

MARIAN ŻENKIEWICZ^{1)*}, KRZYSZTOF MORACZEWSKI¹, PIOTR RYTLEWSKI²

Autokatalityczne metalizowanie materiałów polimerowych

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd literaturowy dotyczący metalizowania powierzchni tworzyw polimerowych. Przedstawiono główne zalety tego sposobu modyfikacji warstwy wierzchniej polimerów, omówiono proces metalizowania bezprądowego ze szczególnym uwzględnieniem metalizowania autokatalitycznego. Scharakteryzowano rolę i mechanizmy działania składników kąpieli do metalizowania, tj.: reduktorów, związków kompleksowych i stabilizatorów. Omówiono znaczenie stabilności kąpieli galwanicznej i aktywacji warstwy powierzchniowej podanego metalizowaniu materiału polimerowego. Wskazano kierunki najnowszych badań zmierzających do znalezienia nowych katalizatorów, sposobów ich wprowadzania do materiału polimerowego, a także laserowego ich aktywowania.

Słowa kluczowe: materiały polimerowe, powłoki metalowe, metalizowanie autokatalityczne.

AUTOCATALYTIC METALLIZATION OF POLYMERIC MATERIALS

Summary — This paper constitutes a review of the literature focusing on the metallization of the surfaces of polymeric materials. The main advantages of this method of polymer surface modification has been discussed and a detailed description of the electroless modification procedure with special consideration on the autocatalytic metallization has been presented (Fig. 1). The role and the possible mechanisms of action of metallization bath components such as reducing and complexing agents as well as stabilizers has been explained (Table 1). The importance of maintaining the stability of the galvanization bath and also the activation of the surface layer of the polymeric material to be metalized has been emphasized. (Figs. 2, 3). The general trend of current research work in the direction of developing new catalysts, their methods of introduction into the polymeric materials and laser activation has been indicated.

Keywords: polymeric materials, metallic films, autocatalytic metallization.

Tworzywa polimerowe (zwane dalej tworzywami) stanowią jedną z najważniejszych grup materiałów niezbędnych we współczesnym życiu. Szybki rozwój zastosowań tworzyw wynika z wielu ich zalet, m.in. takich jak: łatwość kształtowania wytworów, duża odporność na działanie czynników chemicznych, mała gęstość oraz względnie niska cena. Od wielu już lat prowadzi się badania oraz towarzyszące im prace technologiczne dotyczące pokrywania przedmiotów tworzywowych powłoką metaliczną. Dopiero jednak w latach pięćdziesiątych XX wieku opracowano metodę kąpieli galwanicznych (zwanych dalej kąpielami) umożliwiającą nanoszenie na tworzywa powłok miedzianych i niklowych. Również w tym czasie uzyskano dużą poprawę przyczepności powłok metalicznych i tworzyw. Większość metalizowanych tworzyw to termoplasty lub ich kompozyty, przy

czym w grupie tej ponad 90 % stanowi terpolimer akrylonitrylu, butadienu i styrenu (ABS) [1–3].

Początkowo tworzywa metalizowano w celach dekoracyjnych, jednak wraz z rozwojem metod metalizowania zakres zastosowań tego procesu rozszerzył się, a to dzięki korzystnym właściwościom fizycznym, mechanicznym, elektrycznym i cieplnym metalizowanych wytworów. Istotną zaletą takich wytworów jest także to, że duża odporność korozyjna tworzyw uniemożliwia, nawet po uszkodzeniu powłoki metalicznej, powstawanie pomiędzy tworzywem a powłoką ogniw elektrochemicznych, które mogłyby powodować dalsze niszczenie tej powłoki. Obecnie tworzywa metalizowane wykorzystuje się w wielu dziedzinach techniki, np. jako elementy wyposażenia samochodów, samolotów i okrętów oraz w elektronice i telekomunikacji, głównie w charakterze metalizowanych obudów aparatów, złącz, anten oraz obwodów drukowanych [4, 5].

