

# Autokatalityczne miedziowanie bezprądowe tworzyw polimerowych<sup>\*)</sup>

Marian Żenkiewicz<sup>1), \*\*)</sup>, Krzysztof Moraczewski<sup>1)</sup>, Piotr Rytlewski<sup>1)</sup>, Magdalena Stepczyńska<sup>1)</sup>, Bartłomiej Jagodziński<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.371](https://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)<sub>2</sub>] 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)<sub>2</sub> 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)<sub>2</sub> 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)<sub>2</sub>] 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)<sub>2</sub> 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)<sub>2</sub> 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.

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

<sup>\*)</sup> Materiał zawarty w artykule prezentowano podczas Konferencji Pomerania-Plast 2016, która odbyła się w Międzyzdrojach w dniach 7–10 czerwca 2016 r.

<sup>\*\*)</sup> 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.

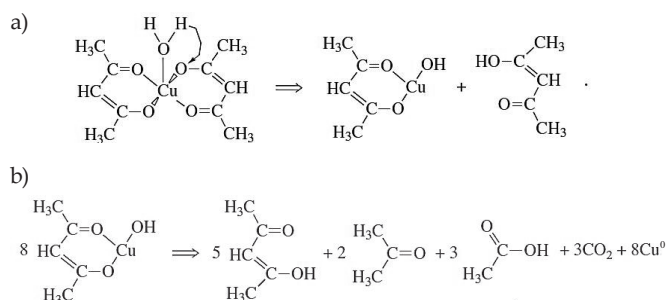
W niniejszym artykule, stanowiącym kontynuację tej tematyki [1], przedstawiono i podsumowano oryginalne wyniki naszych badań dotyczących efektu synergii dwóch prekursorów procesu autokatalitycznego miedziowania bezprądowego tworzyw polimerowych, a także wybranych elementów procesu metalizowania poliamidu 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.

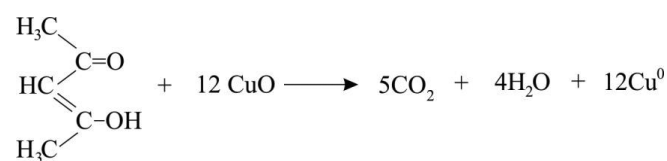


Schemat A

Z literatury wiadomo, że tlenek miedzi(II) ( $\text{CuO}$ ) 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  $\text{CuO}$ , poddaną działaniu ciepła, badano metodą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR).

Ocenianą mieszaninę  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  i  $\text{CuO}$ , 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  $\text{cm}^{-1}$ , 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  $\text{cm}^{-1}$ , odpowiadające zmniejszeniu zawartości tlenku miedzi. Wskazuje to na przebiegający rozpad  $\text{CuO}$  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  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{CuO}$  do postaci  $\text{Cu}(0)$ , co potwierdzono także metodą spektroskopii fotoelektronowej (XPS) [5, 6].

