

Autokatalityczne miedziowanie bezprądowe tworzyw polimerowych^{*)}

Marian Żenkiewicz^{1), **)}, Krzysztof Moraczewski¹⁾, Piotr Rytlewski¹⁾, Magdalena Stepczyńska¹⁾, Bartłomiej Jagodziński¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.371

Streszczenie: Artykuł stanowi przegląd wyników badań doświadczalnych dotyczących procesu autokatalitycznego miedziowania bezprądowego wybranych tworzyw polimerowych. Przedstawiono wpływ acetyloacetonianu miedzi(II) [Cu(acac)₂] i tlenku miedzi(II) (CuO), dodawanych łącznie do poliamidu 6 (PA6) lub kompozytu na osnowie z PA6, na przebieg tego procesu. Stwierdzono, że Cu(acac)₂ i CuO stosowane łącznie są skutecznymi prekursorami miedziowania, dzięki występującemu efektowi synergii, zwiększającemu szybkość tego procesu. Wykazano, że napromienianie laserowe powoduje powstawanie stożkowej struktury geometrycznej powierzchni PA6 zawierającej te prekursory. Materiał znajdujący się na wierzchołkach utworzonych stożków nie ulega ablacji i stanowi ochronę dla materiału usytuowanego niżej. Miedź osadzana w procesie autokatalitycznego miedziowania bezprądowego ma strukturę ziarnistą, a wielkość ziaren i grubość warstwy osadzonej miedzi zależą od czasu trwania procesu. Omówiono także wyniki badań nowego kompozytu na osnowie PA6, zawierającego prekursory Cu(acac)₂ i CuO oraz włókna szklane. Kompozyt ten charakteryzuje się dobrymi właściwościami przetwórczymi, a obecność w nim włókien szklanych wpływa na zwiększenie wytrzymałości adhezyjnej warstwy miedzi nanoszonej na ten kompozyt, chroniącej przed ablacją laserową polimer osnowy. Zaprezentowano efekty wstępnych badań trzech nowych kompleksów metaloorganicznych, w tym L-tyrozyny miedzi, która może być cennym prekursorem autokatalitycznego miedziowania bezprądowego materiałów polimerowych.

Słowa kluczowe: autokatalityczne metalizowanie bezprądowe, miedziowanie, kompozyty polimerowe, kompleksy metaloorganiczne.

Autocatalytic electroless copper plating of polymeric materials

Abstract: The paper presents a review of experimental studies related to the process of autocatalytic electroless copper plating of selected polymeric materials. The effect of copper(II) acetylacetonate [Cu(acac)₂] and copper(II) oxide (CuO), added together to polyamide 6 (PA6) or its composite on the metallization process is discussed. It was found that Cu(acac)₂ and CuO applied together are effective precursors for copper deposition due to a synergistic action of the precursors, increasing significantly the rate of deposition. It was also shown that laser irradiation caused the formation of conical structure of PA6 surface containing these precursors. The material located on the tops of the cones does not undergo ablation, acting as a mask protecting material situated below. Copper deposited in the autocatalytic electroless plating process has a grain structure. The grain size and the thickness of the deposited copper layer depend on the metallization time. The results of tests on new composite composed of PA6 matrix, Cu(acac)₂ and CuO precursors and glass fibers have been discussed. This composite is characterized by good processing properties. The glass fibers significantly increase the adhesion strength of the deposited copper layer, which protects the matrix polymer from laser ablation. The results of preliminary tests of three new organometallic complexes have been presented, from which L-tyrosine-copper can be a valuable precursor for autocatalytic electroless copper plating of polymeric materials.

Keywords: autocatalytic electroless metallization, copper plating, polymer composites, organometallic complexes.

¹⁾ Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Instytut Techniki, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz.

^{*)} Materiał zawarty w artykule prezentowano podczas Konferencji Pomerania-Plast 2016, która odbyła się w Międzyzdrojach w dniach 7–10 czerwca 2016 r.

^{**)} Autor do korespondencji; e-mail: marzenk@ukw.edu.pl

Wyniki badań nad autokatalitycznym miedziowaniem bezprądowym wybranych tworzyw polimerowych, zapoczątkowanych w 2009 roku, opublikowano w kilkunastu czasopismach naukowych, polskich i zagranicznych, opracowano też 3 patenty.

