

POLIMERY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Metalizowanie bezprądowe tworzyw polimerowych

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

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.163](https://doi.org/10.14314/polimery.2017.163)

Streszczenie: Artykuł stanowi przegląd literatury dotyczącej bezprądowego metalizowania tworzyw polimerowych. Przedstawiono podstawowe rodzaje metalizowania: na drodze wymiany, w wyniku redukcji pierwiastka metalicznego oraz autokatalityczne. Omówiono znaczenie odpowiedniego przygotowania warstwy wierzchniej (WW) metalizowanych wytworów, umożliwiającego osadzanie i aktywowanie prekursorów metalizowania, a także dominującą rolę palladu jako uniwersalnego katalizatora metalizowania. Opisano też znaczenie kompleksów metaloorganicznych stosowanych w charakterze prekursorów w procesach metalizowania bezprądowego. Wskazano możliwości wykorzystania materiałów i przedmiotów metalizowanych bezprądowo.

Słowa kluczowe: metalizowanie bezprądowe, miedziowanie, modyfikowanie warstwy wierzchniej, prekursory metalizowania, kompleksy metaloorganiczne.

Electroless metallization of plastics

Abstract: This article is a review of the literature related to the electroless metallization of plastics. The basic methods of electroless metallization by: displacement, metal reduction, and autocatalysis have been described. The importance of proper preparation of the surface layer of metallized materials, which enables the deposition and activation of metallization precursors, as well as the dominant role of palladium as a common metallization catalyst have been discussed. The role of organometallic complexes as precursors of electroless metallization has also been described. The possible applications of electroless metallized plastics and most recent research trends have been presented.

Keywords: electroless metallization, copper deposition, surface layer modification, metallization precursors, organometallic complexes.

Badania naukowe oraz prace technologiczne dotyczące pokrywania wytworów tworzywowych warstwą metaliczną są prowadzone od wielu lat. Jednak dopiero w latach pięćdziesiątych XX wieku opracowano pierwsze

kąpiele galwaniczne, umożliwiające otrzymywanie powłok miedziowych i niklowych o dużej przyczepności do powierzchni tworzywa polimerowego. Było to możliwe m.in. dzięki wprowadzeniu na rynek terpolimeru akrylonitryl/butadien/styren (ABS). Większość metalizowanych obecnie tworzyw stanowią polimery termoplastyczne lub ich kompozyty, z czego ponad 90 % – to wytwory wykonane z ABS [1–5].

Początkowo metalizowanie tworzyw polimerowych prowadzono w celach dekoracyjnych. Wraz z rozwojem

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

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

różnych technologii metalizowania zwiększał się zakres zastosowań metalizowanych wytworów, głównie dzięki ich korzystnym właściwościom mechanicznym, elektrycznym i cieplnym. Obecnie tworzywa metalizowane są wykorzystywane w wielu dziedzinach techniki, w tym jako wyposażenie samochodów, samolotów i okrętów, a także w elektronice i telekomunikacji jako metalizowane obudowy aparatów, złącza, anteny oraz obwody drukowane [2, 6–9].

Podstawową zaletą wytworów tworzywowych pokrytych warstwą metalu jest krótki czas potrzebny na ich wykonanie, w porównaniu z czasem wykonania podobnych elementów z metalu [5]. Dzięki zastosowaniu metalizowanych tworzyw jest możliwe również zmniejszenie masy wytworów, w stosunku do masy analogicznych produktów wykonanych z aluminium, stali lub miedzi [2]. Istotne jest także to, że duża odporność korozyjna tworzyw polimerowych uniemożliwia, nawet po uszkodzeniu powłoki metalicznej, powstawanie między podłożem a powłoką ogniw elektrochemicznych powodujących dalsze jej niszczenie.

Kolejną zaletą jest większa, w porównaniu z tworzywami bez powłoki metalicznej, twardość i większa odporność na ścieranie. Właściwości te mogą być, do pewnego stopnia, kształtowane i dopasowywane do potrzeb użytkownika na drodze doboru odpowiednich warunków metalizowania. Tworzywa metalizowane wykazują też większą odporność na działanie światła słonecznego, czynników atmosferycznych i chemicznych oraz mniejszą sorpcję różnych cieczy [5]. Mają również lepsze walory dekoracyjne oraz większą odporność na zabrudzenia. Z metalizowanych tworzyw można prościej i łatwiej wykonać elementy o złożonych kształtach. Przewodnictwa cieplne i elektryczne metalizowanych tworzyw są natomiast mniejsze niż metali.

Główną wadą procesów metalizowania tworzyw jest wieloetapowość osadzania warstwy metalicznej i związane z tym odpady technologiczne, występujące w postaci agresywnych ścieków. Mankament stanowi także konieczność odpowiedniego przygotowania powierzchni tworzyw w celu otrzymania warstw metalicznych o dużej wytrzymałości adhezyjnej.

