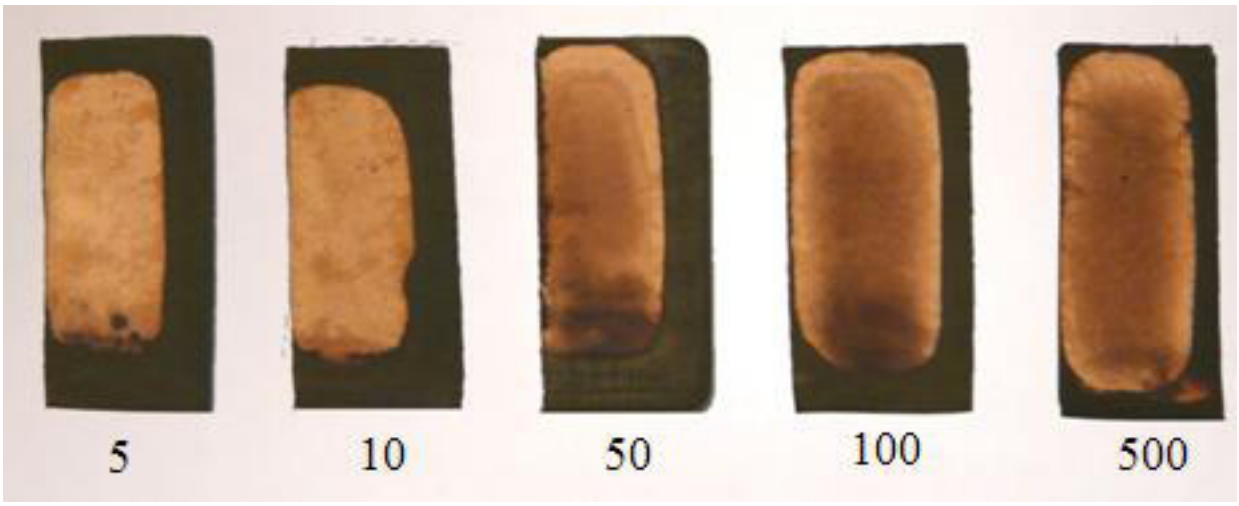


Rys. 4. Efekty miedziowania kompozytu N napromienianego różną liczbą impulsów (liczbę impulsów określa liczba znajdująca się pod każdą z próbek) o energii jednostkowej E_{j2} = 120 mJ/cm² [6]

Fig. 4. Results of copper plating of N composite irradiated at fluence of E_{j2} = 120 mJ/cm² with different number of pulses (numbers below each sample indicate number of pulses) [6]

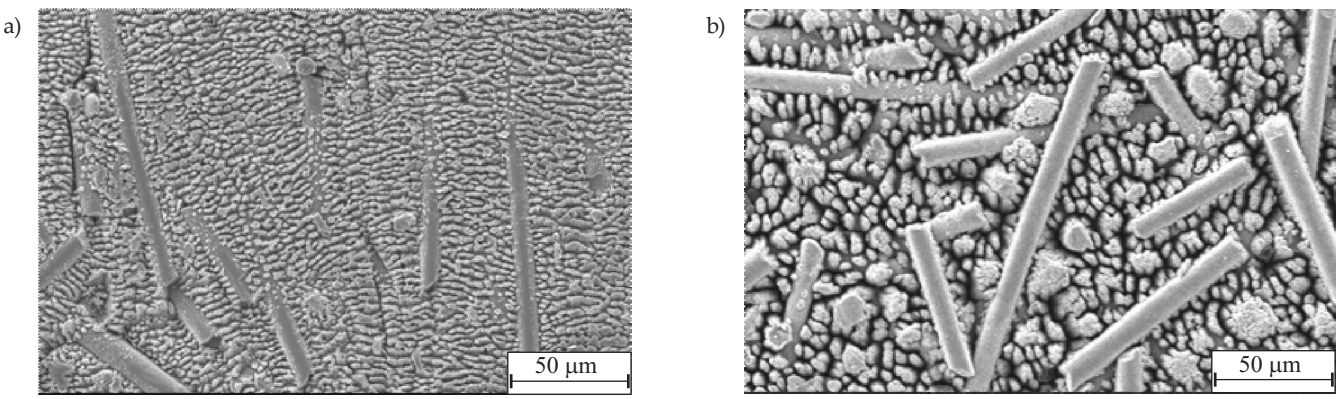
sów włókna te są widoczne (rys. 5a), przy czym niektóre z nich są całkowicie odsłonięte. Na tej podstawie można stwierdzić, że w wyniku ablacji została usunięta warstwa wierzchnia (WW) osnowy polimerowej o grubości równej co najmniej średnicy włókien, tzn. około 10 μm. Na powierzchni próbki napromienianej za pomocą 500 impulsów laserowych w niektórych miejscach widać odsłonięte włókna, leżące jedno nad drugim (rys. 5b), co dowodzi, że grubość wytrawionej warstwy wynosi co najmniej 20 μm.