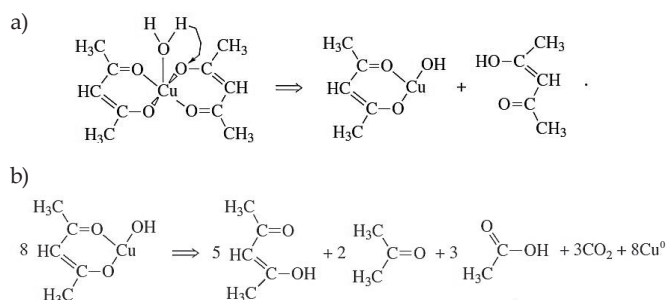
W niniejszym artykule, stanowiącym kontynuację tej tematyki [1], przedstawiono i podsumowano oryginalne wyniki naszych badań dotyczących efektu synergii dwóch prekursorów procesu autokatalitycznego miedziowania bezprądowego tworzyw polimerowych, a także wybranych elementów procesu metalizowania poliamidu PA6 oraz kompozytów na osnowie z tego polimeru. Wiedza z omawianego zakresu jest niezbędna zarówno technologom, jak i przetwórcom polimerów, ponieważ metalizowane tworzywa, dzięki korzystnym właściwościom mechanicznym, elektrycznym i cieplnym są coraz powszechniej stosowane w wielu dziedzinach techniki.

ACETYLOACETONIAN MIEDZI(II) I TLENK MIEDZI(II) JAKO PREKURSORY AUTOKATALITYCZNEGO MIEDZIOWANIA BEZPRĄDOWEGO

Najczęściej stosowanymi prekursorami w procesach autokatalitycznego metalizowania bezprądowego tworzyw polimerowych są metaloorganiczne kompleksy palladu. Kompleksy takie są bardzo drogie – koszt 100 g tris(trifenylofosfino)palladu(II) to ok. 2400 €, a koszt 100 g acetyloacetonianu palladu(II) – ok. 5380 €. W celu obniżenia kosztów procesu miedziowania bezprądowego podjęliśmy badania nad możliwością wykorzystania łącznie dwóch prekursorów w postaci acetyloacetonianu miedzi, oznaczanego dalej symbolem $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (cena za 100 g – 39 €), oraz tlenku miedzi(II) (cena za 100 g – 8 €), spodziewając się efektu synergii działania tych substancji.

$\text{Cu}(\text{acac})_2$ jest stabilny w temperaturze przetwórstwa większości polimerów, co umożliwia wprowadzanie go do osnowy polimerowej w procesie wytłaczania. Podczas rozpadu $\text{Cu}(\text{acac})_2$ pod wpływem ciepła wydziela się miedź metaliczna [$\text{Cu}(0)$] (schemat A) [2, 3].

We wspomnianym rozpadzie można wyróżnić dwa etapy. Na etapie (a) (schemat A) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ traci jeden ligand, który wydziela się w postaci acetyloacetonu. Na etapie (b) pozostałość $\text{Cu}(\text{acac})_2$ z etapu (a) rozkłada się do acetyloacetonu, acetonu, kwasu octowego, ditlenku węgla i miedzi metalicznej.

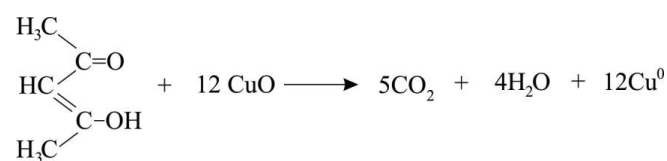


Schemat A

Z literatury wiadomo, że tlenek miedzi(II) (CuO) pod wpływem ciepła i w obecności substancji organicznych utlenia węgiel w nich zawarty do ditlenku węgla, wodor wiążę w postaci pary wodnej, a jednym z produktów tej reakcji jest miedź metaliczna [4]. W celu doświadczalnej weryfikacji doniesień literaturowych mieszaninę $\text{Cu}(\text{acac})_2$ i CuO , poddaną działaniu ciepła, badano metodą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR).