W przemyśle powszechnie wykorzystuje się natryskiwanie i napylenie próżniowe warstw metalicznych na wytwory tworzywowe. W elektronice stosuje się metody służące do wytwarzania pokryć cienkowarstwowych, takie jak fizyczne osadzanie metalu z fazy gazowej (PVD) oraz chemiczne osadzanie metalu z fazy gazowej lub cieklej (CVD) [10–12]. W ostatnich latach coraz większe znaczenie praktyczne zyskuje metoda chemicznego metalizowania bezprądowego [2, 4, 5, 7, 8].

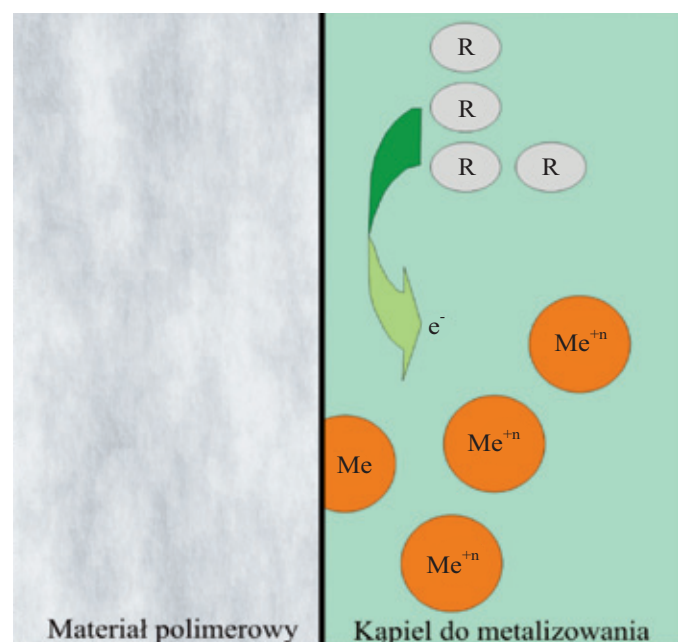
Właściwości warstwy wierzchniej (WW) materiałów polimerowych, takie jak: skład chemiczny, struktura geometryczna, zwilżalność oraz swobodna energia powierzchniowa mają duży wpływ na przebieg i efekty procesu metalizowania, głównie na adhezję warstwy metalicznej z podłożem polimerowym, oraz na strukturę

i przewodnictwo elektryczne tej warstwy [13]. W większości materiały polimerowe są mało reaktywne, hydrofobowe i charakteryzują się małą wartością swobodnej energii powierzchniowej [14, 15]. Cechy te w dużym stopniu utrudniają metalizowanie. Wytrzymałość adhezyjna złącza metal/polimer może zmieniać się w szerokim zakresie w zależności od rodzaju materiału tworzącego to złącze. W procesach metalizowania materiałów polimerowych niezbędnym etapem jest modyfikowanie ich WW, głównie w celu zwiększenia wytrzymałości adhezyjnej złącza warstwy osadzanego metalu i tego materiału [15–17].

Dynamiczny rozwój technologii wytwarzania układów elektronicznych i mikroelektronicznych, dążenie do miniaturyzacji sprzętu elektronicznego, wymagania materiałowe w automatyce i robotyce, a także zapotrzebowanie z wielu innych obszarów współczesnej techniki stanowią ważny impuls do rozwoju badań podstawowych oraz prac technologicznych z zakresu metalizowania materiałów polimerowych. Prowadzone w wielu renomowanych ośrodkach naukowych badania mają istotny wpływ na rozwój nowych technologii metalizowania.

METALIZOWANIE BEZPRĄDOWE

W procesie osadzania warstwy metalicznej metodą bezprądową, zwaną również chemiczną, nie używa się zewnętrznego źródła prądu elektrycznego. Osadzanie jest związane z przepływem elektronów z metalu bardziej elektroujemnego lub z substancji redukującej do jonów metalu osadzanego, mniej elektroujemnego, znajdujących się w kąpeli do metalizowania, zwanej dalej kąpielą (rys. 1) [18].

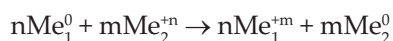


Rys. 1. Schemat metalizowania bezprądowego z reduktorem R jako źródłem elektronów dla jonów Me^{+n} osadzanego metalu [18]
Fig. 1. Scheme of electroless metallization with reducing agent (R) as the source of electrons for deposited metal ions (Me^{+n}) [18]

Pierwsze próby metalizowania bezprądowego sięgają lat 40. ubiegłego wieku. Proces ten, opracowany przez Brennera i Riddella, opatentowano w 1950 r. [19]. Początkowo przebieg procesu był bardzo wolny, a otrzymane warstwy metaliczne były złej jakości. Z czasem, ulepszone w wyniku odpowiedniego doboru składu kąpeli do metalizowania i warunków procesu, proces znalazł szerokie zastosowanie w przemyśle. W dalszym tekście przedstawiono trzy podstawowe metody metalizowania bezprądowego [1, 18–21].

