http://pmse.scu.edu.cn

图案化聚合物刷辅助金属无电沉积制备铜图案及应用

魏中华，高 浩，付少戈，陈 涛，赵海利
(昆明理工大学 化学工程学院，云南 昆明 650504)

摘要：提出了聚合物刷辅助金属选择性沉积制备铜图案的方法。利用聚多巴胺(PDA)将光引发表面原子转移自由基聚合(ATRP)引发剂接枝到硅基体表面，以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(METAC)为反应单体，通过数字微镜器件(DMD)调控光辐照选择性引发ATRP反应制备了离子型PMETAC聚合物刷图案，采用X射线光电子能谱仪(XPS)、光学显微镜和原子力显微镜(AFM)对所制备图案的化学组成、几何形状及表面形貌进行了表征分析，结果表明图案化PMETAC刷的成功制备。以PMETAC刷图案化表面为模板，通过PMETAC刷末端带正电的季铵盐基团与活性离子$[PdCl_4]^{2-}$进行离子交换将金属催化剂固定在聚合物刷分子链上以诱导铜沉积，光学显微镜和XPS的分析结果表明了铜在PMETAC聚合物刷区域的选择性沉积。对不同尺寸铜图案表面的电性能进行研究，设计了通过硅片表面铜图案连接导线以点亮发光二极管的实验，结果表明该方法制备的铜图案具有优异的导电性。相关研究工作为图案化聚合物刷辅助金属沉积技术在复杂电路制备领域的应用提供了借鉴。

关键词：聚多巴胺；图案化PMETAC刷；无电沉积；铜图案
中图分类号：TN05 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2023)09-0150-08

金属沉积技术因在制造复杂、精密零部件方面的独特优势，已经被广泛应用于机械、电子、能源、化工、医疗器械、航空航天与军事等各个重要领域[1~3]。电沉积技术是目前被广泛使用的金属沉积技术，具有沉积过程可控、金属光泽度好、抗腐蚀性好等优点，但所需设备价格昂贵。近年来，无电沉积(Electroless deposition，ELD)因操作简单、成本低、基体材料选择范围广等优点而备受关注[4]。无电沉积也称化学镀，是在金属催化剂作用下，通过可控制的氧化还原反应在基体表面产生金属的沉积过程。随着材料科学及信息技术的不断发展，通过传统无电沉积制备的结构简单的金属导线或薄膜已经不能满足集成电子芯片、高性能传感器、超级电容器、太阳能电池等各领域的应用需求[5, 6]。因此，开发能够用于具有复杂结构和独特性能的金属微纳结构或薄膜制备的新型无电沉积技术对以上各领域的发展具有重要的推动作用。

近年来，随着无电沉积技术及表面聚合物材料的创新发展，一种通过表面聚合物分子层诱导协助金属沉积(Polymer-assisted metal deposition，PAMD)的新型无电沉积技术被提了出来。该技术通过表面接枝技术将带有可配对异性离子功能基团的聚合物接枝到各种基体材料(硅片、玻璃、柔性基体等)表面，该功能基团与可诱发无电沉积的活性离子进行离子交换以固定金属催化剂进而诱导金属沉积[7,8]。该技术不仅能够制备高黏附力、高导电性的金属薄膜，更重要的是，通过调控表面接枝聚合物的结构可以对沉积金属的表面形貌、金属生长过程等进行调控[9~11]。例如，通过在基体表面制备聚合物刷图案可以实现金属图案化沉积，且能够对金属沉积密度或金属种类进行控制。然而，金属沉积过程或结构的可控程度取决于所制备聚合物刷图案的复杂度和功能性。

本文提出了以聚合物刷图案化表面为模板诱导金属沉积制备铜图案的方法，通过调控聚合物刷图案的结构以实现各种复杂形状铜图案的制备。首

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0189
收稿日期：2022-11-14
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52103262)；云南省基础研究专项青年项目(202201AU070103)
通讯联系人：赵海利，主要从事高分子材料表面微结构制备研究，E-mail: zhl419wsm@163.com