Pod wpływem laserowego napromieniania powierzchnia badanych próbek kompozytu N uległa wyraźnym zmianom. Powstały na niej struktury kolumnowe, typowe efekty procesu ablacji laserowej, widoczna była ziarnista struktura miedzi metalicznej o wymiarach ziaren i grubości osadzonej warstwy zależnych od czasu miedziowania (rys. 5b). W przyjętych przez nas warunkach miedziowania grubość tej warstwy wynosi od ok. 10 μm do ok. 25 μm. Na podstawie analizy EDS ustalono, że wierzchołki powstałych kolumn są pokryte miedzią lub związkami miedzi, ponadto wskutek laserowego napromieniania zwiększa się stężenie atomów miedzi w WW badanych próbek [6].

Znajdujące się w kompozycie N włókna szklane chronią przed ablacją laserową polimer leżący pod nimi, dzięki temu pod włóknami pozostają lamele niewytrawionego materiału (rys. 6).

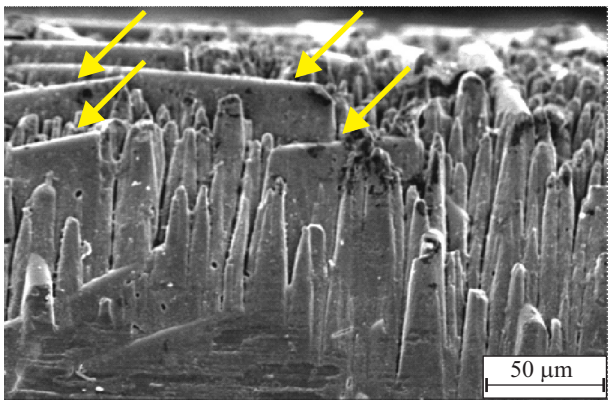
Wyniki badań wytrzymałości adhezyjnej (σ_a) złącz miedzi osadzonej na próbkach napromienianych za pomocą 50 impulsów laserowych o E_{j1} = 40 mJ/m² (próbki: K7_1 i N_1) lub E_{j2} = 120 mJ/m² (próbki: K7_3 i N_3) przedstawia rys. 7a. Wytrzymałość adhezyjną złącz miedzi osadzonej na próbkach napromienianych za pomocą 500 impulsów laserowych o E_{j1} = 40 mJ/m² (próbki: K7_2 i N_2) i E_{j2} = 120 mJ/m² (próbki: K7_4 i N_4) przedstawia rys. 7b. Badania wytrzymałości adhezyjnej przeprowadzono metodą odrywania [6].

Trzykrotne zwiększenie jednostkowej energii napromieniania (z 40 do 120 mJ/m²) za pomocą 50 impulsów



Rys. 5. Obrazy SEM powierzchni próbek kompozytu N napromienianego za pomocą: a) 50 impulsów, b) 500 impulsów o energii jednostkowej E_{j2} = 120 J/cm² [6]

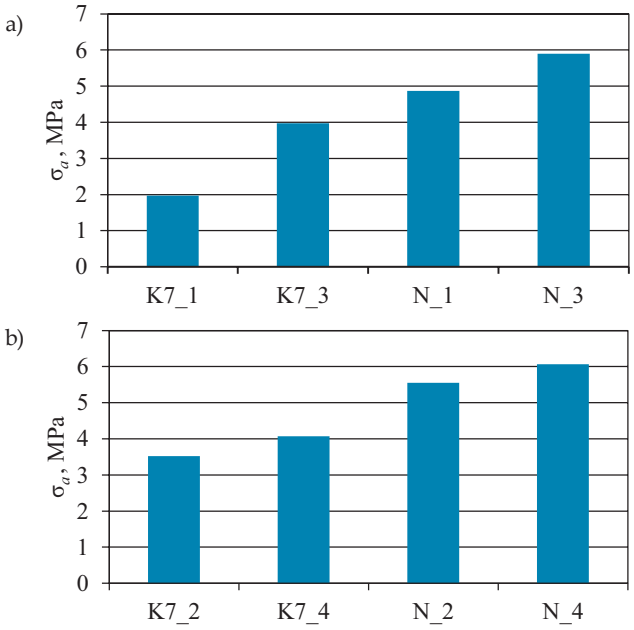
Fig. 5. SEM images of surface of N composite samples irradiated with: a) 50 pulses, b) 500 pulses (E_{j2} = 120 J/cm²) [6]