Metalizowanie na drodze wymiany

Podstawą tego procesu jest zjawisko wypierania jonów metalu bardziej szlachetnego (mniej elektroujemnego), znajdujących się w kąpeli, przez metal mniej szlachetny (bardziej elektroujemny) wg schematu:



gdzie: Me_1 – metal bardziej elektroujemny (bardziej reaktywny), Me_2 – metal mniej elektroujemny.

Znajdujące się w kąpeli jony metalu mniej elektroujemnego zostają zredukowane do postaci metalicznej i osadzają się na metalizowanym podłożu, a utlenione atomy metalu bardziej elektroujemnego z podłoża w postaci jonów przechodzą do kąpeli. Osadzanie zachodzi, gdy pokrywany przedmiot pozostaje w bezpośrednim kontakcie z kąpielą. Metodę tę stosuje się wyłącznie do pokrywania wytworów metalowych, a szybkość metalizowania zależy od różnicy potencjałów (kolejności w szeregu napięciowym) metalu pokrywanego i metalu osadzanego oraz od warunków metalizowania i właściwości kąpeli. Proces metalizowania zachodzi tylko wtedy, gdy bardziej elektroujemny jest metal pokrywanego podłoża. Reakcja elektrochemiczna ustaje w chwili pokrycia całej powierzchni wytworu cienką warstwą osadzanego metalu.

Metalizowanie na drodze redukcji jonów metalu

Proces polega na redukcji jonów osadzanego metalu, znajdujących się w kąpeli, do postaci metalicznej, w wyniku przyłączenia odpowiedniej liczby elektronów od donora zwanego reduktorem wg schematu:



Źródłem jonów osadzanego metalu są często proste sole tego metalu. Jednak w wielu wypadkach taka redukcja odbywa się zbyt szybko, aby uzyskane warstwy metaliczne były dobrej jakości. Dlatego, jako źródło osadzanego metalu, stosuje się także (zamiast prostych soli) związki kompleksowe tego metalu [22, 23].

Szybkość osadzania warstwy metalicznej zależy od trwałości związku kompleksowego, potencjału redoks, określającego zdolność reduktora do udziału w reakcjach elektrochemicznych, wartości pH i temperatury.

Reakcja redukcji przebiega w całej objętości kąpeli, ale tylko część wydzielonego w ten sposób metalu (powstająca w bezpośrednim kontakcie z metalizowaną powierzchnią) osadza się na metalizowanym przedmiocie. Tak przebiegające metalizowanie w wyniku redukcji jest więc procesem nieekonomicznym, ponieważ zużycie osadzanego metalu jest znacznie większe niż to jest niezbędne do wytworzenia odpowiedniej powłoki. Z tego względu zastosowanie tej metody jest ograniczone do nielicznych wypadków [18, 24, 25].

Metalizowanie autokatalityczne

Metalizowanie autokatalityczne stanowi szczególną odmianę procesu osadzania metalu w wyniku redukcji. W tej metodzie jony metalu znajdujące się w kąpeli są redukowane w obecności katalizatora pozostającego w bezpośrednim kontakcie z kąpielą, przy czym redukcja zachodzi tylko na powierzchni tego katalizatora (katalizator zwiększa szybkość reakcji w wyniku zmniejszenia energii aktywacji reagujących atomów lub cząsteczek, po zakończeniu reakcji katalizator pozostaje w stanie niezmiennym).

W procesach metalizowania wytworów tworzywowych często stosowanym katalizatorem jest pallad, wcześniej osadzony na powierzchni tych wytworów. Jeżeli redukcję katalizuje również osadzany metal, to po pokryciu danego wytworu reakcja przebiega dalej w sposób autokatalityczny (metalizowanie autokatalityczne) [2, 4, 5, 7, 8, 26–28]. Redukcja jonów metalu jest możliwa tylko wtedy, gdy na powierzchni tworzywa znajdują się obszary aktywne, utworzone przez odpowiedni katalizator (np. pallad) lub przez osadzany metal o właściwościach autokatalitycznych [29].