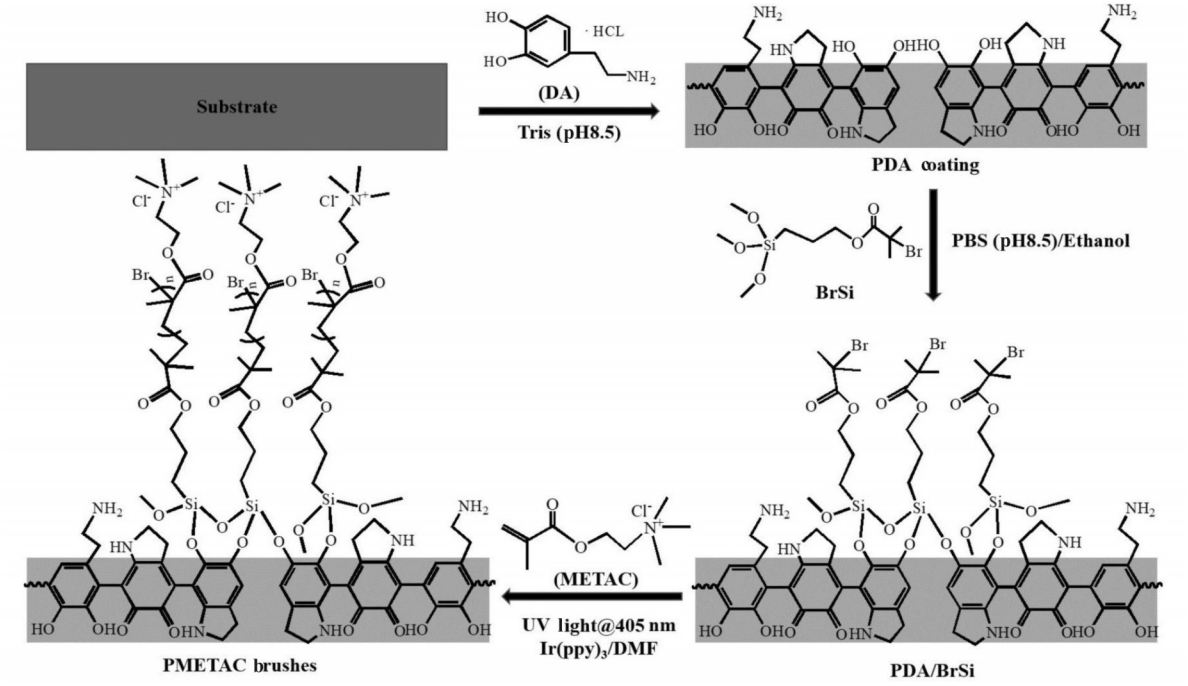


Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of PMETAC brushes via photoinduced surface initiated ATRP reaction

先借助聚多巴胺超强的黏附性和化学反应活性将光引发表面原子转移自由基聚合(ATRP)引发剂接枝到硅基体表面,然后以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(METAC)为反应单体,通过数字微镜器件(DMD)调控光辐照选择性引发ATRP反应制备了PMETAC聚合物刷图案,采用X射线光电子能谱测试(XPS)、光学显微镜和原子力显微镜(AFM)对所制备图案的化学组成、几何形状及表面形貌进行了表征分析,结果表明图案化PMETAC刷的成功制备。以离子型PMETAC刷图案化表面为模板,通过PMETAC刷末端带正电的季铵盐基团与活性离子$[PdCl_4]^{2-}$进行离子交换将金属催化剂固定在PMETAC刷分子链上以诱导铜沉积,光学显微镜和XPS分析结果表明铜在PMETAC聚合物刷区域的选择性沉积。对不同尺寸铜图案表面的电性能进行研究,设计了通过硅片表面铜图案连接导线以点亮发光二极管的实验,结果表明该方法制备的铜图案具有优异的导电性。该方法所制备的铜图案呈现出优异的结构可控性和良好的导电性能,在复杂电路制备领域方面具有广阔的应用前景。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

硅片:尺寸10 mm×10 mm,氧化层厚度300 nm,购自苏州晶矽电子科技有限公司;无水乙醇:分析纯,99.7%,购自云南瑞祥化工玻璃教育仪器研发有限公司;盐酸多巴胺(98%)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯,99.5%)、磷酸盐缓冲液(PBS,pH7.4)、4A分子筛(2~3 mm)、五水硫酸铜($CuSO_4\cdot5H_2O$,分析纯,99%)、四水酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6\cdot4H_2O$,分析纯,99%)、氢氧化钠(NaOH,≥98%)、四氯钯酸钠($Na_2[PdC1]_4$,98%)、甲醛溶液(HCHO):均购自上海麦克林生化科技有限公司;Tris-HCl缓冲液(pH 8.5,1 mol/L,灭菌)、无水碳酸钠(优级纯,≥99.8%):购自上海阿拉丁生化科技有限公司;3-(三甲氧基硅)丙基2-溴-2-甲基丙酸酯(引发剂BrSi):96%,购自上海毕得医药科技有限公司;甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(METAC):相对分子质量207.7,购自上海西格玛奥德里奇贸易有限公司;三(2-苯基吡啶)铱($Ir(ppy)_3$):试剂级,>98%,购自上海泰坦科技有限公司。所有溶剂使用前经过4A分子筛除水。

1.2　PMETAC聚合物刷图案制备

首先用无水乙醇、去离子水依次超声清洗硅片3 min并在氮气流下干燥,将清洗好的硅片浸入4 mg/mL的盐酸多巴胺/Tris缓冲液(pH 8.5)溶液中室温振荡反应60 min,形成PDA涂层。然后将硅片浸泡在引发剂浓度2 mg/mL的PBS(pH 8.5)/乙醇混合溶液(体积比1∶1)中于50 ℃反应3 h,用无水乙醇、

去离子水充分清洗硅片表面后在氮气流下干燥，得到接枝引发剂的硅片。在Schlenk瓶中配制包含2 mL METAC单体、6 μL $Ir(ppy)_3$催化剂和1.5 mL DMF的反应溶液，经过3次冷冻循环脱气后取20 μL所得溶液滴加在接枝引发剂的硅片表面并覆盖盖玻片形成均匀液膜，之后将硅片置于DMD动态微投影系统载物台上，调整载物台高度使硅片表面处于投影系统的焦平面处。绘制包含所需图案的数字图像并以位图文件格式加载到DMD控制器，DMD控制器根据位图文件信息控制DMD表面不同区域微镜的偏转对入射光进行调制以选择性引发ATRP反应。反应15 min后，用无水乙醇、去离子水依次清洗硅片表面并在氮气流下吹干，得到PMETAC聚合物刷图案化的硅片。Fig.1为光引发表面ATRP反应制备PMETAC聚合物刷的原理图。