Rys. 6. Obrazy SEM powierzchni próbki kompozytu N z widocznymi lamelami (zaznaczone strzałkami) niewytrawionego kompozytu [6]

Fig. 6. SEM images of composite N sample surface with visible lamellas (marked with arrows) of non-etched composite [6]

lasera spowodowało ponad dwukrotne zwiększenie wytrzymałości złącza (σ_a) (z 1,97 do 3,97 MPa) w wypadku próbek niezawierających włókien szklanych (próbki K7_1 i K7_3) i zwiększenie wartości σ_a o ponad 21 % (z 4,87 do 5,9 MPa) w wypadku próbek kompozytu N (próbki N_1 i N_3) z włóknem szklanym (rys. 7a). Taki efekt mógł być spowodowany większą chropowatością powierzchni próbek napromienianych impulsami o energii jednostkowej E_{j2} = 120 mJ/m^2, co jest związane z większą intensywnością procesu ablacji laserowej. Znacznie mniej wyraźne zwiększenie wytrzymałości σ_a następuje po analogicznym zwiększeniu energii jednostkowej napromieniania próbek za pomocą 500 impulsów laserowych (rys. 7b).



Rys. 7. Wytrzymałość adhezyjna (σ_a) złącz osadzonej warstwy miedzi metalicznej i podłoża poliamidowego (opis symboli w tekście) [6]

Fig. 7. Adhesion strength (σ_a) of deposited copper layer and polyamide substrate joints (description of symbols in the text) [6]

Stwierdzono, że włókna szklane wprowadzone do osnowy poliamidowej znacznie poprawiają wytrzymałość adhezyjną złącz osadzonej warstwy miedzi metalicznej i polimerowego podłoża. Wytrzymałość ta w wypadku próbki N_1 jest prawie 2,5 krotnie większa niż w wypadku próbki K7_1. Większą wytrzymałość adhezyjną złącz osadzonej miedzi metalicznej i powierzchni próbek N_1 lub N_3 można tłumaczyć tym, że zawarte w tych próbkach włókna szklane wzmacniają adhezję osadzanej miedzi, a tym samym pełnią rolę promotorów adhezji złącza.

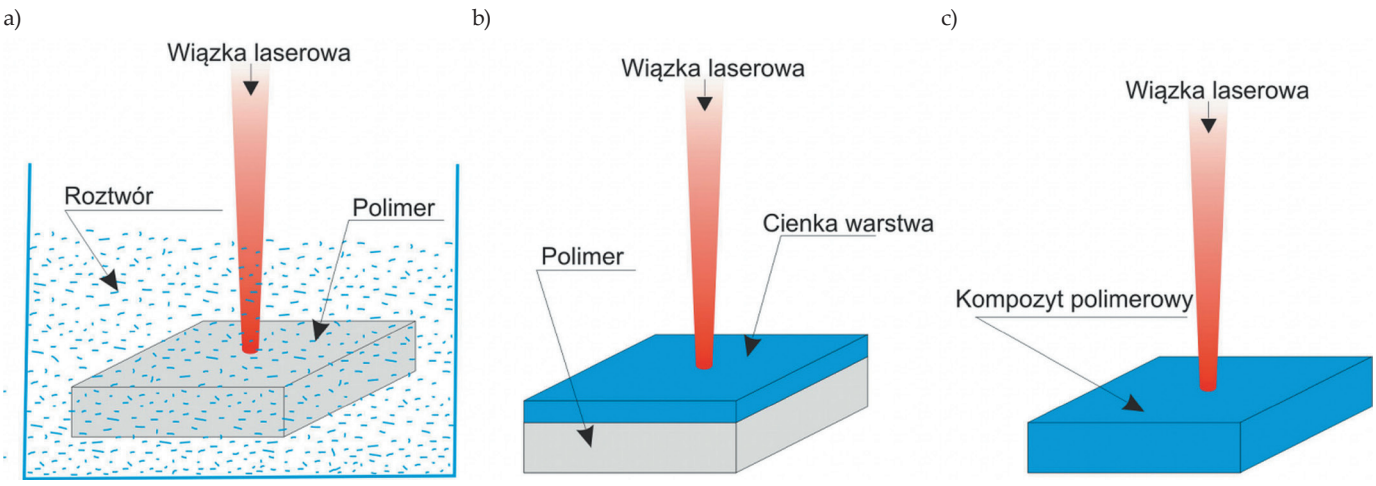
Badania wpływu zawartości włókien szklanych w kompozytach na osnowie PA6 na wytrzymałość adhezyjną złącza warstwy miedzi naniesionej w procesie autokatalitycznego miedziowania bezprądowego i powierzchni poliamidu wykazały, że wraz ze wzrostem udziału włókien szklanych (do 30 % mas.) w kompozycie wytrzymałość ta wyraźnie się zwiększa. Przyczyną tego zjawiska jest łatwiej zachodząca redukcja miedzi z prekursorów znajdujących się na powierzchni włókien szklanych, gdyż pod wpływem promieniowania laserowego nagrzewają się one do wyższej temperatury niż osnowa PA6. Zdjęcia SEM obrazują to zjawisko, którego efektem jest znacznie większa koncentracja Cu(0) na powierzchni włókien szklanych niż w otaczającej je osnowie PA6 [8].