Jednym z metali najczęściej osadzanych na tworzywach polimerowych jest miedź. Podstawowym czynnikiem wpływającym na powszechność zastosowań miedziowania autokatalitycznego jest duża przewodność elektryczna miedzi. Proces jest wykorzystywany w przemyśle elektronicznym, głównie do produkcji płytek obwodów drukowanych i układów scalonych, oraz w procesach wytwarzania półprzewodników [6, 29–32]. Warstwa miedzi osadzona autokatalitycznie stanowi bardzo często podkład pod dalsze nakładane warstwy innego metalu, np. niklu.

Przed rozpoczęciem miedziowania autokatalitycznego do WW metalizowanego wytworu należy wprowadzić odpowiedni katalizator. Następnie wytwór, z tak osadzonym katalizatorem, zanurza się w kąpeli. Typowa kąpiel zawiera wodny roztwór jonów miedzi, reduktor, związki kompleksujące i związki stabilizujące. Proces zachodzi w temperaturze odpowiednio dobranej do składu kąpeli i wartości pH. Stężenie poszczególnych składników kąpeli musi być utrzymywane na stałym poziomie gwarantującym jej stabilność. Szybkość metalizowania zależy od stężenia substancji znajdujących się w kąpeli.

Źródłem jonów miedzi są najczęściej jej sole całkowicie rozpuszczalne w roztworach wodnych. W procesach

miedziowania wykorzystuje się głównie kąpiele siarczanowe, których podstawowym składnikiem jest pięciowodny siarczan(VI) miedzi(II) – $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [2, 5, 25, 28, 31]. Kąpiele siarczanowe charakteryzują się prostym składem, dużą trwałością oraz stosunkowo niską ceną.

Reakcja chemicznej redukcji jonów metalu znajdujących się w kąpiele zachodzi w obecności wystarczająco silnego i aktywnego reduktora o dostatecznie ujemnym potencjale redoks [33]. Liczba różnych reduktorów, które mogą być zastosowane w procesie miedziowania autokatalizacyjnego jest niewielka, najczęściej wykorzystywany jest formaldehyd (HCHO) [34–36].

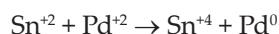
PRZYGOTOWANIE WARSTWY WIERZCHNIEJ METALIZOWANYCH TWORZYW POLIMEROWYCH

Kluczowym etapem klasycznego procesu autokatalizacyjnego metalizowania tworzyw polimerowych jest odpowiednia aktywacja WW wytworów poddanych metalizowaniu, w celu osadzenia metalu – katalizatora lub osadzanego metalu o właściwościach autokatalizacyjnych na powierzchni danego wytworu. Działanie katalizatora polega na zmniejszeniu energii aktywacji potrzebnej do zainicjowania procesu osadzania metalu o właściwościach autokatalizacyjnych [37–41].

Katalizatorami metalizowania są przeważnie metale z grupy miedziowców, żelazowców i platynowców. Najczęściej stosowanym katalizatorem jest pallad. Wynika to z jego dobrych właściwości katalizacyjnych w reakcji utleniania większości reduktorów wykorzystywanych w autokatalizacyjnym metalizowaniu [7, 32, 42–44]. Rzadziej są używane: miedź, złoto, srebro i aluminium [2, 6, 22, 39, 40]. Wybór odpowiedniego reduktora zależy od rodzaju stosowanego katalizatora lub autokatalizatora, co wynika z różnic aktywności katalizacyjnej metali w stosunku do różnych reduktorów [29].

Głównym celem procesu aktywacji WW jest stworzenie warunków dobrej chemisorpcji atomów katalizatora na powierzchni metalizowanego wytworu [39]. Opracowano kilka metod prowadzenia tego procesu, a większość z nich dotyczy najczęściej stosowanego katalizatora – palladu.

Klasyczna metoda aktywacji WW przewidzianej do metalizowania, zaniechana już w procesach przemysłowych, ale stosowana jeszcze w badaniach laboratoryjnych, przebiega dwuetapowo [45]. Etap pierwszy tej metody polega na zanurzeniu pokrywianego wytworu w kwaśnym roztworze chlorku cyny(II) SnCl_2 . Jony cyny(II) adsorbowane na powierzchni wytworu tworzą warstwę koloidalną. Na drugim etapie wytwór jest zanurzany w kwaśnym roztworze chlorku palladu PdCl_2 . Zaadsorbowane jony cyny redukują jony Pd^{+2} wg schematu:



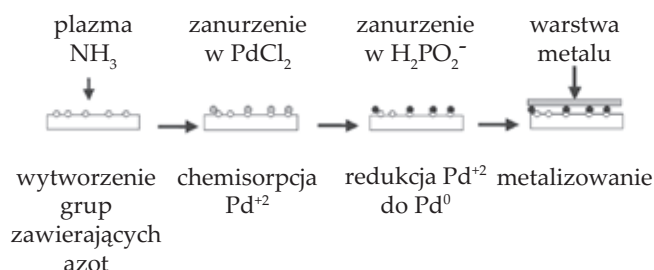
Osadzony na WW pallad metaliczny pełni rolę katalizatora w metalizowaniu autokatalizacyjnym.