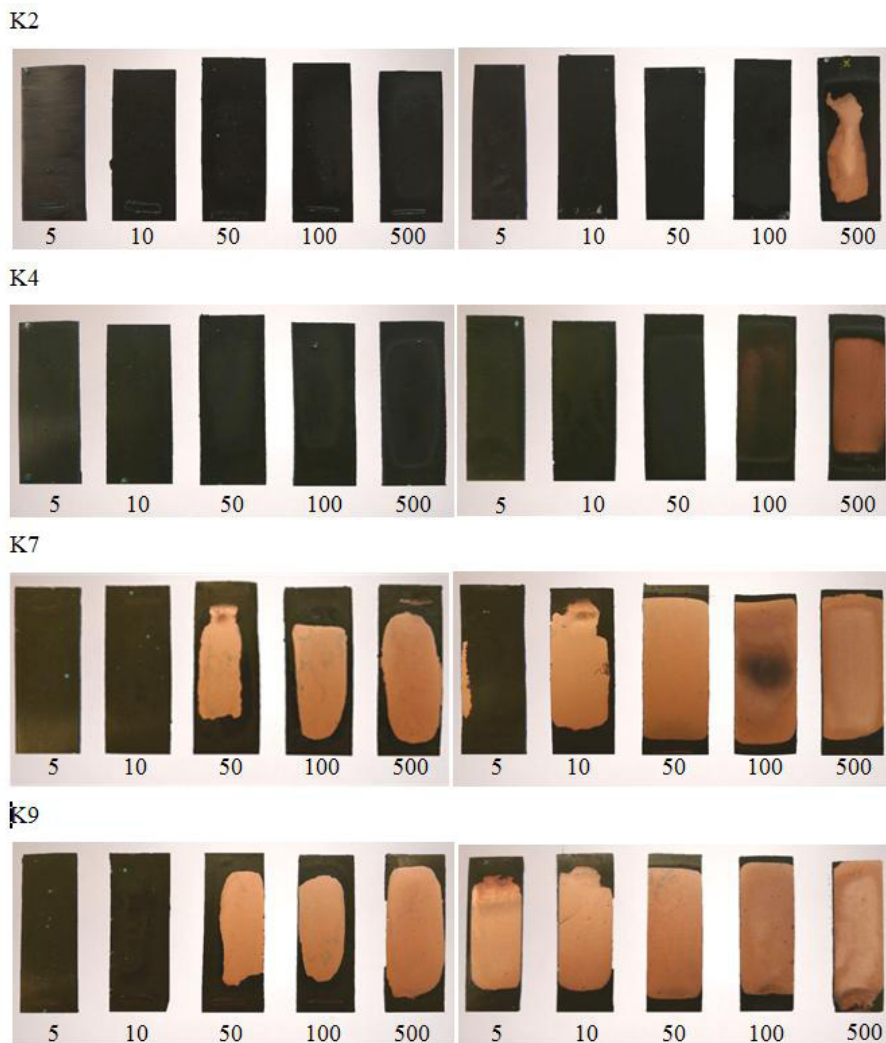


Schemat B

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

Próbki przeznaczone do miedziowania przygotowano następująco: mieszanie granulatu PA6, o odpowiedniej zawartości prekursorów  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  i  $\text{CuO}$ , dozowano do leja 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 proggu 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.

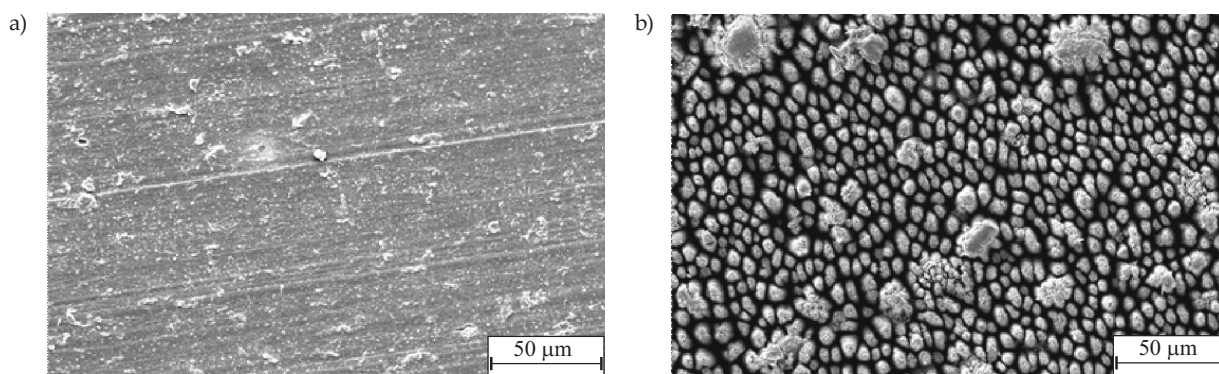
Tak przygotowane próbki metalizowano przy użyciu sześciokładnikowej kąpieli do miedziowania autokatali-

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.		
	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	$\text{CuO}$	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,  $E_{p2} = 120 \text{ mJ/cm}^2$ ) [6]