1.3 PMETAC聚合物刷辅助铜沉积实验

配制包含NaOH (12 g/L)，$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (13 g/L)和$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$(29 g/L)的混合溶液，将所得混合溶液按体积比1∶1与HCHO均匀混合，得到化学镀铜（ELD）溶液。将PMETAC聚合物刷图案化的硅片浸入$Na_2[PdC1]_4$催化剂溶液(29.4 g/L，pH 1.5)中反应20 min，反应完成后用去离子水冲洗硅片表面3次并用氮气干燥。然后将固定了金属催化剂的硅片浸入化学镀铜液中进行铜沉积，20 min后用大量无水乙醇、去离子水冲洗硅片表面，在氮气流下干燥后将其储存于真空干燥器用于表征测试。

1.4 测试与表征

1.4.1 *光学显微镜表征*：光学图像由舜宇恒平科学仪器有限公司RX50M型光学显微镜测得。放大倍数为5倍，借助Image J软件对PMETAC聚合物刷图案及铜图案尺寸进行测量分析。

1.4.2 *X射线光电子能谱分析*：各阶段硅片表面化学组成由美国Thermo Scientific公司K-Alpha型X射线光电子能谱仪(XPS)测得。使用镁/铝靶，在真空度优于5×10^{-5} Pa、工作电压12 kV、灯丝电流6 mA条件下测试，采用CasaXPS软件对测试结果进行定量分析。

1.4.3 *原子力显微镜形貌表征*：聚合物刷表面形貌由德国Bruker公司Dimension Icon型原子力显微镜(AFM)进行分析。采用V形硅探针(弹性常数为

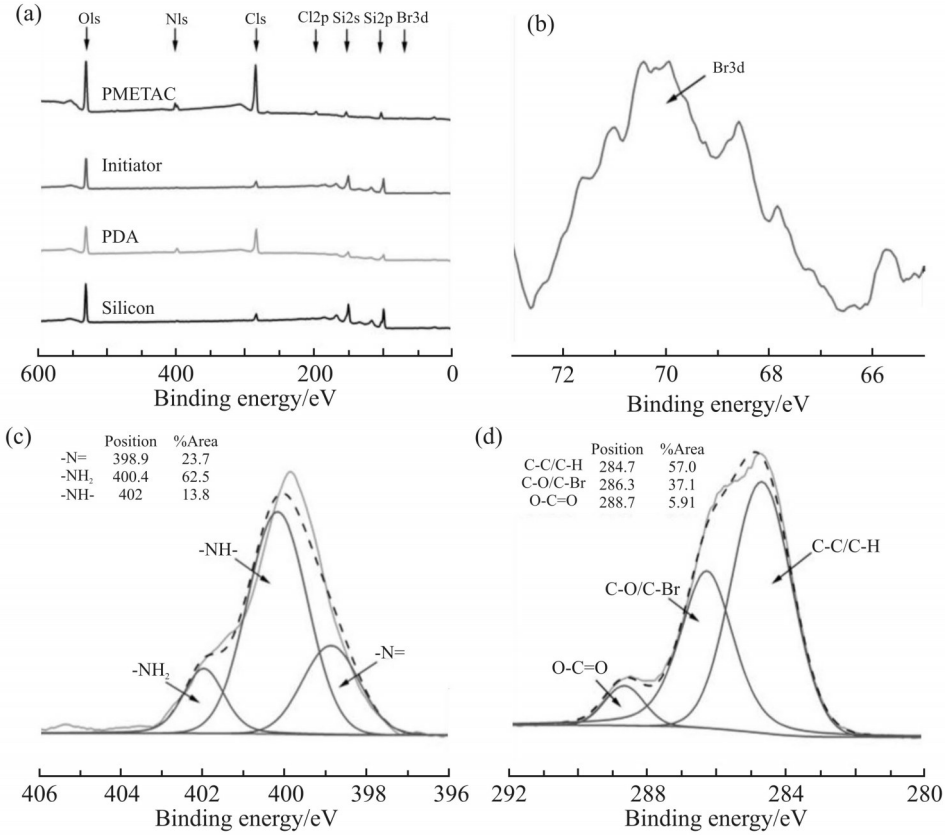


Fig. 2 (a) XPS full scan spectra of silicon, PDA coated silicon, initiators and PMETAC brushes grafted silicon samples ; (b) high resolution scan of Br3d from the initiators grafted silicon substrate; (c) high resolution scan of N1s from the silicon substrate with PDA coating; (d) high resolution C1s spectra of PMETAC brushes grafted silicon substrate