Wytrzymałość adhezyjna warstw metalicznych osadzanych na materiałach polimerowych, w zależności od rodzaju osadzanego metalu i metalizowanego tworzywa, wynosi od 0,1 do 2 MPa [9, 10]. W niektórych wypadkach, po zastosowaniu specjalnych, drogich metod przygotowania powierzchni metalizowanego materiału polimerowego wytrzymałość adhezyjna osiąga wartość do 8,5 MPa [11]. Wyniki przedstawione na rys. 7 można więc uznać za bardzo dobre.

PERSPEKTYWY WYKORZYSTANIA NOWYCH KOMPLEKSÓW METALOORGANICZNYCH

Kompleksy metaloorganiczne są wykorzystywane w autokatalitycznym metalizowaniu bezprądowym tworzyw polimerowych za pomocą promieniowania laserowego. Kompleksami pokrywa się powierzchnię tworzywa polimerowego lub wprowadza je jako dodatek do tworzywa (rys. 8). W wyniku promieniowania laserowego następuje redukcja tych kompleksów i lokalne wytrącanie metalu, tworzącego aktywne centra autokatalitycznego metalizowania bezprądowego. Z analizy dostępnej literatury wynika, że dotychczas określono możliwości aplikacyjne tylko niewielkiej liczby kompleksów metaloorganicznych, przydatnych do autokatalitycznego metalizowania bezprądowego za pomocą promieniowania laserowego.

Korzystając z doświadczeń uzyskanych w toku badań dotyczących zastosowania Cu(acac)$_2$ w procesach miedziowania tworzyw polimerowych [12–16], podjęliśmy prace nad nowymi kompleksami metaloorganicznymi [17], zsyntetyzowanymi na Politechnice Wrocławskiej



Rys. 8. Sposoby metalizowania z wykorzystaniem promieniowania laserowego; kompleksy metaloorganiczne w postaci: a) roztworu, b) cienkiej warstwy naniesionej na powierzchnię metalizowanego tworzywa, c) w całej objętości metalizowanego tworzywa
Fig. 8. Methods of metallization using laser radiation (organometallic complexes in the form of: a) solution, b) thin layer deposited on the surface of metallized material, c) in the entire volume of metallized material)

[18–20]. Celem badań były możliwości aplikacyjne tych kompleksów w miedziowaniu bezprądowym materiałów polimerowych, z wykorzystaniem technik laserowych oraz plazmowych. Przedmiotem badań były metaloorganiczne kompleksy miedzi:

– di(L-tyrozyno)miedź(II) o wzorze: $\{[Cu(L\text{-}tyr)_2]\}_n$ – kompleks A,

– 7,5 hydrat chromiano(IV) tris(2,2′-dipirydylo)miedzi(II) o wzorze: $[Cu(bpy)_3][CrO_4] \cdot 7{,}5\ H_2O$ – kompleks B,

