

聚合物材料表面化学镀铜的前处理研究进展

郑安妮^{a,b} 金磊^{a,b} 杨家强^{a,b} 李威青^{a,b} 王赵云^{a,b}
杨防祖^{*,a,b} 詹东平^{*,a,b} 田中群^{a,b}

(^a 厦门大学 化学化工学院 厦门 361005)

(^b 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 聚合物材料表面金属化在通讯、电子、航空航天领域具有重要应用。化学镀铜是聚合物材料表面金属化的主要技术之一。聚合物材料表面的前处理直接影响化学镀铜层的结合力及镀层平整度。本综述详细介绍非导电聚合物材料的种类、组成以及性能,并概述其表面化学镀铜前处理的研究进展。

关键词 非导电聚合物;表面;化学镀铜;前处理;结合力

Advances in Pretreatments for Electroless Copper Plating on Polymer Materials

Zheng, Anni^{a,b} Jin, Lei^{a,b} Yang, Jiaqiang^{a,b} Li, Weiqing^{a,b} Wang, Zhaoyun^{a,b}
Yang, Fangzu^{*,a,b} Zhan, Dongping^{*,a,b} Tian, Zhongqun^{a,b}

(^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(^b State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Metallized polymer materials have been widely applied in the fields of communications, electronics and aerospace. Electroless copper plating is one of the important techniques for surface metallization of polymer materials. The pretreatments of polymer surface can directly affect the adhesion and levelness of the electroless copper coating. In this paper, we introduce in detail the kinds, compositions and properties of non-conductive polymer materials, and review the research progresses of the pretreatments for electroless copper plating on the non-conductive polymer materials' surfaces.

Keywords non-conductive polymer material; surface; electroless copper plating; pretreatment; adhesion

1 引言

化学镀是非导电材料表面金属化重要的表面处理技术之一。相较于化学气相沉积、物理气相沉积、热喷涂等^[1-3]技术,化学镀无需电源,设备简单、成本低,具有选择性活性位置涂覆、复杂形状镀件沉积厚度均匀镀层等特点。

金属铜,具有优良的导电性(电阻率为 $1.75 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$)、导热性(热导率为 $401 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)、抗电迁移性以及延展性等。因此,化学镀铜是陶瓷、纤维、硅片、玻璃和聚合物塑料表面金属化常用工艺之一。在电子电镀领域,化学镀铜常用于印制电路板(如刚性基材环氧树脂、柔性基材聚酰亚胺)孔金属化、电子封装、半导体金属互联和芯片硅通孔互连、超大规模集成电路制作、非导电及 5G 通讯材料表面金属化等领域^[4-13]。

有机聚合物相比于铜金属,为异质材料。聚合物和铜层间不存在合金化层,所以化学镀铜层与聚合物表面间的结合力通常较差,如何提升结合力成为金属化的关

键核心问题之一。聚合物表面化学镀铜金属化工艺涉及复杂的前处理、化学镀铜和后处理等工艺流程。前处理主要包括除油、粗化和活化步骤。除油步骤大多采用碱性除油技术,利用碱物质除去基材表面的皂化油,通过乳化剂除去表面的矿物油。粗化步骤通常采用氧化剂氧化;聚合物基材经粗化后,表面产生羧基等亲水基团,有利于吸附金属离子或用于基材的表面改性处理,同时可在基材表面形成粗糙面增加镀层与基材之间结合力^[14]。活化步骤主要采用化学吸附技术,使基材表面产生活性位点,催化后续的化学镀铜反应发生。对于化学活性较高的聚合物,化学氧化如铬酸浸蚀为主要粗化工艺;对于化学惰性较高的聚合物,表面接枝、气相沉积、活性材料掺杂结合激光诱导、导电颗粒掺杂、表面沉积导电聚合物等则成为主要粗化工艺^[15-20]。化学镀铜主要有甲醛^[21-23]、乙醛酸^[24-26]、次磷酸钠^[27-29]等工艺。其中,甲醛化学镀铜是工业生产中最广泛应用的工艺。

本综述主要介绍非导电聚合物材料的种类、组成和

* E-mail: fzyang@xmu.edu.cn; dpzhan@xmu.edu.cn

Received January 14, 2022; published March 25, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22132003, 21972118, 21827802).

项目受国家自然科学基金(Nos. 22132003, 21972118, 21827802)资助。

性能, 综述各材料表面化学镀铜前处理技术研究进展。

2 粗化和活化方法简介

粗化包括化学法和物理法。化学法包括传统的铬酸粗化、强氧化性体系粗化(如 $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$ 等)、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-MnO}_2$ 胶体粗化、强酸或强碱粗化($\text{HF/H}_2\text{SO}_4$ 、 NaOH)、光催化、接枝改性、使用分散剂等; 物理法包括抛光、离子轨道刻蚀、激光改性、电晕放电、等离子体改性等。相较于化学粗化法, 物理粗化法耗能高、生产成本较高。在化学粗化法中, 铬酸粗化能力强, 但六价铬离子对人体和环境有害; 其它化学粗化法的效果弱于铬酸粗化。因此, 寻找一种经济、高效且环保的粗化方法尤为重要。

活化可由以下七种方法完成: (1)直接采用还原剂还原金属离子。将粗化后的聚合物依次浸入金属盐溶液(Ag^+ 、 Pd^{2+})和还原剂溶液(如 Sn^{2+} 、葡萄糖)中, 使聚合物表面附着具有催化活性的金属纳米颗粒。(2)直接涂覆功能化的金属纳米颗粒, 如聚丙烯酸(PAA)/油酸(OA)/(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(APTS)修饰的铜纳米颗粒(Cu NPs)、钯/聚乙烯吡咯烷酮(Pd/PVP)、钯/醋酸乙烯酯(Pd/VAC)等, 再通过喷墨印刷或直写方式将金属纳米颗粒直接打印在基材表面; 或者将粗化后的基材直接浸入胶体或金属纳米颗粒溶液中。(3)采用重氮盐诱导共价接枝方式对基材表面改性如聚丙烯酸(PAA)共价接枝改性, 随后吸附金属离子或金属纳米颗粒。(4)采用化学气相沉积、直接反应、微触印刷等方式将硅烷偶联剂连接到基材表面, 随后捕捉金属离子或金属纳米颗粒。(5)采用阳离子表面活性剂对基材进行功能化处理, 通过静电相互作用吸附带电的金属络合离子或金属胶体。(6)采用壳聚糖等含配体功能的聚合物膜对基材表面进行改性。(7)采用超临界二氧化碳注入技术、激光直接构造(LDS)、紫外光诱导、光氧化、喷墨印刷/直写等方式直接在基材表面沉积催化金属层。

对于传统的铬酸粗化, 尽管能够获得结合力优良的镀层, 但 Cr^{6+} 危害人体健康和环境, 且钯价格昂贵。因此, 喷墨印刷、微触印刷、配体诱导化学镀、激光直接构造、 TiO_2 光催化、自组装、共价接枝、离子轨道刻蚀、电晕放电、等离子体改性、表面活性剂改性等技术应运而生。喷墨印刷简单高效、成本低, 但需要合适的导电油墨和喷嘴设计, 且镀层与基材间结合力较差; 微触印刷实用、简单, 可用于微结构成型, 但在亚微米尺寸上将会导致图形变宽; 配体诱导化学镀通过芳基重氮盐引发自由基聚合反应将共价聚合物接枝到各种基材上, 但自由基聚合反应产物结构较难控制, 且处理时间长, 过程复杂; 激光直接构造技术精度高、灵敏度高、成本低, 但激光激活粒子在基材表面的分散性较低; TiO_2 光催化稳定性好、催化活性高、环境友好, 但耗能大、成本高; 自组装和共价接枝通过共价键结合, 所获化学镀层结合