Najczęściej stosowany obecnie proces przebiega jednoetapowo i stanowi połączenie dwóch, opisanych wyżej, etapów [9, 24, 41]. Wykorzystuje się w nim mieszaninę $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$ w środowisku kwaśnym. Otrzymany hydrozol pallad-cyna jest złożonym roztworem jonów i cząstek koloidalnych, których aktywność zależy od stężenia jonów chlorkowych i cynowych. Podczas rozpadu koloidu powstaje pallad metaliczny wg schematu:



Po jednoetapowej aktywacji należy przeprowadzić tzw. akcelerację, polegającą na usunięciu zhydrolizowanych cząsteczek wodorotlenku cyny (powstałych podczas płukania po aktywacji), otaczających atomy metalicznego palladu na powierzchni wytworu. Wykorzystywane do tego celu akceleratory to kwasowe lub zasadowe roztwory substancji rozpuszczających związki cyny, ale nieoddziaływujących na obszary, w których znajduje się pallad [29].

Głównymi wadami znanych dotychczas metod aktywacji są niestabilność używanych roztworów, spowodowana reakcjami ubocznymi, i duża toksyczność stosowanej w nich cyny. Efektem badań mających na celu wyeliminowanie cyny z procesu aktywowania było opracowanie uproszczonego procesu aktywacji, w którym pallad z roztworu PdCl_2 jest osadzany bezpośrednio na powierzchni metalizowanego wytworu [39, 46–48] (rys. 2).



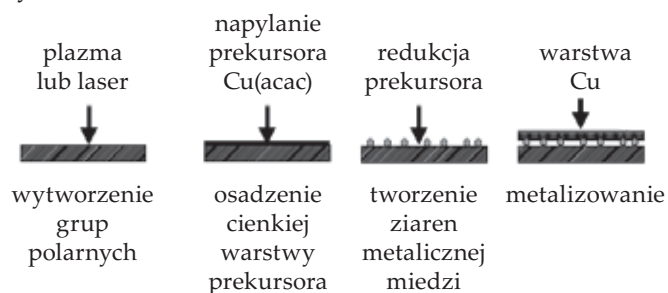
Rys. 2. Schemat autokatalizacyjnego metalizowania z zastosowaniem uproszczonego procesu aktywacji powierzchni bez udziału cyny [29]

Fig. 2. Scheme of autocatalytic metallization with the simplified surface activation process without the use of tin [29]

W tym procesie warunkiem adsorpcji palladu jest obecność atomów azotu w WW metalizowanego tworzywa. Jeżeli WW nie zawiera azotu, to w celu jego zaimplementowania najczęściej stosuje się modyfikowanie laserowe albo plazmowe w atmosferze azotu lub amoniaku, powodujące powstawanie różnych grup funkcyjnych z udziałem azotu (rys. 2). Odpowiednio zmodyfikowany wytwór jest zanurzany w roztworze PdCl_2 , w którym następuje chemisorpcja jonów Pd^{+2} . Redukcja tych jonów jest jednym z najważniejszych etapów uproszczonego procesu aktywacji WW. Może być przeprowadzona metodami chemicznymi lub fizycznymi. W pierwszym

wypadku stosuje się różne reduktory, w tym, często, diwodorofosforan(I) sodu (NaH_2PO_2). Z metod fizycznych można wyróżnić metodę plazmową oraz promieniowanie UV lub VUV (ultrafiolet próżniowy).

W ostatnich latach opracowano także techniki bezpośredniego osadzania metali, takich jak: złoto, platyna, nikiel lub miedź bez użycia katalizatora palladowego [10, 37, 39, 49–51]. Schemat takiego procesu przedstawia rys. 3.



Rys. 3. Schemat bezpośredniego miedziowania bez użycia katalizatora palladowego [37]

Fig. 3. Scheme of direct copper deposition without the use of palladium catalyst [37]

PODSTAWOWE REAKCJE AUTOKATALICZNEGO METALIZOWANIA BEZPRĄDOWEGO

Po zakończeniu aktywacji WW wytworu następuje ostatnia faza procesu metalizowania, tj. zanurzenie w kąpeli. Przebiegający w niej proces elektrochemiczny obejmuje dwie reakcje zachodzące jednocześnie na powierzchni osadzonego katalizatora. Pierwszą z nich jest reakcja anodowa, w której następuje utlenianie reduktora wg schematu:



Uwolnione elektrony uczestniczą w katodowej redukcji jonów metalu wg schematu:



Opisane reakcje często są zależne kinetycznie, co oznacza, że mogą wzajemnie przyspieszać lub spowalniać swój przebieg.