0.12 N/m)在敲击模式下测试,测试范围20 μm×20 μm,借助NanoScope Analysis软件对测试数据进行处理。

1.4.4 铜图案表面性能测试:铜图案表面电性能由海尔帕HPS 5108四探针电阻率测试仪测得。

2 结果与讨论

2.1 PMETAC聚合物刷表面化学组分分析及图案化研究

Fig.2(a)为原始硅片、PDA功能化硅片、接枝引发剂及接枝PMETAC聚合物刷硅片表面的XPS全扫描谱图。对于原始硅片,Si2p(103 eV)和O1s(533 eV)谱峰对应硅片表面氧化层的Si—O结构;硅片表面PDA功能化后,Si2s和Si2p的谱峰强度显著降低,而PDA苯环中的双碳结构使284.8 eV处的C1s谱峰强度明显增强,且在400.3 eV处出现了对应PDA分子链上N元素的N1s谱峰;接枝引发剂后,出现了对应引发剂末端的Br元素的Br3d(70 eV)谱峰(Fig.2(b)为接枝引发剂硅片表面的XPS高分辨率Br3d谱图),而引发剂结构中相对低的碳含量使C1s谱峰强度较PDA功能化硅片明显降低;进一步接枝PMETAC聚合物刷后,PMETAC刷主链上大量的C—O和C—H重复单元使C1s和O1s谱峰强度显著增强,且在200 eV和400.3 eV处出现了对应PMETAC刷中C元素和N元素的Cl2p谱峰和N1s谱峰。Fig.2(c)为PDA功能化硅片表面的XPS高分辨率N1s分谱图,在398.9 eV,400.4 eV和402 eV处的谱峰分别对应叔氨(—N=)、仲氨(—NH—)和伯氨(—NH_2)结构[12],相应的谱峰强度比例分别为23.7%,62.5%和13.8%。从图中可以看出,伯氨的含量较仲氨和叔氨少,这是因为多巴胺自聚过程中大部分伯氨成环转换成仲氨和叔氨,表明多巴胺的自聚反应比较充分,这对提高引发剂接枝密度进而提高PMETAC聚合物刷接枝密度起到重要的促进作用。Fig.2(d)为接枝PMETAC聚合物刷硅片表面的高分辨率C1s分谱图,在284.7 eV,286.3 eV和288.7 eV处的谱峰分别对应C—C/C—H,C—O/C—Br和O—C=O结构[13],相应的谱峰强度比例分为57.0%,37.1%和5.91%,与METAC单体中对应基团的比例基本一致,表明PMETAC聚合物刷在引发剂接枝表面的生长。以上结果表明,借助聚多巴胺超强的黏附性和化学反应活性可以实现光引发剂在基体表面的接枝,进而实现PMETAC聚合物刷的成功制备。

如Fig.3(a)所示,本文借助基于DMD动态投影系统(系统原理已在前期工作中进行了详细介绍[14])

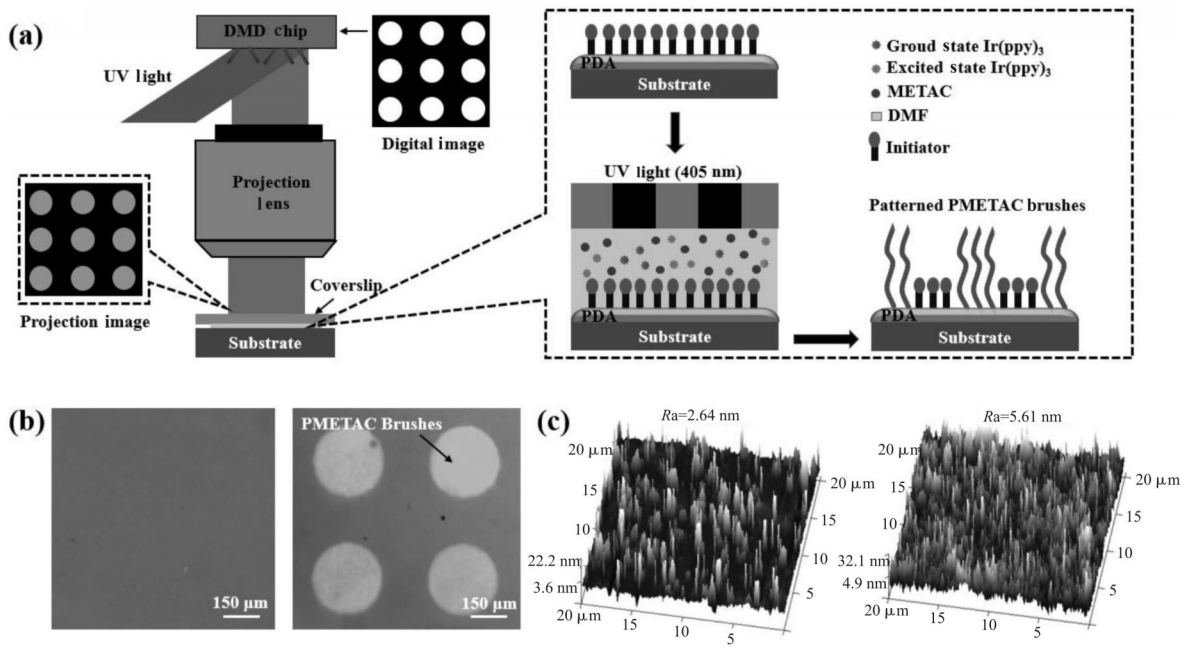


Fig. 3 (a) Schematic of the fabrication of patterned PMETAC brushes through light pattern produced by DMD-based projection system to selectively initiate ATRP reaction; (b) optical images from initiators grafted substrate and the PMETAC brushes patterned substrate; (c) AFM surface topography images of the initiators region and PMETAC brushes region