力高, 但只在含有特定基团的基材上作用; 表面活性剂改性成本低、操作简便, 但适用范围窄, 仅在少数基材上作用; 离子轨道刻蚀、电晕放电、等离子体改性等技术操作简单、高效, 但引入的官能团不稳定, 同时也会引入危险废物, 且设备成本高。不同的前处理方式对不同的基材具有不同的效果, 因此寻找高效、低成本、适用性广的前处理方式至关重要。

3 不同聚合物材料的前处理

3.1 ABS 塑料

ABS 是由丁二烯(B)分散于苯乙烯(S)和丙烯腈(A)树脂相中所制备的塑胶材料。ABS 具有优良的物理(如高韧性、抗冲击性、耐热性和低的热膨胀系数)和化学性能(如稳定性、耐腐蚀性), 是工业上应用最广泛的塑料之一, 金属化的 ABS 基材可作为国防、玩具、家具、汽车及电脑等领域的加工产品^[30-34]。

ABS 基材粗化方式众多。目前, 高浓度和高温 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液氧化是 ABS 塑料最普遍的粗化处理方式。 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-MnO}_2$ 、 $\text{MnO}_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 等溶液是取代有毒铬酸粗化的常用方法^[35-37]。Tang 等^[35]报道了在室温下, 将 ABS 塑料浸泡于 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液($\phi_{\text{H}_2\text{O}_2}:\phi_{\text{H}_2\text{SO}_4}=1:4$) 5 min 的粗化工艺; Wang 等^[36,38]使用 12.3 mol/L H_2SO_4 和 30 g/L MnO_2 制备的胶体, 在 70 °C 条件下粗化 ABS 20~30 min, 使镀层与 ABS 之间的粘结强度达到 1.19 kN/m; Ma 等^[37]采用由 70 g/L MnO_2 、3.8 mol/L H_3PO_4 和 10~11 mol/L H_2SO_4 组成的刻蚀液粗化 ABS/聚碳酸酯(ABS/PC)表面 10 min; 此外, Zhao 等^[39-40]分别采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-MnO}_2\text{-Na}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-MnO}_2\text{-H}_3\text{PO}_4$ 溶液在 60 °C 下对 ABS 进行刻蚀处理, 均获得粘结强度为 1.3 kN/m 的铜镀层。结合超声波辅助处理(UAT), 能进一步增加镀层的粘结强度。Yang 等^[41]采用 12.3 mol/L H_2SO_4 和 30 g/L MnO_2 胶体溶液并结合 UAT 技术, 刻蚀 ABS 表面 20 min 后, 获得粘结强度为 1.39 kN/m 的铜镀层; He 等^[42]采用 10.4 mol/L H_2SO_4 、60 g/L MnO_2 和 4.2 mol/L H_3PO_4 溶液并结合 UAT 技术, 在 70 °C 条件下刻蚀 ABS 表面 10 min 后, 获得粘结强度为 1.6 kN/m 的铜镀层。以上粗化方法的共同原理是, 通过氧化刻蚀使 ABS 表面粗糙化。ABS 表面形成大量空腔, 同时产生大量的亲水基团, 如羧基($-\text{COOH}$)和羟基($-\text{OH}$)。目前, 铬酸粗化工艺效果仍为最好。ABS 表面粗化的具体机制有待进一步深入研究。

光照射激发可用于 ABS 表面粗化。高能激光照射可溶解丁二烯结点而产生空腔; 高温光照利于 ABS 表面的氧化分解; 光照后, 增加 ABS 表面能, 促进后续的活化过程^[34]。Zhao 等^[43]采用 365 nm 的汞短弧灯紫外光, 照射浸泡过含有锐钛矿相 TiO_2 分散液(浓度 0.5~10 g/L, 平均粒径 10 nm)的 ABS 表面, 使得表面产生大量的空腔和 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 亲水基团, 以及接触角由 92.1°减

小至 35.4° , 镀层与基材之间的粘结强度可达到 1.25 kN/m . Kang 等^[44]使用分散剂(MS140D 发泡剂+甲醇)浸泡 ABS 后, 发泡剂渗入并均匀地分布在 ABS 表面下方, 红外光热照后, 化学发泡剂经热分解在表面产生细小孔隙; 之后超声震荡, 产生大量的孔洞, 使得镀层与基材之间的粘结强度提高. Zhang 等^[45]利用脉冲近红外激光(功率 8 W 、脉冲频率 60 kHz)直接照射 ABS/ CuC_2O_4 复合材料表面. 由于高能激光辐照, 材料表面产生微小细孔; 同时光敏剂 CuC_2O_4 吸收相应波长下的激光能, 从而被还原为具有催化活性的 Cu 单质; 通过该方法, 最终可获得电导率为 $1.22 \times 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ 的铜镀层, 其粘附强度可达到 5B 水平.

表面接枝、自组装也可用于 ABS 表面的粗化和活化过程. Tengsuwan 等^[46]利用聚醚-酯-酰胺(PEEA)多嵌段共聚物修饰 ABS 表面, 使得 ABS 表面的接触角由 80° 降低至 67° , 亲水性增加; 随后, 使用超临界二氧化碳(scCO_2)作为催化剂前驱体六氟乙酰丙酮钯(Pd(II) hexafluoroacetylacetonate)的溶剂, 以及乙醇作为增塑剂软化 ABS 基材表面. 在高压条件下将六氟乙酰丙酮钯注入 ABS 中, 经热处理后, Pd^{2+} 还原为 Pd 纳米颗粒并夹杂于 PEEA 和丁二烯的结构域中, 使得镀层与基材的剥离强度从 3 N/cm 增加至 15 N/cm . Garcia 等^[30]采用配体诱导的化学镀(LIEP)技术, 首先在 ABS 基材表面原位合成芳基重氮盐, 其还原产生的芳基自由基引发丙烯酸发生自由基聚合, 生成的聚丙烯酸(PAA)共价接枝在 ABS 基材表面; PAA 中的一 COOH 基团螯合铜离子, 诱导化学镀铜反应, 获得电阻率为 $3.2 \text{ } \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的铜镀层. Zhang 等^[47]采用低温等离子体实验电源(CTP-2000 K)电晕放电对 ABS 进行预处理, 获得富含 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 的表面, 随后, 浸入 3 mmol 充分水解的 6-(3-三乙氧基硅基丙基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇单钠(TES)溶液中, 发生硅醇脱水缩合反应, 形成 TES 自组装膜, 增大 ABS 表面粗糙度. Chen 等^[19]结合接枝、自组装方式, 首先使 6-(3-三乙氧基硅基丙基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-叠氮

(P-TES)经紫外光活化后, 产生高反应活性的单芳基硝基, 与 ABS 表面的 C—H 进行插入和加成反应, 实现表面接枝; 随后, 6-(3-三乙氧基硅基丙基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇单钠(N-TES)通过硅醇脱水缩合反应与 P-TES 共价连接, 形成自组装膜, 最终通过银膜喷涂通过 S—Ag 实现基材表面 Ag 的活化. 反应机理图如图 1 所示.

3.2 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)可由单体对苯二甲酸双羟乙酯通过缩聚反应制备获得. PET 材料具有优良的机械性能、热稳定性和耐溶剂性等, 是一种重要的工程材料. 金属化的 PET 是非常有潜力的微电子材料和良好的电磁屏蔽材料^[48-51].