Fig. 2. SEM images of samples from K7 series: a) not irradiated sample, b) irradiated sample (500 pulses,  $E_{p2} = 120 \text{ mJ/cm}^2$ ) [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  $\text{CuO}$  (25 % mas. – maks. zawartość przyjęta w tych badaniach). Tylko w wypadku próbek kompozytów K2 i K4, napromienianych 500 impulsami laserowymi o  $E_{p2} = 120 \text{ mJ/cm}^2$ , został zainicjowany proces autokatalitycznego miedziowania. Natomiast w wypadku próbek kompozytów K7 i K9 proces zachodził już wówczas, gdy zastosowano 50 impulsów o  $E_{p1} = 40 \text{ mJ/cm}^2$  [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  $\text{CuO}$  (por. schematy A i B). Stanowi to doświadczalne potwierdzenie występowania efektu synergii działania  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  i  $\text{CuO}$  w procesie miedziowania bezprądowego PA6.

Obrazy SEM powierzchni próbek kompozytów o średniej zawartości prekursorów [9 % mas.  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  i 15 % mas.  $\text{CuO}$ ], 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  $\text{FeCl}_3$  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  $\mu\text{m}$  [6].

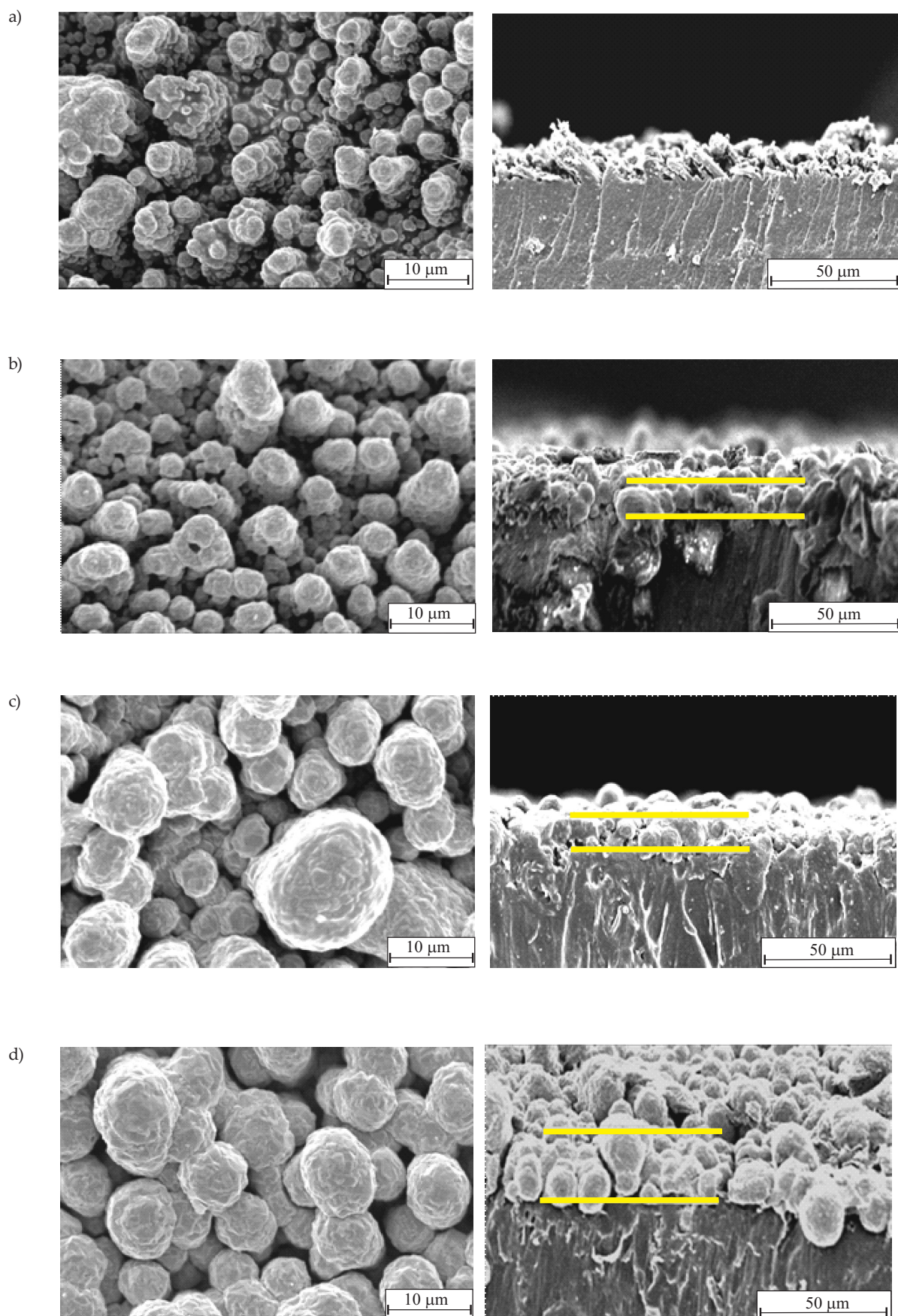
#### WŁÓKNA SZKLANE JAKO STYMULATORY POPRAWY ADHEZJI MIĘDZY WARSTWĄ MIEDZI I KOMPOZYTEM POLIAMIDOWYM