Ocenianą mieszaninę $\text{Cu}(\text{acac})_2$ i CuO , o zawartości do 50 % mas. każdego składnika, ogrzano do temp. 200 °C w celu zainicjowania reakcji rozpadu $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (por. schemat A). Analiza widm FT-IR próbek mieszaniny wykazała zwiększenie intensywności absorpcji pasma ok. 3450 cm^{-1} , w porównaniu z intensywnością absorpcji tego pasma w widmie próbki nieogrzonej, co odpowiada większej zawartości grup OH i jest wynikiem reakcji przedstawionych na schemacie A. Zaobserwowano też w widmach obu próbek zmniejszenie intensywności absorpcji pasma ok. 540 cm^{-1} , odpowiadające zmniejszeniu zawartości tlenku miedzi. Wskazuje to na przebiegający rozpad CuO do postaci $\text{Cu}(0)$, zgodny z doniesieniami w [4], w wyniku reakcji acetyloacetonu [jako produktu rozpadu $\text{Cu}(\text{acac})_2$] z tlenkiem miedzi. Aby to potwierdzić rejestrowano widma FT-IR mieszaniny acetyloacetonu i tlenku miedzi (skład: 50/50 % mas.) ogrzanej do temp. 200 °C. Zaobserwowano znaczne zmniejszenie intensywności absorpcji pasma ok. 540 cm^{-1} w widmie ogrzanej mieszaniny, co wskazywało na reakcję acetyloacetonu z tlenkiem miedzi i potwierdzało przedstawioną wyżej tezę [5].

Na podstawie uzyskanych danych zaproponowano model reakcji acetyloacetonu z tlenkiem miedzi (schemat B), z którego wynika, że jedna cząsteczka acetyloacetonu redukuje aż 12 cząsteczek CuO do postaci $\text{Cu}(0)$, co potwierdzono także metodą spektroskopii fotoelektronowej (XPS) [5, 6].



Schemat B

Można stwierdzić, że zastosowanie łącznie $\text{Cu}(\text{acac})_2$ i CuO jako prekursorów autokatalitycznego miedziowania bezprądowego zwiększa ilość wytrącanej miedzi metalicznej, a tym samym zwiększa szybkość procesu miedziowania.

SYNERGIA PREKURSORÓW $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ORAZ CuO ZASTOSOWANYCH W PROCESIE AUTOKATALITYCZNEGO BEZPRĄDOWEGO MIEDZIOWANIA POLIAMIDU

PA6, dzięki dobrym właściwościom mechanicznym, jest wykorzystywany jako tworzywo konstrukcyjne. Ponieważ prowadzone próby wytłaczania tego polimeru



Rys. 1. Wyniki miedziowania próbek kompozytów K2, K4, K7 i K9; w każdym wypadku 5 pierwszych próbek napromieniano impulsami o $E_{j1} = 40 \text{ mJ/cm}^2$, 5 kolejnych – impulsami o $E_{j2} = 120 \text{ mJ/cm}^2$; liczby pod każdą z próbek oznaczają liczbę impulsów laserowych [6]
 Fig. 1. Results of copper plating of K2, K4, K7 and K9 composite samples (for each series the first five samples were irradiated with laser pulses of fluence $E_{j1} = 40 \text{ mJ/cm}^2$, and next 5 pulses at fluence of $E_{j2} = 120 \text{ mJ/cm}^2$; numbers below each sample indicate number of pulses) [6]

z udziałem $\text{Cu}(\text{acac})_2$ i CuO zakończyły się pozytywnie, zdecydowano o wyborze tego tworzywa do dalszych badań [6].

