合顏料由以該複合顏料總重計為 95-100 重量%之二氧化鈦（ TiO_2 ）和摻雜銻的二氧化錫（ $(\text{Sb},\text{Sn})\text{O}_2$ ）所組成。
2. 如申請專利範圍第 1 項之用途，其中該複合顏料具有至少一個核及位於該核上的塗層。
3. 如申請專利範圍第 1 項之用途，其中該核具有等向形狀（isotropic shape）。
4. 如申請專利範圍第 1 項之用途，其中該核是球狀，立方體，為具有 n 面的正多面體（regular polyhedron）或半正多面體（semi-regular polyhedron）之形式，其中 n 在 4 至 92 的範圍內，或為粒狀。
5. 如申請專利範圍第 1 項之用途，其中該核由 TiO_2 所組成並具有包含 $(\text{Sb},\text{Sn})\text{O}_2$ 的塗層。
6. 如申請專利範圍第 1 項之用途，其中該核由 $(\text{Sb},\text{Sn})\text{O}_2$ 所組成並具有包含 TiO_2 的塗層。
7. 如申請專利範圍第 1 項之用途，其中以該複合顏料總重計，該塗層的比例為 20 至 70 重量%。
8. 如申請專利範圍第 1 項之用途，其中該核具有在 0.001 至 10 微米範圍內的粒子尺寸。
9. 如申請專利範圍第 1 項之用途，其中該塗層具有在 1 至 500 奈米範圍內的層厚度。
10. 如申請專利範圍第 1 項之用途，其中該複合顏料

各由一或二或更多初級粒子（primary particle）所組成，其中各主要粒子具有核及位於核上的塗層。

11. 如申請專利範圍第 1 項之用途，其中該複合顏料各具有在 0.1 至 20 微米範圍內的粒子尺寸。

12. 如申請專利範圍第 1 項之用途，其中以聚合性組成物總重計，該複合顏料以 0.1 至 30 重量%範圍的比例存在於聚合性組成物中。

13. 如申請專利範圍第 1 項之用途，其中該聚合性組成物，除了 LDS 添加劑以外，包含至少一種有機聚合性塑料和任意的填料及 / 或色料。

14. 一種聚合性組成物，其包含至少一種有機聚合性塑料和 LDS 添加劑，其中該 LDS 添加劑係複合顏料，其由以該複合顏料總重計為 95-100 重量%之二氧化鈦（ TiO_2 ）和摻雜銻的二氧化錫（ $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ ）所組成。

15. 如申請專利範圍第 14 項之聚合性組成物，其中以該聚合性組成物總重計，該 LDS 添加劑以 0.1 至 30 重量%的比例存在於聚合性組成物中。

16. 一種物件，其具有藉 LDS 製程製造之電路結構，其由塑料基體或具有含塑料的塗層之基體以及位於基體表面上的金屬導體軌所組成，其中該塑料基體或基體之含塑料的塗層包含 LDS 添加劑，該添加劑由複合顏料所組成，該複合顏料由以該複合顏料總重計為 95-100 重量%之二氧化鈦（ TiO_2 ）和摻雜銻的二氧化錫（ $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_2$ ）所組成。