Tworzywa z osadzoną warstwą metaliczną wykazują właściwości korzystniejsze niż tworzywa bez takiej powłoki lub metale. W porównaniu z tworzywami bez powłoki metalicznej, te metalizowane mają większą twardość i większą odporność na ścieranie. Właściwości te mogą być w pewnym stopniu kształtowane w zależności

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

²) Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

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

od potrzeb użytkownika. Zaletą jest także lepsza odporność tworzyw metalizowanych na działanie promieniowania ultrafioletowego, czynników atmosferycznych i chemicznych oraz mniejsza sorpcja różnych cieczy. Tworzywa metalizowane są również bardziej dekoracyjne i odporniejsze na zabrudzenia. W porównaniu z metalami zaś prostsza jest technologia wytwarzania przedmiotów z tworzyw metalizowanych, zwłaszcza o złożonych kształtach. Przewodnictwo cieplne i elektryczne uzyskanych wytworów jest mniejsze niż metali.

W przemyśle powszechnie stosuje się osadzanie warstw metalicznych na wytworach tworzywowych metodą chemicznego metalizowania bezprądowego. Do nanoszenia pokryć cienkowarstwowych, głównie w procesach wytwarzania elementów elektronicznych, wykorzystuje się także fizyczne metody osadzania metalu z fazy gazowej (PVD) oraz chemiczne metody osadzania metalu z fazy gazowej lub ciekłej (CVD) [6].

Właściwości warstwy wierzchniej materiałów tworzywowych, a szczególnie jej skład chemiczny i struktura geometryczna powierzchni, mają istotny wpływ na przebieg procesu metalizowania, a także na adhezję warstwy metalicznej i podłoża. Większość polimerowych materiałów jest mało reaktywna, hydrofobowa i charakteryzuje się małą wartością swobodnej energii powierzchniowej. Cechy te w dużym stopniu utrudniają metalizowanie. W zależności od rodzaju składników pary tworzywo/metal, wytrzymałość adhezyjna połączeń jest różna. W celu jej zwiększenia odpowiednio modyfikuje się warstwę wierzchnią tworzywa [7–9].

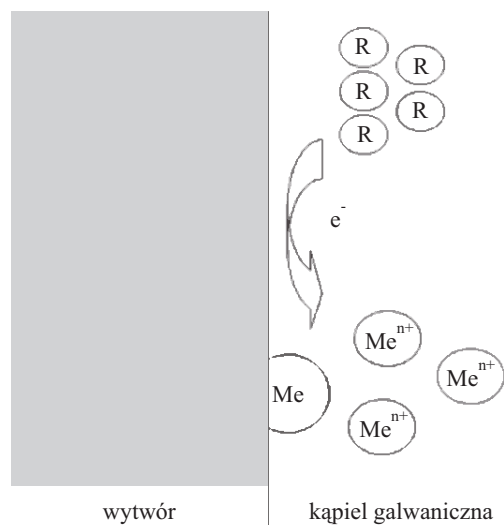
Dynamiczny rozwój technologii wytwarzania układów elektronicznych i mikroelektronicznych, dążenie do miniaturyzacji sprzętu elektronicznego, wymagania materiałowe w dziedzinie automatyki i robotyki, a także zapotrzebowanie wielu innych obszarów współczesnej techniki, stanowią istotny impuls rozwoju badań podstawowych oraz prac doświadczalnych z zakresu metalizowania tworzyw. Badania takie, prowadzone przez wiele renomowanych ośrodków naukowych mają znaczący wpływ na rozwój nowych technologii metalizowania [2, 5].

W niniejszym artykule scharakteryzowano proces autokatalitycznego metalizowania materiałów polimerowych, będący jedną z ważnych i wciąż rozwijających się metod przetwórstwa chemiczno-fizycznego [10, 11]. Zaprezentowano także najważniejsze uwarunkowania tej metody i tym samym wypełniono, istniejącą w tym zakresie, lukę w publikacjach krajowych. Autorzy są przekonani, że bliższa znajomość tych zagadnień przyczyni się do stymulowania rozwoju badań oraz technologii z prezentowanego zakresu nauki i techniki.