通过氧化刻蚀、光照射方法, PET 基材表面产生空腔和亲水基团酯基($-\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 利于吸附催化金属; 同时, 可增加镀层与 PET 间的粘结强度. Gan 等^[52]报道了利用 KMnO_4 和 H_2SO_4 混合溶液($15 \text{ g/L KMnO}_4 + 40 \text{ mL/L H}_2\text{SO}_4$)可实现 PET 表面的刻蚀. Geng 等^[48]采用 TiO_2 光催化技术, 使用 365 nm 高压汞灯照射溶胀处理(ϕ 二甲苯亚胺 : ϕ 乙醇 = 1 : 1)后的 PET, 使 PET 基材表面的 $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ 基团氧化为 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 基团, 接触角由 84.4° 减小至 19.8° . 化学镀铜后, 可获得与基材间粘附强度为 0.89 kN/m 的铜膜. Xiang 等^[53]采用波长为 1064 nm 、脉冲频率为 40 kHz 的脉冲激光直接粗化改性 PET 表面.

通过微触印刷和自组装结合方式在 PET 表面可实现选择性金属化. Huang 等^[50]以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为模板, 通过印刷屏蔽层(PML)方式, 依次将十八烷基三氯硅烷(OTS)和 3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷(EDA)打印在经等离子体处理后的 PET 薄膜表面, 并通过硅醇脱水缩合反应实现自组装. 由于 EDA 结构中含有氨基, 因此具有催化活性的 Pd 胶体可吸附在含有 EDA 自组装膜的区域, 实现制备线宽为 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 的铜条纹图案.

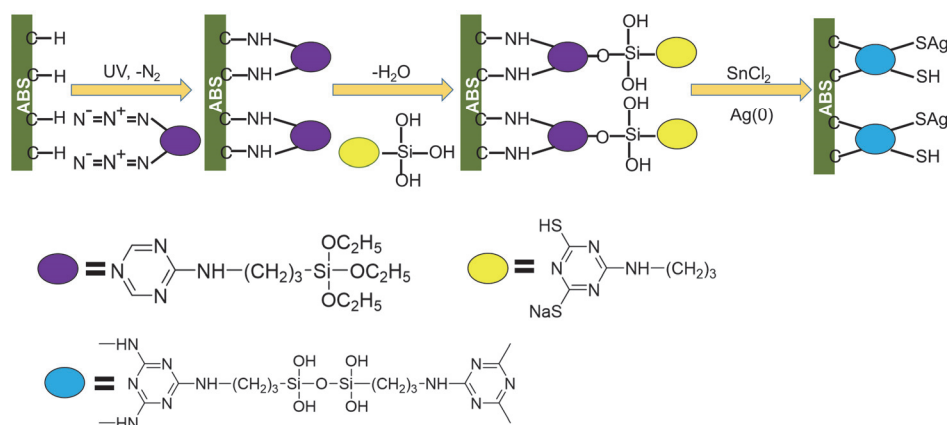


图 1 在 ABS 表面形成银涂层的化学反应过程图

Figure 1 Chemical reactions involved in silver coating formation on ABS surfaces

采用阳离子表面活性剂可对 PET 板进行改性处理, 通过静电相互作用, 使金属纳米颗粒自发地吸附在阳离子修饰的衬底表面, 形成催化金属层. Horiuchi 等^[54]将 PET 浸泡于硬脂基三甲基氯化铵(STAC)水溶液中 3 s, 形成带正电表面, 可吸附带负电荷的铂胶体粒子, 用于催化化学镀铜反应.

3.3 纤维材料

纤维是指由连续或不连续的细丝组成的物质, 常见的纤维有聚酯纤维、碳纤维(CF)、聚酰胺类纤维(如尼龙 6,6)、以及对苯-2,6-苯并二异噻唑纤维(PBO)等. 纤维材料具有力学性能优良、质量轻、韧性好、耐高温、强度高特点. 金属化纤维广泛应用于信号传输、电磁屏蔽、超级电容器以及可穿戴设备制作等领域^[55-58].

通过氧化还原反应直接在纤维织物表面形成催化金属, 催化后续化学镀反应的进行. Qin 等^[59]将聚酯纤维依次浸入 5 g/L CuSO₄ 和 5 g/L NaBH₄ 溶液中, 其表面可生成具有催化活性的铜纳米颗粒. Geng 等^[55]将对苯-2,6-苯并二异噻唑纤维(PBO)浸入 3 g/L 的 CuAc/EtOH 中, 并于 40 °C 下超声震荡, 其表面可形成均匀的有机铜薄膜; 随后, 通过 NaBH₄ 还原, 其基材表面形成具有催化活性的 Cu 纳米颗粒, 诱发化学镀铜反应. 但是, 通过氧化还原反应直接在纤维织物表面形成催化金属并化学镀获得的镀层与基体纤维间结合力较差.

采用硅烷偶联剂共价接枝方式, 促进催化金属在纤维上的吸附. Azar 等^[9]采用(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(APTS)、油酸(OA)和聚丙烯酸(PAA)等功能化试剂与粒径为 25 nm 的商用铜纳米粉末混合, 制备功能化的 Cu NPs. 功能化物质头部与基材相连, 尾部含有一COOH、—NH₂ 等官能团与 Cu 纳米颗粒相连, 使得纳米颗粒吸附在基材表面^[60]. 涤纶纤维经功能化的 Cu NP-PAA 催化剂处理后, 可得到薄层电阻为 8.7 mΩ/sq 的高覆盖度金属铜薄膜. Shi 等^[57]首先使用丙酮脱胶、混合酸($\phi_{\text{HNO}_3} : \phi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3 : 1$)刻蚀、氢氧化钠中和方法将碳纤维(CF)氧化为 CF(OCF); 随后, 采用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)进行接枝改性处理; APTES 水解产生的 Si—OH 能与 CF(OCF)表面形成的一OH、R—COO—、—C=O 等亲水基团相互作用, 共价接枝在基材表面; 末端—NH₂ 捕获 Pd²⁺实现活化; 通过化学镀铜反应, 可获得电阻率为(2.3±0.9) μΩ·cm 的均匀铜镀层, 其可提高光纤强度. 具体活化过程如图 2 所示.

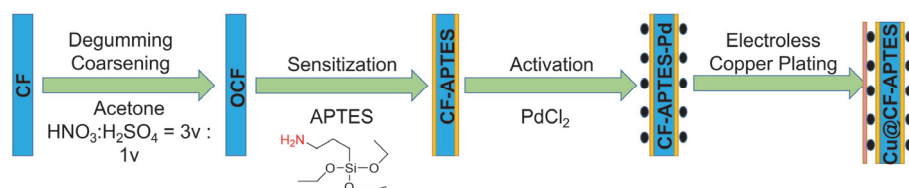


图 2 碳纤维表面化学镀铜的实验步骤

Figure 2 Experimental steps of electroless copper plating on carbon fiber surface

3.4 环氧树脂

环氧树脂是一类分子中含有两个以上环氧基团的聚合物, 可由环氧氯丙烷与双酚 A 或多元醇发生缩聚反应制备. 环氧树脂具有耐磨性高、电绝缘性良好、成本低、材料相容性好等特点. 金属化的环氧树脂常用于集成电路的封装和电磁屏蔽材料的制作等领域^[61-63].

氧化刻蚀工艺也适用于环氧树脂基材的表面处理. Li 等^[64]采用 9.2 mol/L H₂SO₄ 和 30 g/L MnO₂ 混合溶液, 在 70 °C 条件下刻蚀环氧树脂基材 10 min 后, 环氧树脂表面产生—COOH、—OH 等基团, 亲水性增加, 接触角由 93.5°降低至 16°, 随后化学镀铜获得的镀层粘结强度增加.