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.  $\text{CuO}$  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  $\text{mJ/cm}^2$ , 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.

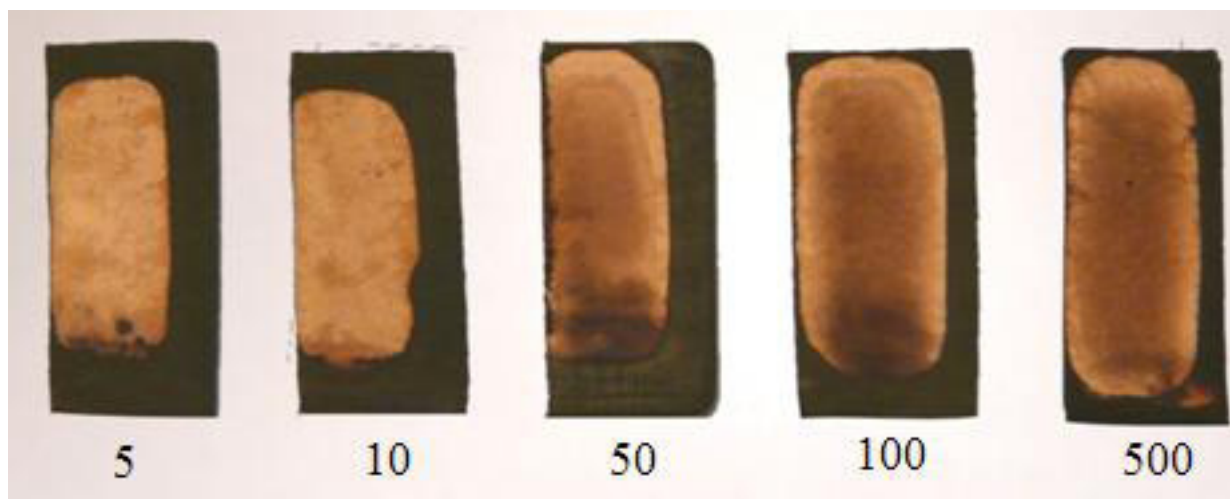
Wpływ liczby impulsów laserowych na zmiany struktury geometrycznej powierzchni próbek kompozytu N przedstawia rys. 5. Rosnąca liczba impulsów lasera zwiększa liczbę odsłoniętych na powierzchni próbek włókien szklanych, stanowiących wzmocnienie kompozytu N. Na powierzchni próbki napromienianej za pomocą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



Rys. 3. Obrazy SEM powierzchni i przełomów próbek kompozytu K7 miedziowanych w ciągu: a) 30 min, b) 60 min, c) 90 min, d) 120 min [6]

Fig. 3. SEM images of surface and cross-sections of the samples of K7 composite copper plated for: a) 30, b) 60, c) 90 and d) 120 min [6]





Rys. 4. Efekty miedziowania kompozytu N napromienianego różną liczbą impulsów (liczbę impulsów określa liczba znajdująca się pod każdą z próbek) o energii jednostkowej  $E_{j2} = 120 \text{ mJ/cm}^2$  [6]

Fig. 4. Results of copper plating of N composite irradiated at fluence of  $E_{j2} = 120 \text{ mJ/cm}^2$  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  $10 \mu\text{m}$ . 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  $20 \mu\text{m}$ .