Próbki przeznaczone do miedziowania przygotowano następująco: mieszanie granulat PA6, o odpowiedniej zawartości prekursorów $\text{Cu}(\text{acac})_2$ i CuO , dozowano do lejki i wytłaczano za pomocą dwuślimakowej wytłaczarki współbieżnej. Zastosowanie takiej wytłaczarki z segmentami intensywnego mieszania umożliwiło równomierne rozproszczenie cząstek prekursorów w uplastycznionym tworzywie. Uzyskaną wytłoczoną cieć i granulowano. Z tak przygotowanego tworzywa metodą wtryskiwania wytwarzano próbki w postaci płytek. Płytki te napromieniano za pomocą lasera ekscymerowego (długość fali promieniowania laserowego wynosiła 193 nm) impulsami (5–500 impulsów) o dwóch różnych wartościach jednostkowej energii napromienienia (E_j), wynoszącej $E_{j1} = 40 \text{ mJ/cm}^2$ lub $E_{j2} = 120 \text{ mJ/cm}^2$, większych niż wartość progowa ablacji PA6, odpowiednio,

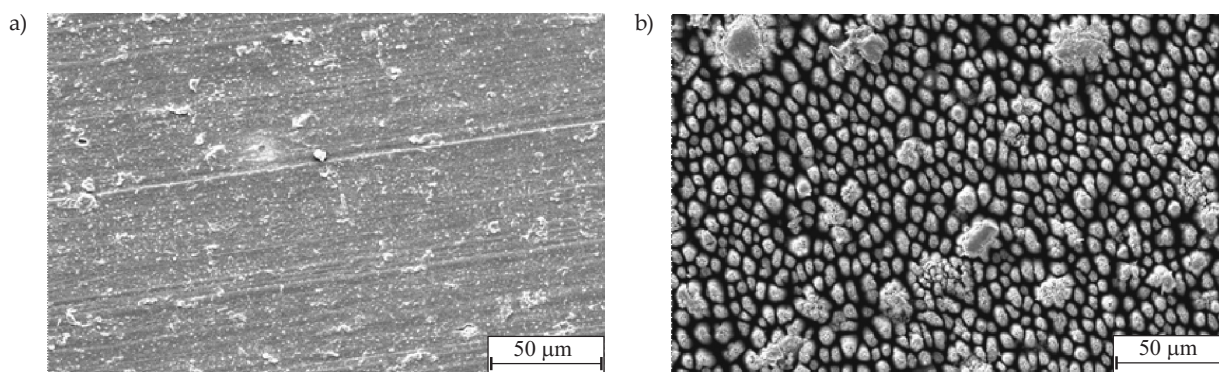
dwukrotnie i sześciokrotnie. Celem napromieniania laserowego było utworzenie klastrów miedzi metalicznej (w wyniku reakcji przedstawionych na schematach A i B), inicjujących proces miedziowania, a także zwiększenie chropowatości powierzchni próbek, poprawiające wytrzymałość adhezyjną warstwy osadzonej miedzi i poliamidu 6.

Tak przygotowane próbki metalizowano przy użyciu sześciokomponentowej kąpieli do miedziowania autokatali-

T a b e l a 1. Symbole i składy analizowanych próbek

T a b l e 1. Symbols and composition of analyzed samples

Symbol próbki	Zawartość składników kompozytów, % mas.		
	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	CuO	PA6
K2	15	0	85
K4	0	25	75
K7	9	15	76
K9	15	25	60



Rys. 2. Obrazy SEM próbek kompozytu K7: a) próbka nienapromieniana, b) próbka napromieniana (500 impulsów, $E_{j2} = 120 \text{ mJ/cm}^2$) [6]

Fig. 2. SEM images of samples from K7 series: a) not irradiated sample, b) irradiated sample (500 pulses, $E_{j2} = 120 \text{ mJ/cm}^2$) [6]

tycznego typu M-Copper 85 (MacDermid, USA) z formaldehydem jako reduktorem, w temp. 45–48 °C; szybkość osadzania miedzi wynosiła 1,75–2,25 $\mu\text{m}/30 \text{ min}$.

Symbole i składy badanych kompozytów przedstawia tabela 1, natomiast wyniki miedziowania ilustruje rys. 1. Kompozyt K2 zawiera tylko prekursor $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (15 % mas. – maks. zawartość przyjęta w tych badaniach), a kompozyt K4 – tylko CuO (25 % mas. – maks. zawartość przyjęta w tych badaniach). Tylko w wypadku próbek kompozytów K2 i K4, napromienianych 500 impulsami laserowymi o $E_{j2} = 120 \text{ mJ/cm}^2$, został zainicjowany proces autokatalitycznego miedziowania. Natomiast w wypadku próbek kompozytów K7 i K9 proces zachodził już wówczas, gdy zastosowano 50 impulsów o $E_{j1} = 40 \text{ mJ/cm}^2$ [6].