喷墨及丝网印刷、氧化结合无机盐改性也用于环氧树脂表面预处理. Tseng 等^[65]将 800 mg/L 的 PdCl₂ 与醋酸乙酯(VAC)混合, 制备 VAC 稳定的 VAC/Pd 催化剂油墨. 通过喷墨印刷, 直接于环氧树脂表面形成催化层. 聚醋酸乙酯具有良好的粘附性能, 与环氧树脂结合力良好, 化学镀铜后, 可获得电阻率为 7.37 μΩ·cm 的化学镀铜层. Wang 等^[61]首先将环氧树脂除油、KMnO₄-KOH 刻蚀处理后, 在 60 °C 下浸入 5 g/L 的硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)溶液 10 min. 此过程中, 刻蚀形成的环氧基团与 Na₂S₂O₃ 反应, 生成 S=O 和 S—O 基团, 用于吸附 Ag⁺, 使得树脂表面的接触角由 102°减小至 73°, 粗糙度由 0.36 mm 增加到 0.50 mm; 同时, 生成的 Ag 颗粒也可与 Na₂S₂O₃ 发生反应, 形成 S—Ag, 进一步增强环氧树脂和镀层间的结合力. 其粘结强度可达到 5B 水平, 且在 4 GHz 至 18 GHz 的高频范围内具有大于 60 dB 的电磁干扰屏蔽效果.

环氧树脂基材经刻蚀处理后, 表面形成阴离子基团集中的亲水性极性片和残留的疏水性区域^[66-68]. 通过阳离子表面活性剂改性处理, 带负电荷的极性片发生电荷中和, 而阳离子表面活性剂在疏水区域的过度吸附导致电荷反转, 与带负电荷的金属纳米颗粒发生静电相互作用, 促使催化金属吸附在基材表面^[69]. Fujiwara 等^[69]将经溶胀、KMnO₄ 粗化后的环氧树脂基材在 50 °C 下浸泡 0.5 mmol/L 的阳离子表面活性剂(十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵和硬脂基三甲基氯化铵)5 min, 随后浸入 Ag 纳米颗粒悬浮液中进行活化. 阳离子表面活性剂对银纳米颗粒的吸附促进原理如图 3 所示.

此外, Fujiwara 等^[70]采用硬脂基三甲基氯化铵(STAC)溶液和[聚(双二甲基氯化铵)](PDDA)溶液对环氧树脂进行处理, 发现 PDDA 能与带负电荷的极性片发生强烈的静电相互作用, 同时能紧紧缠绕在基材表面, 使其表面带正电, 吸附银纳米颗粒; STAC 则通过强烈的疏水相互作用保持在疏水区域, 使得表面带正电, 吸附带负电荷的银纳米粒子。

3.5 聚酰亚胺(PI)

聚酰亚胺是一类主链上包含酰亚胺环($-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-$)的聚合物, 具有耐高温、介电系数低、机械强度良好和尺寸稳定等特点。金属化后的聚酰亚胺可以作为介电材料用于微电子行业, 也可用于柔性电子器件以及柔性电路板的制作等^[71-74]。

高浓度的碱性氢氧化钠溶液能够破坏酰亚胺结构, 实现表面的粗化, 但该方法难以保证后续化学镀铜层与 PI 间的结合力。因此, TiO_2 光催化、等离子刻蚀、表面接枝、紫外光照射、化学气相沉积是更有优势的聚酰亚胺表面粗化方式, 所获得的铜镀层与 PI 间结合力良好。Qiang 等^[75]采用 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、四甲基氢氧化铵(TMAH)和水组成的溶液在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理 PI 膜, 随后, 采用浓度为 0.5 g/L TiO_2 溶液在 500 W 的紫外光下照射 PI 膜 30 min , 使得其表面的亲水性增加, 接触角由 85° 减低至 28.7° , 表面粗糙度由 1.3 nm 增加至 13.6 nm , 化学镀铜后所获镀层与 PI 基材间的粘结强度达到 0.6 kN/m 。Yu 等^[71]采用氩等离子体处理 PI 膜, 基材表面形成 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}$ 和 $\text{C}=\text{N}$ 亚胺基团; 随后紫外光诱导 N,N' -(二甲基氨基)甲基丙烯酸乙酯(DMAEMA)或季胺单体 2-(三甲基铵)甲基丙烯酸乙酯(TMMAC)共聚接枝于 PI 表面; DMAEMA 改性的 PI 膜再经 3-溴丙胺氢溴化物(3-BPAH)季铵化处理, 可与钯络合物发生相互作用; 催化化学镀铜, 得到剥离强度为

6.4 N/cm 的铜镀层。具体的反应机制如图 4 所示。Hozumi 等^[74]首先通过化学气相沉积技术(CVD)在 PI 上沉积 1,3,5,7-四甲基环硅氧烷(TMCTS), 于 172 nm 真空紫外光照射下氧化形成厚度小于 1 nm 极薄二氧化硅层, 再将 N -(6-氨基己基)(3-氨基丙基)甲氧基硅烷(AHAPS)化学气相沉积于二氧化硅层表面, 在紫外光照射下形成微型图像, 将处理后的 PI 浸入 1.4 mmol/L 离子钯中, Pd 离子通过共价金属配位作用选择性地吸附于硅烷偶联剂尾端的氨基部分, 实现选择性化学镀铜, 最终可获得线宽为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的铜布线。

3.6 聚苯硫醚(PPS)

聚苯硫醚(PPS)是一种分子主链中带有苯硫基的超级工程塑料, 也是一种具有热电阻率的超高性能热塑性塑料, 具有良好的耐冲击性、耐化学腐蚀性、高温稳定性、阻燃性以及加工性。金属化的聚苯硫醚可作为印制线路板(PCBs)和外壳材料, 在航空、汽车零部件制造和电子封装等领域被广泛应用^[76-79]。

增大 PPS 的表面能, 有利于增强其与金属间的结合力。Sunitha 等^[76]将 PPS 聚合物颗粒粉碎成 $100\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒并注塑, 通过离子钯活化处理, 可获得结合力优良的金属镀层。

通过激光直接构筑技术(LDS)在含有激光激活粒子(LAPs)的 PPS 材料表面采用激光照射, 引发物理化学反应, 形成催化金属核, 催化化学镀铜; 同时高能激光使 PPS 表面形成微观粗糙面, 可增大粘结强度。Kim 等^[80]将经 H_2O_2 羟基化处理、硅烷偶联剂(APTES、TMPS、MPTES)改性的 LAP 和 PPS 熔融共混, 制备 LAP/PPS 复合材料。采用波长为 1064 nm 、功率为 4 W 、频率为 60 kHz 的激光直接照射复合材料表面, 随后化学镀铜, 制备共形电路(3D-MID)。