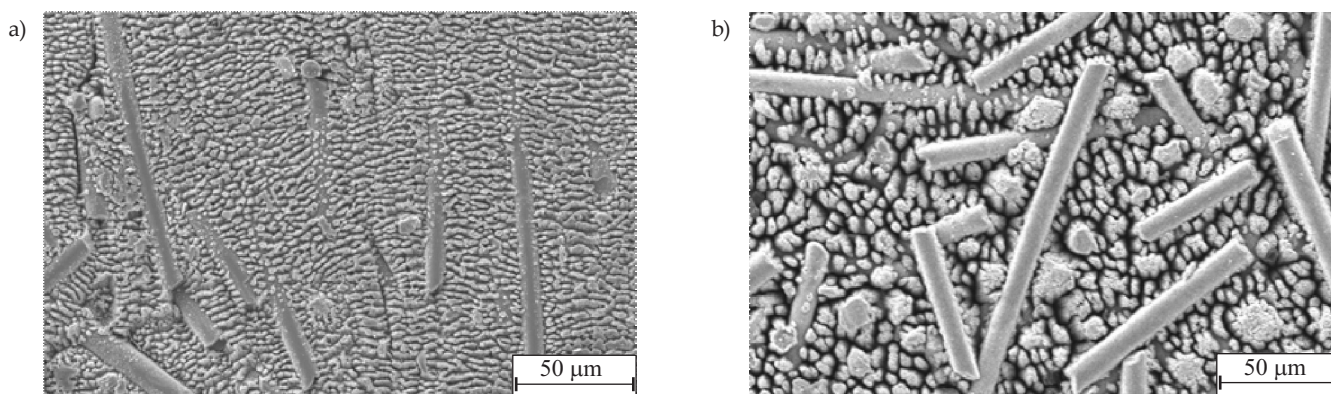
Pod wpływem laserowego napromieniania powierzchnia badanych próbek kompozytu N uległa wyraźnym zmianom. Powstały na niej struktury kolumnowe, typowe efekty procesu ablacji laserowej, widoczna była ziarnista struktura miedzi metalicznej o wymiarach ziaren i grubości osadzonej warstwy zależnych od czasu miedziowania (rys. 5b). W przyjętych przez nas warunkach miedziowania grubość tej warstwy wynosi od ok.  $10 \mu\text{m}$  do ok.  $25 \mu\text{m}$ . 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).

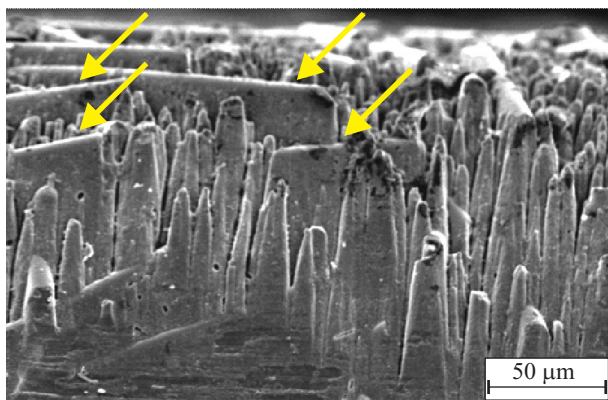
Wyniki badań wytrzymałości adhezyjnej ( $\sigma_a$ ) złącz miedzi osadzonej na próbkach napromienianych za pomocą 50 impulsów laserowych o  $E_{j1} = 40 \text{ mJ/m}^2$  (próbki: K7\_1 i N\_1) lub  $E_{j2} = 120 \text{ mJ/m}^2$  (próbki: K7\_3 i N\_3) przedstawia rys. 7a. Wytrzymałość adhezyjną złącz miedzi osadzonej na próbkach napromienianych za pomocą 500 impulsów laserowych o  $E_{j1} = 40 \text{ mJ/m}^2$  (próbki: K7\_2 i N\_2) i  $E_{j2} = 120 \text{ mJ/m}^2$  (próbki: K7\_4 i N\_4) przedstawia rys. 7b. Badania wytrzymałości adhezyjnej przeprowadzono metodą odrywania [6].