Badania wykazały, że przedstawiony wyżej mechanizm występuje praktycznie biorąc we wszystkich odmianach procesu autokatalicznego metalizowania. W wypadku miedziowania elektrony reduktora redukują jony miedzi do postaci metalicznej, która za pomocą wiązań metalicznych wiąże się z miedzią znajdującą się na powierzchni metalizowanego wytworu i tworzy powłokę. Proces wiązania atomów miedzi polega na elektrostatycznym przyciąganiu dodatnich rdzeni atomów osadzonych w węzłach sieci krystalicznej i przemieszczających się między nimi elektronów walencyjnych tych atomów (tzw. gazem elektronowym). Ten rodzaj wiąza-

nia implikuje wiele cech typowych dla metali, np. duże przewodnictwo elektryczne i ciepłne.

Warstwa metaliczna miedzi otrzymana w procesie autokatalicznym charakteryzuje się dużą jednorodnością oraz jednakową grubością, zależną od czasu metalizowania, umożliwia również dalsze metalizowanie danego wytworu metodami prądowymi.

KOMPLEKSY METALOORGANICZNE W PROCESIE AUTOKATALICZNEGO METALIZOWANIA BEZPRĄDOWEGO

W ostatnich latach prowadzi się badania nad zastosowaniami kompleksów metaloorganicznych, pełniących funkcję prekursorów w procesach metalizowania wytworów polimerowych. Prekursorami autokatalicznego metalizowania są substancje, które pod wpływem różnych czynników fizycznych, w tym ciepła lub promieniowania laserowego, ulegają rozpadowi. W wyniku tego rozpadu powstają klastry metaliczne inicjujące i katalizujące metalizowanie. Niektóre kompleksy metaloorganiczne mogą efektywnie pełnić rolę takich prekursorów.

Prekursor wprowadza się najczęściej do WW materiału polimerowego, z którego wykonywane są metalizowane przedmioty. W wyniku oddziaływania czynników fizycznych na tę warstwę, następuje degradacja prekursora i powstają klastry metalu będącego składnikiem tego prekursora. Klastry inicjują i katalizują proces autokatalicznego metalizowania [52–54].

Powszechnie dostępnymi prekursorami metalizowania bezprądowego są: tris(trifenylofosfino)pallad(II), acetyloacetonian palladu(II), acetyloacetonian niklu(I) i acetyloacetonian miedzi(II), przy czym najczęściej wykorzystywanym katalizatorem autokatalicznego metalizowania tworzyw polimerowych jest pallad. Obecnie (kwiecień 2016 r.) ceny związków metaloorganicznych palladu są jednak bardzo wysokie, koszt 100 g tris(trifenylofosfino)palladu(II) to 2405 €, a acetyloacetonianu palladu(II) – 5380 €. Znacznie tańsze są acetyloacetonian niklu (100 g – 456 €) oraz acetyloacetonian miedzi (100 g – 39 €).

Na rynku handlowym dostępne są już materiały polimerowe przeznaczone do autokatalicznego metalizowania bezprądowego, zawierające odpowiednie prekursora wprowadzane do polimeru na etapie jego syntezy. Materiały te oraz technologia ich laserowego modyfikowania zostały opatentowane w 2003 r. przez LPKF Laser & Electronics AG [55]. Szczegółowe warunki syntezy są przedmiotem ścisłej tajemnicy handlowej.

PODSUMOWANIE

Szybki rozwój technologii metalizowania bezprądowego w okresie ostatnich trzydziestu lat przyczynił się do postępu technicznego w wielu różnych dziedzinach. Obecnie jest możliwe wytwarzanie obwodów drukowanych na nośnikach tworzywowych, w tym także nanoszonych na cienkie folie polimerowe, produkowanie

materiałów o zwiększonej twardości i odporności na ścieranie, samosmarownych, o dużej zdolności odprowadzania ciepła i przewodzących prąd elektryczny. Materiały te są stosowane na coraz szerszą skalę, głównie w mikroelektronice i w mikromechanice [56, 57].

Prowadzone intensywne prace badawcze, mające na celu dalszy rozwój omawianych technologii, zaowocowały ostatnio pozytywnymi wynikami badań dimetyloaminy boranu (DMAB), jako efektywnego reduktora w różnych procesach metalizowania bezprądowego [58–60]. Odkryto również, że modyfikowanie polidopaminą i poliaminą WW żywicy epoksydowej ułatwia miedzowanie bezprądowe oraz poprawia adhezję złącza żywicy i naniesionej warstwy miedzi [61, 62]. Także poszukiwania nowych metod modyfikowania i aktywowania WW materiałów polimerowych w procesach metalizowania bezprądowego przynoszą obiecujące rezultaty [63, 64].