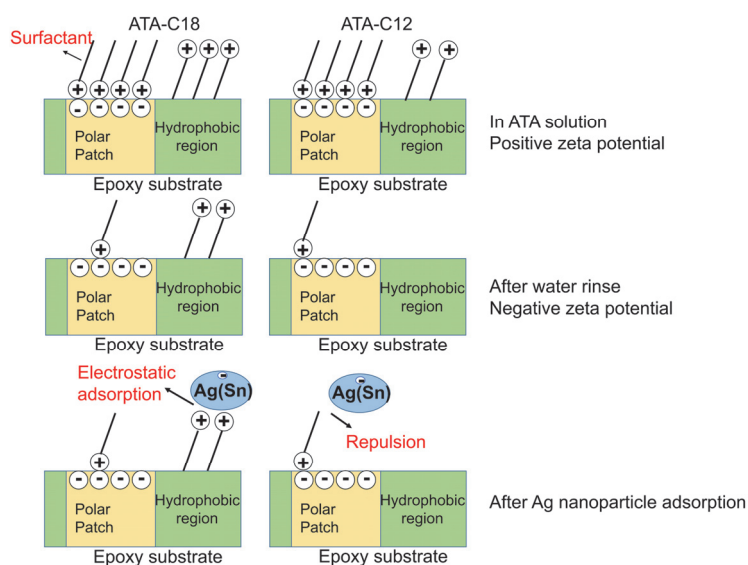


图3 阳离子表面活性剂对银纳米粒子的吸附促进原理图

Figure 3 Schematic illustration of adsorption promotion of Ag nanoparticles by cationic surfactants

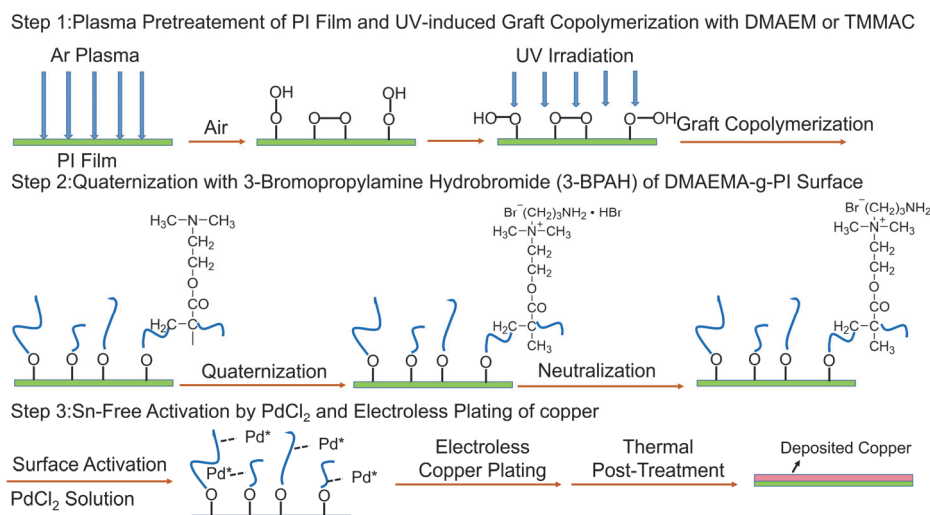


图4 氩气等离子体处理、紫外光诱导共聚接枝和季铵功能化处理的化学镀铜过程示意图

Figure 4 Schematic diagram of electroless copper plating process with argon plasma pretreatment, UV-induced graft copolymerization and quaternization

光氧化也能实现对 PPS 薄膜表面的活化. Cao 等^[78]将 PPS 薄膜乙醇清洗、表面点样(100 mg NaClO₂ 和 100 μ L HCl 溶液)、发光二极管($\lambda = 365$ nm, 20 mW/cm²)光照处理后,产生的 ClO₂·自由基将 PPS 聚合物中的 C—S 键氧化为磺酰基(—SO₂—),提高表面亲水性和粗糙度,利于 Pd²⁺的吸附及后续的化学镀引发过程;胶带实验表明,光氧化处理可显著提高镀层粘结强度.光引发二氧化氯对 PPS 膜进行表面改性的原理如图 5 所示.

3.7 其他聚合物材料

聚碳酸酯(PC)是指分子中含有碳酸酯基的高分子聚合物,具有优异的耐热老化性、耐溶剂性以及机械性能,可代替玻璃,应用于光学透镜、安全窗和电子设备等领域^[81-82].氧化刻蚀、离子束刻蚀、高能电子束照射常用于 PC 表面的前处理. Boettcher 等^[83]使用快速重离子(能量: 11.4 MeV⁻¹)以一定角度照射 PC 膜,随后,将其浸入氢氧化钠溶液中刻蚀,形成大量纳米孔洞. Muench 等^[84]将经离子轨道蚀刻的 PC 膜浸入含有二甲胺硼烷(DMAB)的还原剂溶液中,随后浸入含有离子钯或银离子的活化液中,可在表面产生强吸附的金属纳米颗粒. Zhao 等^[85]在 70 °C 下将经 DMF、乙醇和水混合溶液溶胀处理的 PC 浸泡于 H₂SO₄-MnO₂ 胶体(12.3 mol/L H₂SO₄ + 30 g/L MnO₂)中 20 min,表面可产生—COOH 基团和大量的微孔洞、粗糙度由 8 nm 增加至 76 nm;随后化学镀铜可获得粘结强度为 1.08 kN/m 的铜镀层.此

外, Zhao 等^[86]采用环保的 11.8 mol/L H₂SO₄、30 g/L MnO₂ 和 3.8 mol/L H₃PO₄ 混合溶液在 60 °C 下对 PC 膜表面刻蚀处理 10 min,使 PC 表面粗糙度由 3 nm 提高至 177 nm,亲水性增加,接触角由 95.21°减小至 24.81°.通过化学镀铜所获镀层粘结强度达到 1.10 kN/m.

液晶聚合物(LCP)是一类介于固体晶体和液体之间的中间状态聚合物,具有低介电常数、低吸湿性、低热膨胀系数和化学稳定性优良等特点,被认为是实现高频和高速数据传输最具潜力的柔性材料^[87-89]. Zhang 等^[90]介绍了将 LCP 薄膜经由氢氧化钠、乙二醇单甲基醚和己二醇组成的溶胀液溶胀处理、KMnO₄ 和 NaOH 溶液蚀刻,草酸铵还原、Pd-Sn 胶体活化后,实现化学镀铜.

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是一种高分子聚合物,具有高透光性、价格便宜等特点,可代替玻璃,广泛应用于微流控芯片的制备.胡贤巧等^[91]指出,PMMA 基材通过紫外光(254 nm 和 185 nm)和臭氧的协同处理后,表面亲水性增加,接触角由 79°减小为 21°;同时,表面大量产生—COOH、—C=O、—OH 等含氧基团利于后续的胺化;胺化后的 PMMA 表面含有一NH₂,与 HAuCl₄ 发生离子交换,捕捉 Au³⁺,并通过 NaBH₄ 原位还原形成 Au 催化中心,利于化学镀铜反应发生.