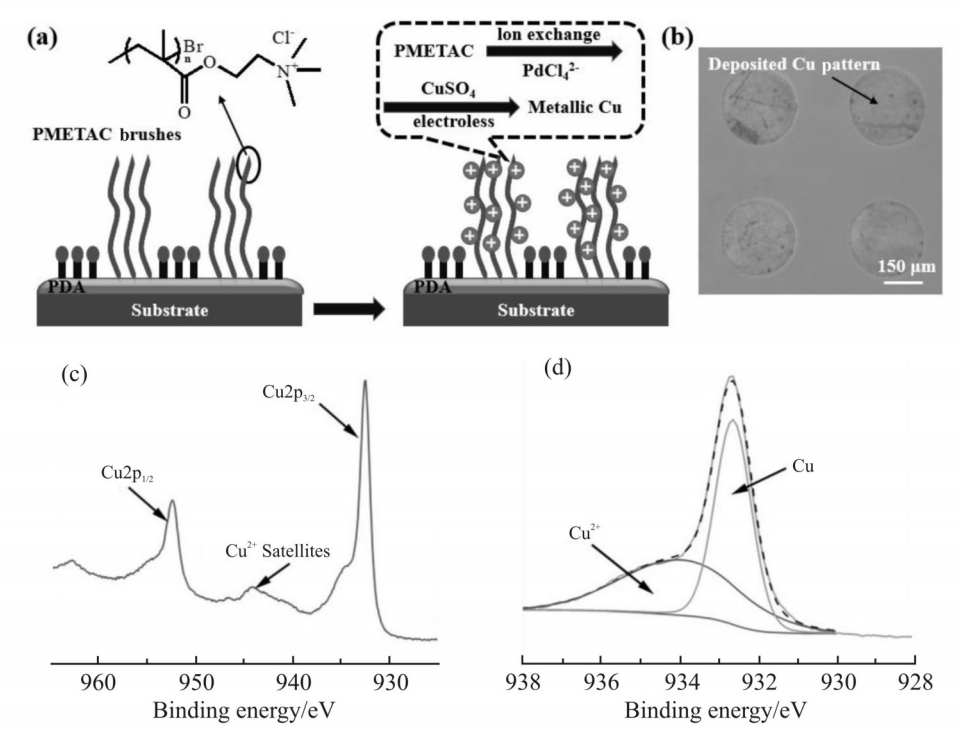


Fig. 4 (a)Schematic of the selective electroless deposition of Cu assisted by patterned PMETAC brushes; (b)optical microscope image of Cu deposited on the PMETAC brushes patterned substrate; (c)XPS wide scan and (d)high resolution Cu2p3/2 spectra of the Cu patterned substrate

的光调制技术调控光辐照以选择性引发表面ATRP反应制备了PMETAC聚合物刷图案。Fig.3(b)为接枝引发剂硅片和PMETAC聚合物刷图案化硅片表面的光学显微镜图像。由图可见，相较于接枝引发剂的硅片表面，PMETAC聚合物刷图案化后硅片表面能够观察到明显的具有亮度反差圆形图案。对照Fig.3(a)中的投影图像可知，PMETAC聚合物刷选择性地在光照区域生长，这是因为光辐照条件下，$Ir(ppy)_3$能够引发表面ATRP反应生成PMETAC刷，而在非光照条件下$Ir(ppy)_3$无法引发表面ATRP反应[15]。Fig.3(c)为引发剂区域和PMETAC聚合物刷图案区域的AFM表面形貌图像，由图可见，引发剂区域表面粗糙度为2.64 nm，而生长PMETAC聚合物刷后表面的粗糙度增大到5.61 nm。以上结果表明，通过DMD光调控引发表面ATRP可以实现PMETAC刷在基体表面的选择性生长以制备聚合物刷图案。

2.2 PMETAC聚合物刷图案选择性诱导铜沉积

聚合物刷诱导金属沉积包括催化剂分子在聚合物刷分子链内固定和无电金属沉积2个阶段，Fig.4(a)为PMETAC聚合物刷诱导铜沉积的原理图。Fig.4(b)为PMETAC聚合物刷图案化硅片沉积铜之后的光学显微镜图像，由图可见，金属铜选择性地沉积在PMETAC聚合物刷区域，和周围的硅基底形成鲜明的对比。PMETAC聚合物刷诱导铜沉积的原理是在金属催化剂溶液中，PMETAC刷末端带正电的季铵盐基团与可诱发无电沉积的活性离子$[PdCl_4]^{2-}$进行离子交换而将$[PdCl_4]^{2-}$固定在PMETAC聚合物刷分子链上，之后通过氧化还原反应将化学镀溶液中的铜离子还原为铜单质沉积在PMETAC聚合物刷图案表面。采用XPS对圆形图案区域的化学组成进行测试分析，Fig.4(c)为PMETAC聚合物刷图案化表面沉积金属铜之后的XPS扫描谱图，图中能够观察到932.45~936.5 eV之间的$Cu2p_{3/2}$谱峰、937~946 eV之间的Cu2p谱峰以及951~956 eV之间的$Cu2p_{1/2}$谱峰。Fig.4(d)为$Cu2p_{3/2}$谱峰的高分辨率分谱图，在933.9 eV和932.6 eV处的2个峰分别对应Cu^{2+}和Cu结构[13]。以上结果表明，借助PMETAC聚合物刷图案可以实现金属铜在基体表面的选择性无电沉积。