Wyniki prowadzonych przez nas badań, w tym wykazanie efektu synergii prekursorów w postaci acetyloacetonianu miedzi i tlenku miedzi oraz rezultaty miedzowania z udziałem nowych kompleksów metaloorganicznych będą stanowić przedmiot kolejnego artykułu.

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

LITERATURA

- [1] Paunovic M., Schleinger M.: "Fundamentals of electrochemical deposition", Wiley Interscience, Hoboken 2006.
- [2] Li D., Goodwin K., Yang C.: *Journal of Materials Science* **2008**, 43, 7121.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-3031-1>
- [3] Tang X., Cao M., Bi C. i in.: *Materials Letters* **2008**, 62, 1089. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.07.055>
- [4] Tang X., Cao M., Yan L., Zhang B.: *Materials Letters* **2009**, 63, 840.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2009.01.006>
- [5] Teixeira L.A.C., Santini M.C.: *Journal of Materials Processing Technology* **2005**, 170, 37.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.04.075>
- [6] Guo R.H., Jiang S.Q., Yuen C.W.M., Ng M.C.F.: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2009**, 20, 33. <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-008-9594-4>
- [7] Rao Z., Chong E.K., Anderson N.L. i in.: *Journal of Materials Science Letters* **1998**, 17, 303.
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1006533722671>
- [8] Domenech S.C., Lima Jr. E., Drago V. i in.: *Applied Surface Science* **2003**, 220, 238.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00815-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00815-8)
- [9] Garcia-Gabaldon M., Perez-Herranz V., Garcia-Anton J., Guinon J.L.: *Journal of Applied Electrochemistry* **2007**, 37, 1145.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10800-007-9374-5>
- [10] Mai T.T., Schultze J.W., Staikov G.: *Journal of Solid State Electrochemistry* **2004**, 8, 201.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10008-003-0426-4>
- [11] Mai T.T., Schultze J.W., Staikov G., Munoz A.G.: *Thin Solid Films* **2005**, 488, 321.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.04.069>
- [12] Pan C.T.: *Microelectronic Engineering* **2004**, 71, 242.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2003.12.003>
- [13] Siau S., Vervaeet A., Schacht E. i in.: *Thin Solid Films* **2006**, 495, 348.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.355>
- [14] „Poradnik Galwanotechnika”, praca zbiorowa, WNT, Warszawa 2002.
- [15] Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
- [16] Kim G.G., Kang J.A., Kim J.H. i in.: *Surface and Coatings Technology* **2006**, 201, 3761.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.09.052>
- [17] Beil S., Horn H., Windisch A. i in.: *Surface and Coatings Technology* **1999**, 116–119, 1195.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00155-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00155-3)
- [18] Carraro C., Maboudian R., Magagnin L.: *Surface Science Reports* **2007**, 62, 499.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfrep.2007.08.002>
- [19] Pat. US 2 532 284 (1950).
- [20] Hari Krishnan K., John S., Srinivasan K.N. i in.: *Metallurgical and Materials Transactions A* **2006**, 37A, 1917.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-006-0134-7>
- [21] Hryniewicz T.: „Technologia powierzchni i powłok”, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2004.
- [22] Kordas K., Bekesi J., Vajtai R. i in.: *Applied Surface Science* **2001**, 172, 178.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00852-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00852-7)
- [23] Kotnarowska D.: „Powłoki ochronne”, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2007.
- [24] Hanna F., Abdel Hamid Z., Abdel Aal A.: *Materials Letters* **2003**, 58, 104.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00424-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00424-5)
- [25] Lin Y., Yen S.: *Applied Surface Science* **2001**, 178, 116.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00306-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00306-3)
- [26] Charbonnier M., Romand M., Harry E., Alami M.: *Journal of Applied Electrochemistry* **2001**, 31, 57.
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1004161707536>
- [27] Kupfer H., Hecht G., Ostwald R.: *Surface and Coatings Technology* **1999**, 112, 379.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00782-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00782-8)
- [28] Mai T.T., Schultze J.W., Staikov G.: *Electrochimica Acta* **2003**, 48, 3021.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00369-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00369-4)
- [29] Mallory G.O.: "Electroless plating: Fundamentals and applications", Noyes Publications/William Andrew Publications, New York 2002.
- [30] Sung Y., Chou Y.H., Hwu W.H. i in.: *Materials Chemistry and Physics* **2009**, 113, 303.