聚氯乙烯(PVC)是一种热塑性材料,由氯乙烯单体发生自由基聚合获得,具有良好的耐酸碱性和阻燃性以及绝缘性.金属化 PVC 材料广泛应用于电磁干扰屏蔽

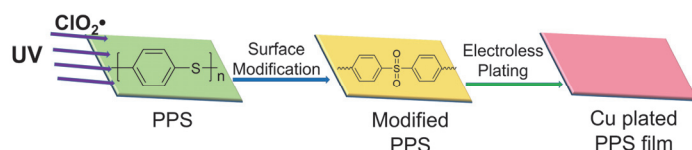


图5 光引发二氧化氯作为氧化剂对 PPS 膜进行表面改性的原理图

Figure 5 Schematic of the surface modification on PPS film using photoinitiated ClO₂ as an oxidant

材料和磨损防护涂层制备等领域. Wang 等^[92-93]采用戊二醛和壳聚糖交联形成的壳聚糖[聚(*b*-1,4)-2-氨基-2-脱氧-*D*-葡萄糖]基半互穿聚合物网络(semi-IPN)水凝胶对经 KMnO_4 -NaOH 粗化后的 PVC 表面进行表面接枝改性; 随后, 依次浸入 Cu^{2+} 溶液、 NaBH_4 还原剂溶液中进行活化. 壳聚糖中的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 与 PVC 经刻蚀后表面产生的极性基团($-\text{COOH}/-\text{OH}$)发生脱水反应, 形成 $-\text{COO}$ 、 $-\text{CONH}$ 等化学键, 共价连接到 PVC 表面. 戊二醛的醛基与壳聚糖的氨基发生交联反应生成 $-\text{C}=\text{N}$, 形成致密的半互穿网络. 半互穿水凝胶体系表面剩余的一 NH_2 、 $-\text{OH}$ 吸附 Cu^{2+} , 随后被 NaBH_4 还原, 形成 Cu 催化位点, 催化化学镀铜, 得到结合力良好, 表面电阻为 $0.5 \Omega/\text{sq}$ 的铜镀层. 经铜活化, 在半互穿网络功

能化 PVC 水凝胶上化学镀原理如图 6 所示.

KMPR 是一种高对比度的环氧基光刻胶聚合物, 具有优异的附着力、防潮性和耐干蚀性, 常用于微电子机械加工领域^[94-96]. Le 等^[97]采用重氮盐诱导氨基苯基接枝于 KMPR 光刻胶聚合物表面. 在此过程中, 通过铁粉还原氨基苯基重氮离子($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}^{2+}$), 生成氨基苯基和偶氮苯基自由基, 自由基自我嫁接到 KMPR 表面; 初级单苯基层在 KMPR 表面形成, 随后多苯基层共价接枝到 KMPR 表面, 大部分 $\text{ph-NH}_3\text{Cl}$ 基团去质子化后, 能与带负电荷的复合物 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 发生静电相互作用, 吸附钯离子并引发化学镀反应, 最终获得电阻率为 $2.0 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, 附着力达到 5B 水平的铜镀层. 聚氨基苯基层在 KMPR 光刻胶表面接枝机理如图 7 所示.

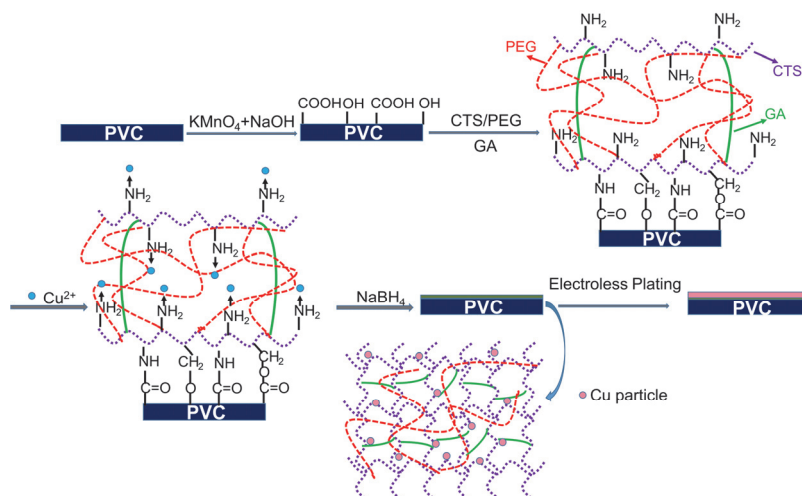


图 6 半互穿网络水凝胶功能化 PVC 表面化学镀示意图

Figure 6 Schematic diagram of electroless plating on PVC surface functionalized with semi-IPN hydrogel

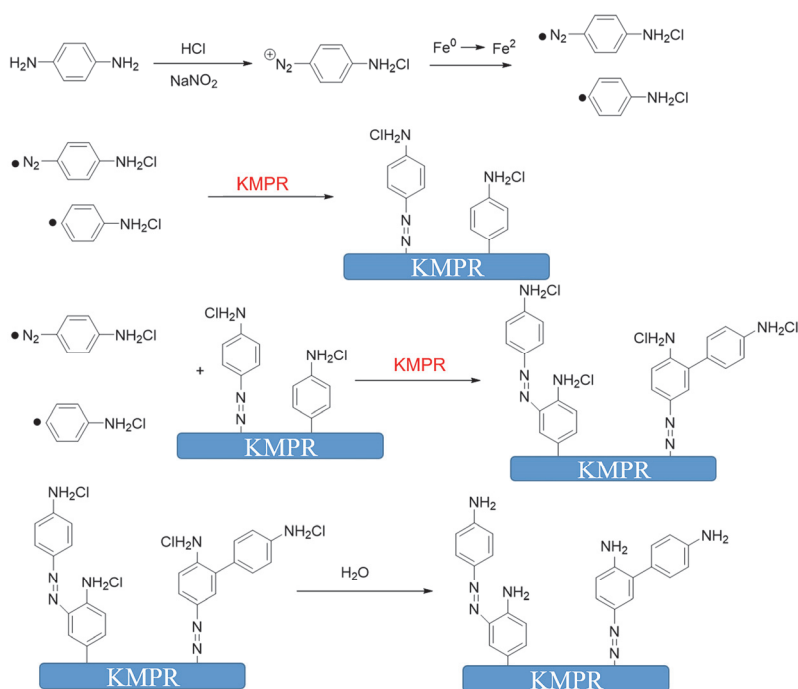


图 7 聚氨基苯基层在 KMPR 光刻胶表面接枝的机理示意图

Figure 7 Schematic diagram of the mechanism of grafting of polyaminophenyl layer on the surface of KMPR photoresist polymer

4 总结与展望

化学镀铜是聚合物材料表面金属化的主要技术之一。聚合物材料表面与异质化学镀铜层间的结合力是聚合物表面金属化的关键核心问题之一。非经粗化和活化前处理的聚合物不仅难以进行化学镀,而且镀层与基体间结合力差。因此,聚合物材料前处理必然经历复杂的粗化和活化过程。此外,聚合物材料种类多,物理化学性质各不相同,粗化和活化要求各异,多种复杂的化学和物理前处理技术则应运而生。

聚合物材料表面的粗化方式很多,主要包括铬酸和高锰酸钾代表的氧化粗化、强酸或强碱粗化、光催化、接枝改性、使用分散剂、机械抛光、离子轨道刻蚀、激光改性、电晕放电、等离子体改性等。研究内容多偏于技术研究,而基础理论研究严重缺乏,发展聚合物材料表面粗化和活化技术以及理论研究依然任重道远。

作者简介



郑安妮,厦门大学化学化工学院物理化学专业在读硕士研究生,研究方向为非导电聚合物材料表面化学镀铜金属化。



杨防祖,厦门大学化学化工学院教授,福建省电镀及表面处理行业技术开发基地主任,福建省表面工程行业协会副会长,中国表面工程协会电镀分会理事,《电镀与精饰》和《电镀与涂饰》期刊编委。长期精深研究高端电子制造电子电镀、金属及合金的电沉积以及化学沉积和表面处理,具有丰富扎实积累。



詹东平,厦门大学化学化工学院教授,博士生导师,教育部新世纪优秀人才,福建省杰出青年基金获得者,《中国科学:

化学》、《Science China Chemistry》、《电化学》期刊编委。从事高时空分辨电化学仪器、电化学微纳制造装备及高端电子制造电子电镀研究工作。

References

- [1] Zhang, Y.; Zhang, H.; Liu, C.-H.; Deng, Z.-P. *Equipment Environmental Engineering*. **2013**, *10*, 59 (in Chinese). (张燕, 张行, 刘朝辉, 邓智平, 装备环境工程, **2013**, *10*, 59.)
- [2] Bai, X.-Q.; Li, J.; Yan, X.-P.; Zhao, C.-H. *Journal of Wuhan University of Technology*. **2005**, *29*, 948 (in Chinese). (白秀琴, 李健, 严新平, 赵春华, 武汉理工大学学报, **2005**, *29*, 948.)
- [3] Choy, K. L. *Progress in Materials Science* **2003**, *48*, 57.
- [4] Shacham-Diamand, Y.; Osaka, T.; Okinaka, Y.; Sugiyama, A.; Dubin, V. *Microelectron. Eng.* **2015**, *132*, 35.
- [5] Lee, H. K.; Hur, J. Y. *Met. Mater. Int.* **2013**, *19*, 821.
- [6] Hong, Y.; You, X.-Q.; Zeng, Y.; Chen, Y.; Huang, Y.-M.; He, W.; Wang, S.-X.; Wang, C.; Zhou, G.-Y.; Su, X.-H.; Zhang, W.-H. *Vacuum*. **2019**, *170*, 108967.
- [7] Han, X.; Wu, W.-G.; Li, Y.; Li, Z.-H.; Hao, Y.-L.; Yan, G.-Z. *Thin Solid Films*. **2006**, *515*, 2607.
- [8] Han, E. G.; Kim, E. A.; Oh, K. W. *Synthetic metals*. **2001**, *123*, 469.
- [9] Azar, G. T. P.; Fox, D.; Fedutik, Y.; Krishnan, L.; Cobley, A. J. *Surf. Coat. Technol.* **2020**, *396*, 125971.
- [10] Chen, H.; Tai, Y.; Xu, C.-J. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28*, 798.
- [11] Ma, H.-F.; Liu, Z.-B.; Wu, L.; Wang, Y.-H.; Wang, X.-X. *Thin Solid Films*. **2011**, *519*, 7860.
- [12] Wei, C.-L.; Cheng, J.-G.; Chen, P.-Q.; Wei, B.-Z.; Gao, D.-L.; Xu, D. *Adv. Powder Technol.* **2019**, *30*, 2751.
- [13] Tang, C.-H. *Electroplating & Finishing*. **2021**, *40*, 212 (in Chinese). (唐春华, 电镀与涂饰, **2021**, *40*, 212.)
- [14] Wang, D.-Y. *J. Univ. Electro. Sci. Technol. China*. **2016**, *6*, 1 (in Chinese). (王大勇, 电子科技大学学报, **2016**, *6*, 1.)
- [15] Wang, L.-D.; Griffin, G. L. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, D151.
- [16] Liao, Y.; Cao, B.; Wang, W.-C. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 8207.
- [17] Joonhyuk, C.; Shin, K. H.; Jang, J. *Synth. Met.* **2010**, *160*, 1119.
- [18] Li, D.-P.; Goodwin, K.; Yang, C.-L. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 7121.
- [19] Chen, D.-X.; Zhang, Y.; Bessho, T.; Kudo, T.; Sang, J.; Hirahara, H.; Mori, K.; Kang, Z.-X. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *349*, 503.
- [20] Kim, K.; Ryu, S.; Kim, J. *J. Compo Mater.* **2018**, *53*, 2.
- [21] Lin, Y.-M.; Yen, S.-C. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *178*, 116.
- [22] Norkus, E.; Kepenienė, V.; Stalnionienė, I. *CHEMIJA*. **2012**, *23*, 155.
- [23] Wang, H.; Jia, J.-F.; Song, H.-Z. *Ceram. Int.* **2011**, *37*, 2182.
- [24] Wang, L.-J.; Sun, L.-L.; Jian, L. *Bioresources*. **2011**, *6*, 3.
- [25] Wu, L.-Q.; Yang, F.-Z.; Huang, L. *Journal of Electrochemistry*. **2005**, *11*, 402 (in Chinese). (吴丽琼, 杨防祖, 黄令, 电化学, **2005**, *11*, 402.)
- [26] Yosi, Y.; Diamand, S. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3*, 279.
- [27] Yang, F.-Z.; Yang, B.; Lu, B.-B. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2006**, *22*, 1317 (in Chinese). (杨防祖, 杨斌, 陆彬彬, 物理化学学报, **2006**, *22*, 1317.)
- [28] Gan, X.-P.; Wu, Y.-T.; Lei, L. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 7018.
- [29] Matsuda, H.; Yae, S.; Iwagishi, T. *Transactions of the IMF*. **1998**, *76*, 241.
- [30] Garcia, A.; Berthelot, T.; Viel, P.; Mesnage, A.; Jegou, P.; Nekelson, F.; Roussel, S.; Palacin, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2010**, *2*, 1177.
- [31] Courduvelis, C. I. *Plastics Products Design Handbook*. Marcel Dekker, New York, **1983**, Vol. Part B.
- [32] Harper, C. A.; Petrie, E. M. *Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia*, Wiley, Berlin, **2003**, pp. xi~xiii.
- [33] Kulich, D. M. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed, Wiley, New York, **1993**, p. 9.
- [34] Olivera, S.; Muralidhara, B. H.; Venkatesh, K.; Gopalakrishna, K.; Vivek, G. S. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 3657.
- [35] Tang, X.-J.; Cao, M.; Bi, C.-L.; Yan, L.-J.; Zhang, B.-G. *Mater. Lett.* **2018**, *62*, 1089.
- [36] Wang, Z.-L.; Li, Z.-X.; He, Y.; Wang, Z.-X. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, D664.
- [37] Ma, Q.; Zhao, W.-X.; Li, X.-R.; Li, L.-S.; Wang, Z.-L. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2013**, *44*, 243.
- [38] Li, Z.-X.; Li N.; Yin, L.; Wang, Z.-L. *Electrochem. Solid-State Lett.*