进一步研究了以PMETAC聚合物刷图案为模板制备的各种形状铜图案的适用性。Fig.5(a~d)为通过DMD光调控引发表面ATRP制备得到的各种形状(六边形、正方形、五边形和五角星形)PMETAC聚合物刷图案的光学显微镜图像，Fig.5(a-1~d-1)为不

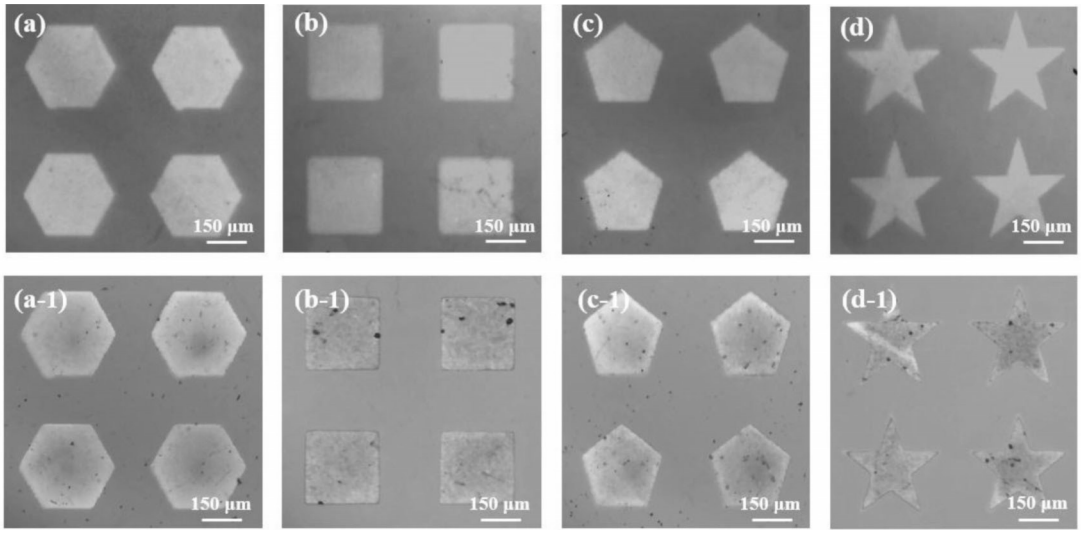


Fig. 5 Optical microscope images of the PMETAC brush patterns with various shapes and corresponding Cu patterns (suffix-1)
(a), (a-1): hexagon; (b), (b-1): square; (c), (c-1): pentagon; (d), (d-1): star

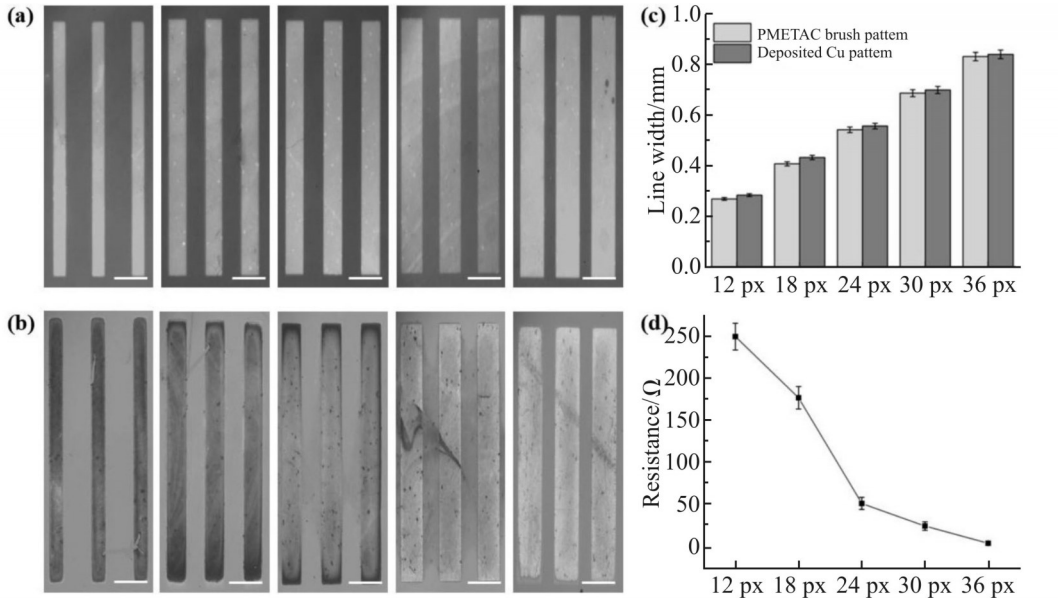


Fig. 6 Optical images of patterned PMETAC brushes (a)with various width and (b)corresponding Cu patterns(scale bar represents 1 mm); (c) dimensional analysis of PMETAC brush patterns and Cu patterns; (d) resistance of the copper patterns with various width