Znacznie lepsze efekty miedziowania próbek kompozytów z udziałem obu prekursorów wynikają z większej zawartości klastrow miedzi utworzonych na powierzchni metalizowanych płytek powstających w reakcji acetyloacetonu z CuO (por. schematy A i B). Stanowi to doświadczalne potwierdzenie występowania efektu synergii działania $\text{Cu}(\text{acac})_2$ i CuO w procesie miedziowania bezprądowego PA6.

Obrazy SEM powierzchni próbek kompozytów o średniej zawartości prekursorów [9 % mas. $\text{Cu}(\text{acac})_2$ i 15 % mas. CuO], nienapromienianych i napromienianych laserowo przedstawia rys. 2. Powierzchnia napromienianej próbki w istotnym stopniu się zmienia. Znikają nierówności będące repliką powierzchni formy wtryskowej (rys. 2a), powstają też struktury stożkowe. Stożkowy kształt oraz granularna struktura powierzchni to typowe efekty ablacji. Powstające stożki wydłużają się w wyniku ciągłego ubytku znajdującego się między nimi materiału, co świadczy o tym, że materiał znajdujący się na wierzchołkach nie ulega ablacji lub ulega jej w znacznie mniejszym stopniu niż materiał znajdujący się między stożkami. Wierzchołki powstających stożków, odporne na działanie promieniowania laserowego, stanowią ochronę dla materiału usytuowanego pod nimi. Są to klastry miedzi, czego potwierdzeniem jest powstawanie w efekcie działania na nie FeCl_3 chlorek miedzi(II).

Wymiary ziaren i grubość warstwy osadzonej miedzi zależą od czasu miedziowania. Obrazy SEM powierzchni i przekrojów próbek kompozytu K7 miedziowanych w różnym czasie przedstawia rys. 3. Wraz z wydłużaniem czasu miedziowania rosną zarówno wymiary ziaren, jak i grubość warstwy osadzonej miedzi metalicznej, która wynosi od ok. 10 do ok. 25 μm [6].

WŁÓKNA SZKLANE JAKO STYMULATORY POPRAWY ADHEZJI MIĘDZY WARSTWĄ MIEDZI I KOMPOZYTEM POLIAMIDOWYM

Ze względu na duże znaczenie kompozytów poliamidowych jako materiałów konstrukcyjnych, w tym także jako nośników obwodów drukowanych, zbadano również nowy kompozyt na podstawie poliamidowej (46 % mas. PA6) zawierający 9 % mas. $\text{Cu}(\text{acac})_2$, 15 % mas. CuO i 30 % mas. włókien szklanych. Oznaczono go symbolem N. Przygotowanie próbek kompozytu N oraz proces ich autokatalitycznego miedziowania bezprądowego zrealizowano zgodnie z wcześniejszym opisem.

Efekty miedziowania kompozytu N, napromienianego różną liczbą impulsów laserowych o energii jednostkowej równej 120 mJ/cm^2 , przedstawiono na rys. 4 [6].

Warstwa metalicznej miedzi osadza się na powierzchni kompozytu N już po napromienianiu go pięcioma impulsami laserowymi. Wizualnie najlepszą warstwę uzyskano po zastosowaniu 5 i 10 impulsów laserowych. Po napromienianiu za pomocą większej liczby impulsów warstwy osadzonej miedzi są ciemniejsze i bardziej niejednorodne, co może być spowodowane zwiększeniem chropowatości powierzchni kompozytu. Według autorów [7], im większa jest chropowatość miedziowanej powierzchni, tym osadzona warstwa miedzi jest ciemniejsza.

Wpływ liczby impulsów laserowych na zmiany struktury geometrycznej powierzchni próbek kompozytu N przedstawia rys. 5. Rosnąca liczba impulsów lasera zwiększa liczbę odsłoniętych na powierzchni próbek włókien szklanych, stanowiących wzmocnienie kompozytu N. Na powierzchni próbki napromienianej za pomocą 50 impulsów