Trzykrotne zwiększenie jednostkowej energii napromieniania (z  $40$  do  $120 \text{ mJ/m}^2$ ) za pomocą 50 impulsów



Rys. 5. Obrazy SEM powierzchni próbek kompozytu N napromienianego za pomocą: a) 50 impulsów, b) 500 impulsów o energii jednostkowej  $E_{j2} = 120 \text{ J/cm}^2$  [6]

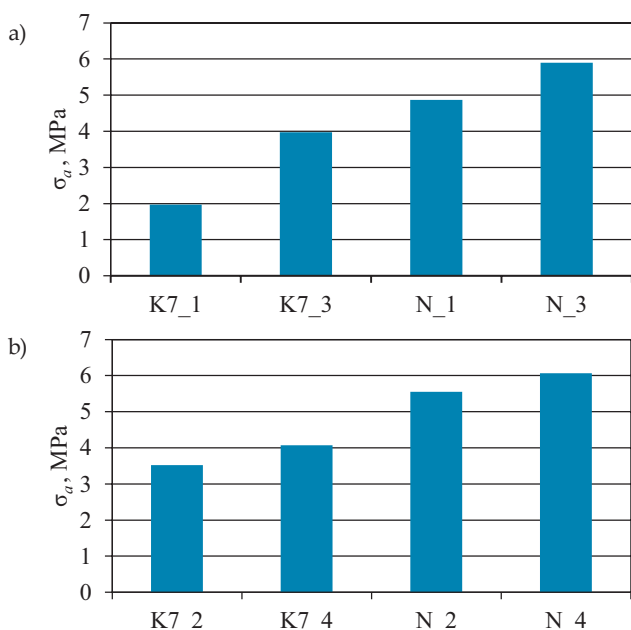
Fig. 5. SEM images of surface of N composite samples irradiated with: a) 50 pulses, b) 500 pulses ( $E_{j2} = 120 \text{ J/cm}^2$ ) [6]



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 ( $\sigma_a$ ) (z 1,97 do 3,97 MPa) w wypadku próbek niezawierających włókien szklanych (próbki K7\_1 i K7\_3) i zwiększenie wartości  $\sigma_a$  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  $E_{j2} = 120 \text{ mJ/m}^2$ , co jest związane z większą intensywnością procesu ablacji laserowej. Znacznie mniej wyraźne zwiększenie wytrzymałości  $\sigma_a$  następuje po analogicznym zwiększeniu energii jednostkowej napromieniania próbek za pomocą 500 impulsów laserowych (rys. 7b).



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

Fig. 7. Adhesion strength ( $\sigma_a$ ) 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 osadzonej 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].