同形状PMETAC聚合物刷诱导铜选择性沉积后的光学显微镜图像。图中不同形状的铜图案结构完整、边界清晰,表明PMETAC聚合物刷图案诱导金属无电沉积不仅适用于简单形状铜图案的制备,在制备形状相对复杂的铜图案时,依然能够取得较好的效果,这将为各种复杂形状的电路制备提供一种可行方法。

2.3　铜图案表面电性能测试及应用研究

为了研究PMETAC聚合物刷图案辅助无电金属沉积制备铜图案的尺寸精度,本文设计了包含各种宽度(12 px(0.25 mm),18 px(0.39 mm),24 px(0.53 mm),30 px(0.67 mm)和36 px(0.81 mm))的数字图像用于调控光辐照制备PMETAC聚合物刷图案。Fig.6(a)和Fig.6(b)为制备得到的不同宽度的PMETAC刷图案及选择性沉积铜之后的光学显微镜图像。采用Image J软件对PMETAC刷微图案和铜图案的尺寸进行测量分析,由Fig.6(c)可知,各种尺寸的PMETAC刷图案的实际宽度均大于设计宽度,

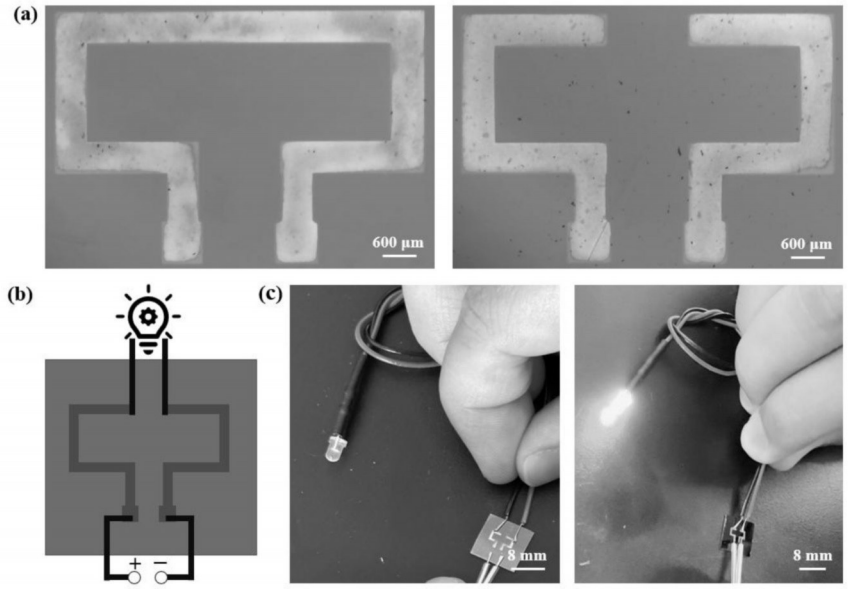


Fig. 7 (a) Cu circuits of various shapes fabricated on the silicon substrate; (b) schematic diagram of circuit connection based on Cu patterned silicon substrate; (c) change before and after applying 6 V voltage to connect Cu circuit

这是由于光的衍射造成ATRP反应向外延伸而使图案尺寸精度下降，沉积铜后图案宽度进一步增大，这是因为沉积在PMETAC刷图案表面的铜纳米颗粒可作为铜在厚度和宽度方向上继续生长的催化剂[13]。Fig.6(d)为各种宽度铜图案的电阻测试结果，从图中可以看出，电阻随着铜图案宽度的增加而明显降低(各种宽度图案的电阻分别为248.58 Ω，176.426 Ω，51.765 Ω，25.052 Ω和4.826 Ω)，这是因为铜导线的宽度越宽，表面积上流过的电流越大，电阻越小。

为进一步探索聚合物刷辅助铜沉积技术在电路制备中的应用，本文设计并制备了如Fig.7(a)所示的电路图案用于点亮发光二极管，其中电路尺寸为145 px(3.4 mm) ×214 px(5.0 mm)，线宽为18 px(0.39 mm)，Fig.7(b)为基于硅片表面铜图案的电路连接示意图，Fig.7(c)为电路接通前后的图像(电路接通过程视频见电子支持文件)。由图可见，当外部导线和硅片表面铜图案不连通时，二极管不会发光，而接通导线时则可以使二极管发光(施加电压为6 V)，表明硅片表面沉积的铜金属具有良好的导电性。以上结果表明了PMETAC聚合物刷微图案辅助铜选择性沉积技术在电路及微电子器件制备中的应用前景。

3 结论

借助聚多巴胺超强的黏附性和化学反应活性实现了光引发剂在硅基体表面的接枝，通过DMD光调控选择性引发表面ATRP在引发剂接枝表面制备了PMETAC聚合物刷图案。XPS、光学显微镜、AFM等分析结果表明，各种复杂形状PMETAC聚合物刷图案在硅基底表面成功制备。通过PMETAC刷末端带正电的季铵盐基团与可诱发无电沉积的活性离子$[PdCl_4]^{2-}$进行离子交换将金属催化剂固定在PMETAC聚合物刷分子链上，进而实现了金属铜在聚合物刷图案化表面的选择性沉积。对不同尺寸铜图案表面的电性能进行了表征分析，结果表明图案越宽，表面积上流过的电流越大，则电阻越小。铜图案表面良好的导电性及DMD光调控制备聚合物刷的多样性使图案化聚合物刷辅助铜沉积技术在复杂电路制备中展现出巨大的应用前景。

参考文献：

[1] Woo H, Kim S, Yoon S, *et al*. Highly flexible and transparent film heater with electrospun copper conductive network via junction-free structure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 886: 161191.