- 2009, 12, D92.
- [39] Zhao, W.-X.; Wang, Z.-L. *Transactions of the IMF*. **2013**, 91, 149.
- [40] Zhao, W.-X.; Ding, J.; Wang, Z.-L. *Langmuir*. **2013**, 29, 5968.
- [41] Yang, Z.-F.; He, Y.; Li, Z.; Li, N.; Wang, Z.-L. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2011**, 25, 1211.
- [42] He, Y.; Li, B.-B.; Shen, Y.; Wang, Z.-L. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2021**, 1.
- [43] Zhao, W.-X.; Ma, Q.; Li, L.-S.; Li X.-R.; Wang, Z.-L. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2014**, 28, 499.
- [44] Kang, D. H.; Choi, J. C.; Choi, J. M.; Kim, T. W. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*. **2010**, 11, 174.
- [45] Zhang, J.-H.; Feng, J.; Jia, L.-Y.; Zhang, H.-Y.; Zhang, G.-X.; Sun, S.-H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2019**, 11, 13714.
- [46] Tengsuwan, S.; Ohshima, M. *App. Surf. Sci.* **2014**, 311, 189.
- [47] Zhang, H.-N.; Wang, J.; Sun, F.-F.; Liu, D.; Wang, H.-Y.; Wang, F. *Bull. Mat. Sci.* **2014**, 37, 71.
- [48] Geng, X.-Y.; Qiang, Q.; Zhao, J.; Yang, J.-J.; Wang, Z.-L. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2015**, 29, 705.
- [49] Ping, X.; Wang, M.-Z.; Ge, X.-W. *Radiat. Phys. Chem.* **2011**, 80, 567.
- [50] Huang, S.-C.; Tsao, T.-C.; Chen, L.-J. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, D222.
- [51] Jeon, D.H.; Lee, K.H.; Park, H. *J. Radiat. Phys. Chem.* **2004**, 71, 1059.
- [52] Gan, X.-P.; Wu, Y.-T.; Liu, L.; Shen, B.; Hu, W.-B. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, 201, 7018.
- [53] Xiang, S.-S.; Li, W.-P.; Qian, Z.-Y.; Zhu, L.-Q.; Liu, H.-C. *Rsc Adv.* **2016**, 6, 38647.
- [54] Horiuchi, S.; Nakao, Y. *Surf. Coat. Technol.* **2010**, 204, 3811.
- [55] Geng, L.; Zhu, P.-X.; Guo, R.-H.; Lai, X.-X.; Xiao, H.-Y.; Ren, E.-H.; Zhou, M. *Materials Technology Advanced Performance Materials*. **2020**, 35, 767.
- [56] Sano, M.; Tahara, Y.; Chen, C.-Y.; Chang, T.-F.; Hashimoto, T. *Surf. Coat. Technol.* **2016**, 302, 336.
- [57] Shi, J.F.; Liu, Y.-Z.; Yang, J.-X.; Li, J.; Ye, C.; Huang, D.; Liu, J.-S.; Li, X.-K. *Fibers Polym.* **2020**, 21, 1657.
- [58] Pei, R.-S.; Chen, G.-Q.; Wang, Y.-P.; Zhao, M.; Wu, G.-H. *J. Alloys Compd.* **2018**, 756, 8.
- [59] Qin, W.-F.; Guo, R.-H. *Fibers Polym.* **2015**, 16, 1671.
- [60] Litchfield, R. E.; Graves, J.; Sugden, M.; Hutt, D. A.; Cobley, A. *Functionalised copper nanoparticles as catalysts for electroless plating, 2014 IEEE 16th Electronics Packaging Technology Conference*, **2014**, pp. 235–240.
- [61] Wang, Y.; Ni, L.-J.; Yang, F.; Gu, F.-Q.; Liang, K.; Marcus, K.; Wan, Y.-D.; Chen, J.-J.; Feng, Z.-S. *J. Mater. Chem. C*. **2017**, 10, 1039.
- [62] Liu, W.-H.; Wang, Z.-G.; Xiong, L. *Polymer*. **2010**, 51, 4776.
- [63] Zhang, X.; Si, Y.-F.; Mo, J.-L. *Chem. Eng. J.* **2017**, 313, 1152.
- [64] Li, N.; Yuan, X.-L.; Li, Z.-X. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2012**, 26, 1407.
- [65] Tseng, C.-C.; Lin, Y.-H.; Shu, Y.-Y.; Chen, C.-J.; Ger, M.-D.J. *Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2011**, 42, 989.
- [66] Siau, S.; Vervaet, A.; Schacht, E.; Calster, A.V. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, C133.
- [67] Sam, S.; Vervaet, A.; Nalines, S. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, C816.
- [68] Sam, S.; Vervaet, A.; Nalines, S. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, C831.
- [69] Fujiwara, Y.; Kobayashi, Y.; Kita, Y.; Kakehashi, R.; Noro, M.; Katayama, J.-I.; Otsuka, K. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, D377.
- [70] Fujiwara, Y.; Kobayashi, Y.; Sugaya, T.; Koishikawa, A.; Hoshiyama, Y.; Miyake, H. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, D211.
- [71] Yu, Z. J.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *Polymer*. **2002**, 43, 4137.
- [72] Ressano, D.S.M.; Wu, S.Y.; Denice, D. D. *Polyimides fundamentals and applications*, Marcel Dekker, New York, **1996**, Chapter 12.
- [73] Nishi, Y.; Doering, R. *Handbook of semiconductor manufacturing technology*, Marcel Dekker, New York, **2000**, p. 377.
- [74] Hozumi, A.; Asakura, S.; Fuwa, A. *Langmuir*. **2005**, 21, 8234.
- [75] Qiang, Q.; Geng, X.-Y.; Wang, Z.-L. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2019**, 33, 371.
- [76] Sunitha, J.N.; Rajesh, C.S.; Rai, S.K. *Polym. Polyme. Compos.* **2016**, 24, 57.
- [77] Kihio, K.; Jinseong, L.; Seokgyu, R.; Kin, J. *Rsc Adv.* **2018**, 8, 9933.
- [78] Cao, Z.-Y.; Hsu, Y.-I.; Koizumi, A.; Asahara, H.; Asoh, T.-A.; Uyama, H. *Polym. J.* **2021**, 1.
- [79] Cai, J.-G.; Chao, L.V.; Akira, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2018**, 10, 915.
- [80] Kim, K.; Ryu, S.; Kim, J. *J. Compos. Mater.* **2018**, 53, 2.
- [81] Charitidis, C.; Laskarakis, A.; Kassavetis, S.; Gravalidis, C.; Logothetidis, S. *Superlattices Microstruct.* **2004**, 36, 171.
- [82] Schottner G. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3422.
- [83] Boettcher, T.; Schaefer, S.; Antoni, M.; Stohr, T.; Kunz, U.; Durrschnabel, M.; Leopoldo, M.-L.; Ensinger, W.; Muench, F. *Langmuir*. **2019**, 35, 4246.
- [84] Muench, F.; Bohn, S.; Rauber, M.; Seidl, T.; Radetinac, A.; Kunz, U.; Lauterbach, S.; Kleebe, H.-J.; Trautmann, C.; Ensinger, W. *Appl. Phys. A*. **2014**, 116, 287.
- [85] Zhao, W.-X.; Li, Z.-X.; Wang, Z.-L. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2012**, 27, 13.
- [86] Zhao, W.-X.; Wang, Z.-L. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2013**, 41, 1455.
- [87] Qin, Y.; Howlader, M.; Deen, M. *Sens. Actuators, B*. **2014**, 202, 758.
- [88] Kingsley, N.; Ponchak, G.E.; Papapolymerou, J. *IEEE Trans. Antennas Propag.* **2008**, 56, 108.
- [89] Kingsley, N.; Bhattacharya, S.K.; Papapolymerou, J. *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.* **2008**, 31, 345.
- [90] Zhang, W.-L.; Ding, D.-Y. *J. Chin. Chem. Soc.* **2016**, 63, 222.
- [91] Hu, X.-Q.; Jiang, Y.; He, Q.-H.; Shi, Y.-M.; Hu, C.-C.; Tang, N.; Chen, H.-W. *Journal of Chemical*. **2012**, 70, 2144 (in Chinese). (胡贤巧, 蒋艳, 何巧红, 施秧梦, 胡辰辰, 汤凝, 陈恒武, 化学学报, **2012**, 70, 2144.)
- [92] Wang, M.-Q.; Yan, J.; Du, S.-G.; Li, H.-G. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 277, 249.
- [93] Wang, M.-Q.; Yan, J.; Du, S.-G.; Zeng, J.-W.; Chang, W.-P.; Guo, Y.; Li, H.-G. *J. Mater. Sci.* **2013**, 48, 7224.
- [94] Dai, W.; Wang, W.-J. *Sens. Actuators, A*. **2007**, 135, 300.
- [95] Liu, Y.; Genzer, J.; Dickey, M. D. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, 52, 79.
- [96] Wang, X.-F.; Ishikawa, Y.; Araki, S.; Uenuma, M.; Uraoka, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2019**, 58, 1.
- [97] Le, X.-T.; Poirier, J. S.; Michel, S. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 478, 717.

(Cheng, B.)