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.075>
- [31] Shacham-Diamand Y., Dubin V., Angyal M.: *Thin Solid Films* **1995**, 262, 93.
[http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)05836-2](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(95)05836-2)
- [32] Lee C., Huang Y., Kuo L.: *Journal of Solid State Electrochemistry* **2007**, 11, 639.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10008-006-0216-x>
- [33] Tracton A.A.: "Coatings technology handbook", CRC Press, Boca Raton 2006.
- [34] Lim V.W.L., Kang E.T., Neoh K.G.: *Synthetic Metals* **2001**, 123, 107.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00592-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00592-0)
- [35] Pauliukaite R., Stalnionis G., Jusys Z., Vaskelis A.: *Journal of Applied Electrochemistry* **2006**, 36, 1261.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10800-006-9180-5>
- [36] Yang G.H., Kang E.T., Neoh K.G. i in.: *Colloid and Polymer Science* **2001**, 279, 745.
<http://dx.doi.org/10.1007/s003960100485>
- [37] Charbonnier M., Romand M., Goepfert Y. i in.: *Surface and Coatings Technology* **2006**, 200, 5478.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.07.061>
- [38] Yudina T.F., Pyatachkova T.V., Ershova T.V., Strogaya G.M.: *Russian Journal of Electrochemistry* **2001**, 37, 741.
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1016729020537>
- [39] Charbonnier M., Romand M., Goepfert Y.: *Surface and Coatings Technology* **2006**, 200, 5028.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.05.006>
- [40] Chen D., Li Y., Lu Q. i in.: *Applied Surface Science* **2005**, 246, 167. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.11.005>
- [41] Ma Z.H., Tan K.L., Kang E.T.: *Synthetic Metals* **2000**, 114, 17. [http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00207-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00207-1)
- [42] Charbonnier M., Romand M., Goepfert Y. i in.: *Thin Solid Films* **2006**, 515, 1623.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2006.05.032>
- [43] Bhansali S., Sood D.K.: *Thin Solid Films* **1995**, 270, 489.
[http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06881-3](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(95)06881-3)
- [44] Yu Z.J., Kang E.T., Neoh K.G.: *Polymer* **2002**, 43, 4137.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00263-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00263-X)
- [45] Khoperia T.N.: *Microelectronic Engineering* **2003**, 69, 391. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-9317\(03\)00326-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-9317(03)00326-5)
- [46] Charbonnier M., Alami M., Romand M.: *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, 143, 472.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.1836467>
- [47] Alami M., Charbonnier M., Romand M.: *The Journal of Adhesion* **1996**, 57, 77.
<http://dx.doi.org/10.1080/00218469608013645>
- [48] Charbonnier M., Alami M., Romand M.: *Journal of Applied Electrochemistry* **1998**, 28, 449.
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1003204909001>
- [49] Yoon S.S., Kim D.O., Park S.C. i in.: *Microelectronic Engineering* **2008**, 85, 136.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2007.04.142>
- [50] Lu Y., Xue L., Li F.: *Applied Surface Science* **2011**, 257, 3135. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.129>
- [51] Li J., O'Keefe M.J., O'Keefe T.J.: *Surface and Coatings Technology* **2011**, 205, 3134.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.11.016>
- [52] Hanus F., Kolev K., Jadin A., Laude L.A.: *Applied Surface Science* **2000**, 154–155, 320.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00426-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00426-2)
- [53] Beauvois S., Renaut D., Jadin A. i in.: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1997**, 131, 167.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X\(97\)00155-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X(97)00155-9)
- [54] Kolev K., Jadin A., Benbakoura S., Laude L.D.: *Applied Surface Science* **1999**, 138–139, 434.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00437-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00437-1)
- [55] *Pat. US 7 060 421* (2004).
- [56] Shacham-Diamand Y., Osaka T., Okinaka Y. i in.: *Microelectronic Engineering* **2015**, 132, 35.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2014.09.003>
- [57] Sudagar J., Lian J., Sha W.: *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, 571, 183.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.107>
- [58] Li P., Yang F., Li X. i in.: *Applied Surface Science* **2013**, 280, 164.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.117>
- [59] Kulyk N., Cherevko S., Chung C.-H.: *Electrochimica Acta* **2012**, 59, 179.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.053>
- [60] Liao Y., Zhang S., Dryfe R.: *Particuology* **2012**, 10, 487.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.partic.2011.09.009>
- [61] Schaubroeck D., Mader L., De Geyter N. i in.: *Applied Surface Science* **2014**, 305, 321.
- [62] Schaubroeck D., Mader L., Dubruel P., Vanfleteren J.: *Applied Surface Science* **2015**, 353, 238.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.070>
- [63] Shu Z., Wang X.: *Applied Surface Science* **2012**, 258, 5328. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.141>
- [64] Muench F., Eils A., Toimil-Molares M.E. i in.: *Surface and Coatings Technology* **2014**, 242, 100.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.024>