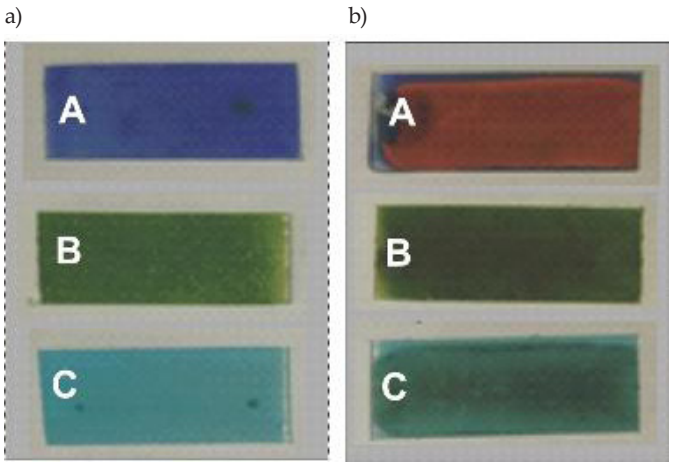
– metanolowy di(2,2′-dipirydylo) siarczan(VI) miedzi(II) o wzorze: $[Cu(bpy)_2(O_2SO_2)] \cdot CH_3OH$ – kompleks C.

Są to nowe, niedostępne na rynku kompleksy, a ich postać strukturalną określono na podstawie badań metodą spektroskopii rentgenowskiej. Metodykę syntezy i wyniki badań budowy tych kompleksów szczegółowo przedstawiono w [18–20].

Synteza tych trzech kompleksów jest stosunkowo prosta i niedroga, co było podstawowym argumentem uzasadniającym podjęcie badań. W celu określenia przydatności tych kompleksów w procesie miedziowania bezprądowego z wykorzystaniem techniki laserowej, wprowadzono je do osnowy żywicy poliuretanowej typu B4060 (Haering, Niemcy). W ramach badań wstępnych wytworzono próbki kompozytów zawierających 10, 15, 20, 25 lub 30 % mas. każdego (odrębnie) badanego kompleksu. Próbki napromieniano przy użyciu lasera ekscymerowego ArF (λ = 193 nm) za pomocą 50, 100, 200 lub 500 impulsów o jednostkowej energii promieniowania równej: 50, 100 lub 300 mJ/cm^2. Tak zmodyfikowane próbki miedziowano w kąpieli M-Copper 85 (MacDermid, USA) w temp. 46 °C przez 60 min przy użyciu formaldehydu jako reduktora jonów miedzi.

Efekty bezprądowego metalizowania próbek zawierających badane kompleksy, napromienianych przy użyciu 500 impulsów laserowych o jednostkowej energii równej 50 mJ/m^2, przedstawia rys. 9. Jedynie w wypadku próbki zawierającej kompleks A jest widoczna osadzona warstwa miedzi. Próbki z udziałem kompleksów B i C, bez względu na ich zawartość w materiale próbek oraz stosowane parametry procesu, nie zostały zmetalizowane.

Kompleks A jest obecnie przedmiotem badań szczegółowych, wyjaśniających mechanizm redukcji i osadzania się miedzi na warstwie wierzchniej materiału poliuretanowego napromienianego laserowo. Na podstawie wyników tych badań zostaną określone możliwości zastosowania kompleksu A w procesach bezprądowego metalizowania materiałów polimerowych z wykorzystaniem promieniowania laserowego, jak również w metalizowaniu bezprądowym z wykorzystaniem technik plazmowych.



Rys. 9. Próbki poliuretanowe zawierające badane kompleksy (A, B i C): a) przed laserowym napromienianiem i metalizowaniem, b) po laserowym napromienianiu i metalizowaniu
Fig. 9. Images of polyurethane samples containing the studied complexes (A, B and C compounds): a) before laser irradiation and metallization, b) after laser irradiation and metallization

PODSUMOWANIE

– Acetyloacetonian miedzi(II) i tlenek miedzi(II), dodane łącznie do poliamidowej osnowy polimerowej, są skutecznymi prekursorami autokatalitycznego miedziowania bezprądowego, dzięki występującemu efektowi synergii. Przy odpowiednim udziale jednego z prekursorów nawet niewielki udział drugiego z nich zwiększa w znaczny sposób szybkość procesu metalizowania.

– Napromienianie laserowe powoduje powstawanie stożkowej struktury geometrycznej powierzchni poliamidu 6, zawierającego prekursory metalizowania w postaci $Cu(acac)_2$ i CuO. Warstwa, głównie miedzi metalicznej, osadzona na wierzchołkach stożków nie ulega ablacji i stanowi ochronę dla materiału usytuowanego w niższych warstwach. Zwiększenie liczby impulsów laserowych wpływa na wysokość stożków oraz na zawartość miedzi w warstwie wierzchniej kompozytu, przyspiesza tym samym proces autokatalitycznego miedziowania bezprądowego.