GLÓWNE SPOSOBY METALIZOWANIA BEZPRĄDOWEGO

W procesie metalizowania metodą bezprądową, zwaną również chemiczną, nie używa się zewnętrznego

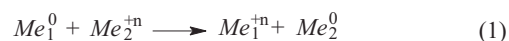
źródła prądu. Proces polega na przepływie ładunków elektrycznych (elektronów) od metalu bardziej elektroujemnego lub substancji redukującej do, znajdujących się w kąpeli, jonów osadzanego metalu. Początki stosowania tej metody sięgają lat 40. ubiegłego wieku. Początkowo mało efektywna, głównie ze względu na niewielką wydajność i niewystarczającą jakość uzyskiwanych warstw metalicznych, z czasem metoda ta została ulepszona na drodze odpowiedniego doboru składu kąpeli i warunków procesu, a to pozwoliło na szerokie wykorzystanie jej w przemyśle. Rys. 1 ilustruje ogólny schemat metalizowania bezprądowego [6, 12].



Rys. 1. Schemat procesu metalizowania bezprądowego z reduktorem (R) jako źródłem elektronów

Fig. 1. Electroless metallization using a reducing agent (R) as the source of electrons

Bezprądowe osadzanie warstwy metalu może się odbywać w wyniku wymiany, redukcji chemicznej bądź autokatalitycznie [13–15]. Osadzanie na drodze wymiany zachodzi wówczas, gdy kąpiel pozostaje w bezpośrednim kontakcie z metalizowanym wytworem. Na pierwszym etapie procesu metal mniej szlachetny (bardziej elektroujemny) wypiera (zastępuje) metal bardziej szlachetny (bardziej elektrododatni), co można opisać zależnością:

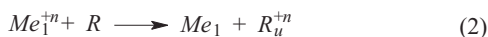


gdzie: Me_1 – metal bardziej elektroujemny, Me_2 – metal bardziej elektrododatni, Me_1^{+n} – jony metalu bardziej elektroujemnego, Me_2^{+n} – jony metalu bardziej elektrododatniego, n – liczba naturalna określająca ładunek jonu.

Powstające w reakcji atomy Me_2 pokrywają następnie metalizowany wytwór. Reakcja elektrochemiczna ustaje z chwilą pokrycia całej powierzchni. Metoda ta jest stosowana wyłącznie do pokrywania wytworów metalowych a szybkość przebiegu reakcji wymiany elektrolitów zale-

ży od różnicy potencjałów w szeregu napięciowym metalu pokrywającego i pokrywającego oraz od stężenia i temperatury kąpeli.

Osadzanie warstwy metalu w wyniku redukcji chemicznej pierwiastka metalicznego z jego postaci jonowej do postaci wolnej (metalicznej) odbywa się wskutek przyłączenia do jonu metalu odpowiedniej liczby elektronów. Czynnikiem umożliwiającym ten proces jest substancja zdolna do oddawania elektronów, zwana reduktorem (R). Reakcja redukcji zachodzi według równania (2):



gdzie: R_u^{+n} – reduktor w postaci utlenionej.

Redukcja metali z prostych soli odbywa się zazwyczaj zbyt szybko, aby uzyskane warstwy metaliczne były dobrej jakości. Dlatego też w tej metodzie, jako źródło metalu pokrywającego dany przedmiot, wykorzystuje się związki kompleksowe tego metalu (opisane w dalszej części artykułu). W takim przypadku szybkość osadzania warstwy metalicznej zależy od trwałości związku kompleksowego, potencjału redoks określającego zdolność reduktora do udziału w reakcjach elektrochemicznych, stężenia soli metalu, wartości odczynu pH i temperatury. Podczas redukcji tylko część wydzielonego w ten sposób metalu osadza się na metalizowanym przedmiocie, gdyż reakcja ta przebiega w całej objętości kąpeli. Z tego powodu opisany sposób metalizowania jest nieekonomiczny, zużycie metalu osadzanego jest bowiem znacznie większe niż ilość stanowiąca powłokę [13, 16–18].