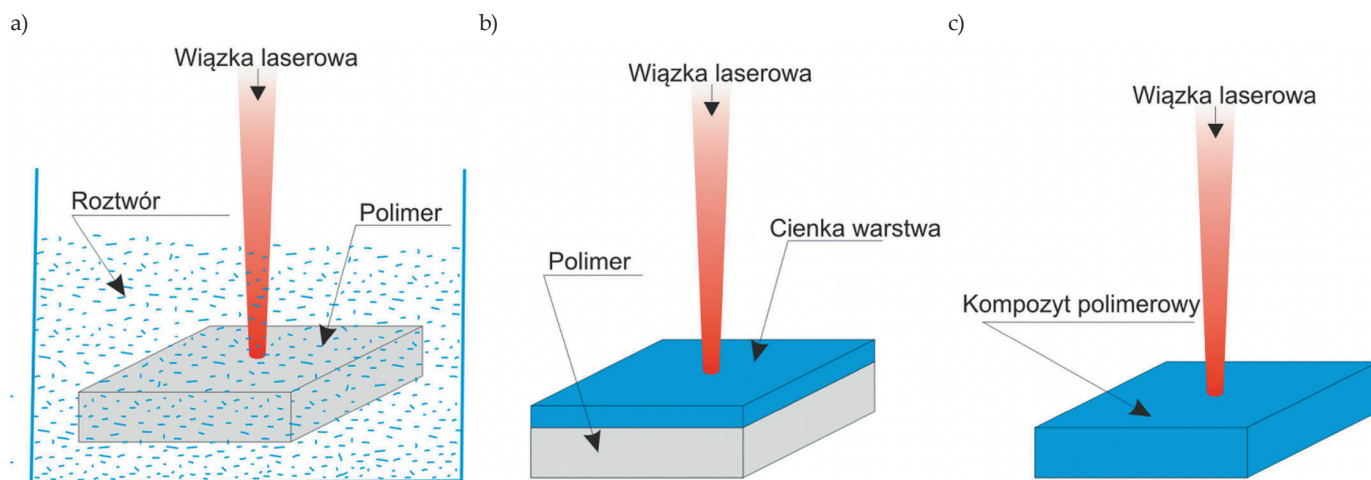
Wytrzymałość adhezyjna warstw metalicznych osadzonych na materiałach polimerowych, w zależności od rodzaju osadzanego metalu i metalizowanego tworzywa, wynosi od 0,1 do 2 MPa [9, 10]. W niektórych wypadkach, po zastosowaniu specjalnych, drogich metod przygotowania powierzchni metalizowanego materiału 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  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  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:  $\{[\text{Cu}(\text{L-tyr})_2]\}_n$  – kompleks A,
- 7,5 hydrat chromiano(IV) tris(2,2'-dipirydylo)miedzi(II) o wzorze:  $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{CrO}_4] \cdot 7,5 \text{H}_2\text{O}$  – kompleks B,
- metanolowy di(2,2'-dipirydylo) siarczan(VI) miedzi(II) o wzorze:  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{O}_2\text{SO}_2)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  – kompleks C.

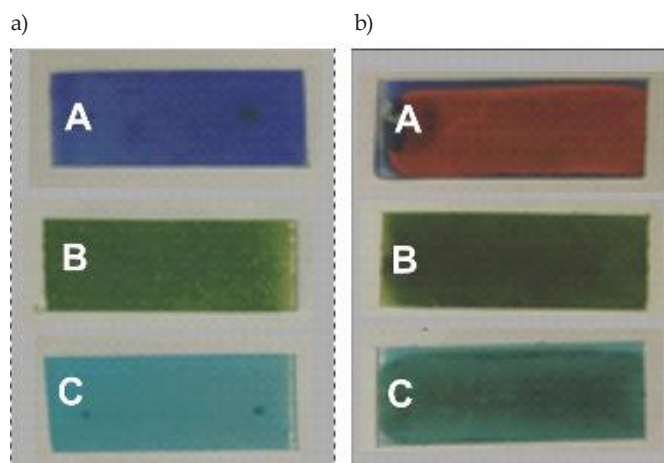
Są to nowe, niedostępne na rynku kompleksy, a ich postać strukturalną określono na podstawie badań metodą spektroskopii rentgenowskiej. Metodykę syntezy i wyniki badań budowy tych kompleksów szczegółowo przedstawiono w [18–20].

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. Próbkę napromieniano przy użyciu lasera ekscymerowego ArF ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) za pomocą 50, 100, 200 lub 500 impulsów o jednostkowej energii promieniowania równej: 50, 100 lub 300  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Tak zmodyfikowane próbki miedziowano w kąpeli 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  $\text{mJ}/\text{m}^2$ , 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. Próbkę 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 prekursor metalizowania w postaci  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  i  $\text{CuO}$ . 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 osadzonej zależą od czasu metalizowania.

– Nowy kompozyt składający się z osnowy PA6, prekursorów metalizowania w postaci  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  i  $\text{CuO}$  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 stanowiącą osnowę polimer, leżący pod nimi. W efekcie pod włóknami pozostają lamelle niewytrawione 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., Kauppinen 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.