– Miedź osadzana na powierzchni kompozytu w procesie autokatalitycznego miedziowania bezprądowego ma strukturę ziarnistą. Wielkość ziaren i grubość warstwy miedzi osadzanej zależą od czasu metalizowania.

– Nowy kompozyt składający się z osnowy PA6, prekursorów metalizowania w postaci $Cu(acac)_2$ i CuO oraz włókien szklanych charakteryzuje się dobrymi właściwościami przetwórczymi, umożliwiającymi łatwe wytłaczanie i wtryskiwanie. Włókna szklane zwiększają wytrzymałość mechaniczną kompozytu, a także w istotnym stopniu wytrzymałość adhezyjną złącza warstwy miedzi nanoszonej na kompozyt i jego powierzchni.

– Włókna szklane zawarte w nowym kompozycie chronią przed ablacją laserową stanowiący osnowę polimer, leżący pod nimi. W efekcie pod włóknami pozostają lamele niewytrawionego materiału.

– Nowy kompleks metaloorganiczny L-tyrozyny miedzi, będący przedmiotem prowadzonych przez nas badań, może być cennym prekursorem autokatalitycznego miedziowania bezprądowego materiałów polimerowych.

Artykuł został częściowo sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/11/D/ST8/03423.

LITERATURA

[1] Żenkiewicz M., Moraczewski K., Rytlewski P. i in.: *Polimery* **2017**, *3*, 163. http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.163
[2] Nasibulin A.G., Ahonen P.P., Richard O. i in.: *Journal of Nano Research* **2001**, *3*, 385.
[3] Nasibulin A.G., Shurigina L.I., Kauppinem E.I.: *Colloid Journal* **2005**, *67*, 1. http://dx.doi.org/10.1007/PL00021805
[4] Bielański A.: „Podstawy chemii nieorganicznej", PWN, Warszawa 2002.
[5] Rytlewski P.: *Electrochimica Acta* **2012**, *61*, 191. http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.006
[6] Moraczewski K.: „Nowy kompozyt polimerowy przeznaczony do metalizowania autokatalitycznego", Rozprawa Doktorska, Wydział Mechaniczny Technologiczny Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012.
[7] Norkus E., Vaskelis A., Jaciauskiene J. i in.: *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 3495. http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.09.043
[8] Rytlewski P.: *Surface Engineering* **2013**, *29*, 713. http://dx.doi.org/10.1179/1743294413Y.0000000112
[9] Zaporojtchenko V., Zekonyte J., Faupel F.: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2007**, *265*, 139. http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2007.08.040
[10] Lu Y., Xue L., Li F.: *Surface and Coatings Technology* **2010**, *205*, 519. http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.020
[11] Li W.T., Charters R.B., Luther-Davies B., Mar L.: *Applied Surface Science* **2004**, *233*, 227. http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.03.220
[12] Rytlewski P., Żenkiewicz M.: *Journal of Achievements of Materials and Manufacturing Engineering* **2013**, *37*, 59.
[13] Rytlewski P.: *Materials and Manufacturing Processes* **2014**, *29*, 1111. http://dx.doi.org/10.1080/10426914.2014.912316
[14] Rytlewski P.: *Surface and Coatings Technology* **2014**, *259*, 660. http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.015
[15] Moraczewski K., Rytlewski P., Malinowski R. i in.: *Materials Chemistry and Physics* **2015**, *153*, 135. http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.12.045
[16] Żenkiewicz M., Moraczewski K., Rytlewski P. i in.: *Archives of Materials Science and Engineering* **2015**, *74*, 67.
[17] Projekt SONATA nr 2013/11/D/ST8/03423 pt.: „Nowe kompleksy metaloorganiczne i ich zastosowanie w procesach metalizowania bezprądowego tworzyw polimerowych" realizowany na Uniwersytecie Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy.
[18] Wojciechowska A., Daszkiewicz M., Bieńko A.: *Polyhedron* **2009**, *28*, 1481. http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2009.02.031
[19] Wojciechowska A., Pietraszko A., Bronowska W. i in.: *Polyhedron* **2010**, *29*, 2574. http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2010.06.003
[20] Wojciechowska A., Jezierska J., Bieńko A., Daszkiewicz M.: *Polyhedron* **2011**, *30*, 1547. http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2011.03.013

Otrzymano 27 VI 2016 r.