[2] Serrà A, Gómez E, Michler J, *et al*. Facile cost-effective fabrication of Cu@Cu_2O@CuO – microalgae photocatalyst with enhanced visible light degradation of tetracycline[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127477.

[3] Daoush W M, Albogmy T S, Khamis M A, *et al*. Syntheses and step- by- step morphological analysis of nano- copper- decorated carbon long fibers for aerospace structural applications[J]. Crystals, 2020, 10: 1090.

[4] Ghosh S. Electroless copper deposition: a critical review[J]. Thin Solid Films, 2019, 669: 641-658.

[5] Zhang Y, Zhang T, Shi H, *et al*. Electroless plating cycle process for high-conductivity flexible printed circuits[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9: 11991-12004.

[6] Sun P, Qiu M, Li M, *et al*. Stretchable Ni@NiCoP textile for wearable energy storage clothes[J]. Nano Energy, 2019, 55: 506-515.

[7] Yu Y, Yan C, Zheng Z. Polymer-assisted metal deposition (PAMD): a full-solution strategy for flexible, stretchable, compressible, and wearable metal conductors[J]. Advanced Materials, 2014, 26: 5508-5516.

[8] Li P, Zhang Y, Zheng Z. Polymer-assisted metal deposition (PAMD) for flexible and wearable electronics: principle, materials, printing, and devices[J]. Advanced Materials, 2019, 31: e1902987.

[9] Yuan K, Song T, Yang C, *et al*. Polymer-assisted space-confined strategy for the foot-scale synthesis of flexible metal-organic framework-based composite films[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143: 17526-17534.

[10] Liu X, Zhou X, Li Y, *et al*. Surface-grafted polymer-assisted electroless deposition of metals for flexible and stretchable electronics[J]. Chemistry – An Asian Journal, 2012, 7: 862-870.

[11] Liang S, Li Y, Zhou T, *et al*. Microfluidic patterning of metal structures for flexible conductors by in situ polymer-assisted electroless deposition[J]. Advanced Science, 2017, 4: 1600313.

[12] 赵梦雪, 孔米秋, 李光宪, 等. 多巴胺改性氧化石墨烯对TDE-85环氧树脂的增韧研究[J]. 高分子学报, 2018 (6): 721-732.
Zhao M X, Kong M Q, Li G X, *et al*. Toughening of TDE-85 epoxy resin by dopamine-modified graphene oxide[J]. Acta Polymerica Sinica, 2018(6): 721-732.

[13] Hussain N, Yousif M, Mehdi M, *et al*. Electroless deposition: a superficial route to synthesis of highly conductive electrospun nylon 6 nanofibers[J]. Fibers and Polymers, 2022, 23: 680-689.

[14] Zhao H, Gao H, Chen T, *et al*. Fabrication of patterned polymer brushes using programmable modulated light-excited controllable radical polymerization[J]. European Polymer Journal, 2022, 179: 11469.

[15] 赵海利, 马玉录, 马康, 等. 基于DMD数字掩模的光引发表面ATRP制备聚乙二醇聚合物刷微图案[J]. 高分子材料科学与工程, 2018,34(9): 148-155.
Zhao H L, Ma Y L, Ma K, *et al*. Fabrication of micropatterned poly (ethylene glycol) brushes via photo-initiated surface atom transfer radical polymerization under DMD digital mask projection[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(9): 148-155.

Fabrication of Cu Patterns via Patterned PMETAC Brushes Assisted Electroless Deposition and Its Application

Zhonghua Wei, Hao Gao, Shaoge Fu, Tao Chen, Haili Zhao

(*Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650504,China*)

ABSTRACT: A versatile method, based on the patterned surface assisted metal selective deposition, was developed for fabricating Cu patterns in this study. The polydopamine (PDA) adhesive layer was applied for the covalent immobilization of atom transfer radical polymerization (ATRP) initiator on silicon substrate. With 2-(methacryloyloxy) ethyl trimethylammonium chloride (METAC) as monomer, the patterned poly(2-(methacryloyloxy)ethyl trimethylammonium chloride) (PMETAC) brushes were generated by employing digital mirror device (DMD)-based light modulation technique to regulate the ATRP process. The chemical composition, geometric structure and surface morphology of the resulting patterns were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, optical microscopy and atomic force microscopy, the results indicate the successful fabrication of patterned PMETAC brushes. With the patterned PMETAC brushes as template, the immobilization of metal catalyst was achieved through the ionic exchange between the positively charged quaternary ammonium groups at the side chains of PMETAC brushes and metal anions $[PdCl_4]^{2-}$, leading to the selective deposition of copper. The electrical properties of Cu patterns with different sizes were studied and an experiment in which the wires are connected through a copper pattern on the surface of silicon wafer to light up a light-emitting diode was designed. The results demonstrate that the copper pattern obtained by this method shows excellent electrical conductivity. The research provides fundamental technical support for expanding the application of patterned polymer brushes assisted metal deposition technology in complex circuit preparation.

Keywords: polydopamine; patterned PMETAC brushes; electroless deposition; Cu patterns