Autokatalityczne osadzanie warstwy metalicznej stanowi szczególną odmianę procesu osadzania metalu w wyniku redukcji. W metodzie tej jony metalu znajdujące się w kąpeli są redukowane w obecności katalizatora i osadzane na powierzchni metalizowanego wytworu. Reakcja redukcji rozpoczyna się wówczas, gdy kąpiel znajduje się w bezpośrednim kontakcie z katalizatorem, przy czym zachodzi ona tylko na powierzchni katalizatora. Katalizatorem jest metal, z którego wykonany jest pokrywany wytwór lub inny metal, odpowiednio osadzony na powierzchni tego wytworu. Warunkiem koniecznym jest, aby reakcję redukcji katalizował osadzany metal, dzięki temu po całkowitym pokryciu powierzchni katalizatora reakcja przebiega dalej; taka reakcja jest nazywana osadzaniem autokatalitycznym. Metodę autokatalityczną stosuje się także w procesach metalizowania tworzyw, co jest możliwe wówczas, gdy na powierzchni metalizowanego tworzywa znajdują się obszary aktywne, utworzone przez osadzony katalizator [19–22].

METALIZOWANIE AUTOKATALITYCZNE

Charakterystyka procesu

Jednym z metali najczęściej osadzanych na tworzywach jest miedź, co wynika głównie z dużej przewodności

elektrycznej tego metalu. Bezprądowe miedziowanie jest procesem ważnym w technologii wytwarzania zespołów elektronicznych i szeroko stosowanym w produkcji płytek drukowanych, układów scalonych oraz półprzewodników. Warstwy miedzi osadzane bezprądowo stanowią również bardzo często podkład umożliwiający dalsze nakładanie warstw z innego metalu, np. niklu [23–25]. Z tego względu właśnie, dalsze opisy metalizowania autokatalitycznego tworzyw będą prowadzone głównie na przykładzie miedziowania.

Przed rozpoczęciem autokatalitycznego metalizowania do warstwy wierzchniej metalizowanego tworzywa należy wprowadzić odpowiedni katalizator, może nim być także metal osadzany. Następnie tworzywo z wprowadzonym katalizatorem zanurza się w kąpeli, gdzie rozpoczyna się proces osadzania warstwy metalicznej. Typowa kąpiel zawiera wodny roztwór osadzanych jonów metalu, reduktor, związki kompleksowe i związki stabilizujące. Proces przebiega w temperaturze dobranej odpowiednio do składu i wartości pH kąpeli. Stężenie poszczególnych składników kąpeli musi być kontrolowane i utrzymywane na stałym poziomie. Przykłady składu kąpeli i warunków autokatalitycznego metalizowania przedstawiono w tabeli 1 [26].

T a b e l a 1. Przykładowe składy kąpeli (A, B, C) i warunki autokatalitycznego miedziowania

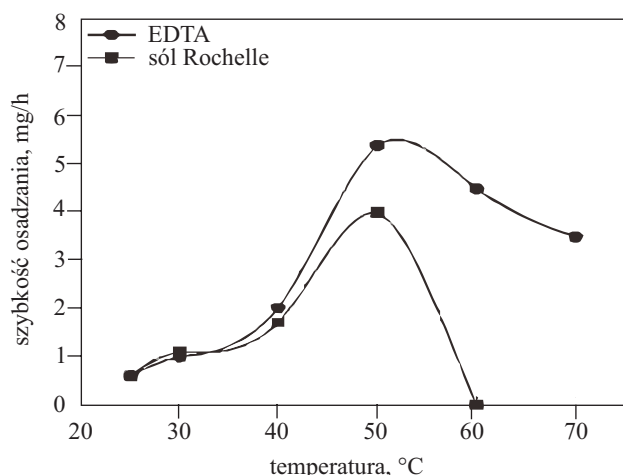
T a b l e 1. Examples of bath composition systems (A, B and C) and the operating conditions for electroless copper deposition

Składniki kąpeli (g/l) i warunki procesu metalizowania	Rodzaj kąpeli		
	A	B	C
CuSO ₄ ·5H ₂ O	7,0	15,0	15,0
Sól Rochelle	25,0	–	–
Na ₂ EDTA	–	30,0	40,0
NaOH	4,5	10,0	10,0
HCHO	25,0	20,0	10,0
pH	12,5	12,7	12,6
Temperatura, °C	20,0	20,0	70,0
Szybkość osadzania, µm/h	0,5	2,0	3,0

Szybkość metalizowania zależy od stężenia substancji znajdujących się w kąpeli. Zależność ta jest jednak złożona i najczęściej przedstawia się ją w postaci równania kinetycznego (3):

$$v = k [Me^{+n}]^a [R]^b [OH_s^-]^c [L_s]^d \quad (3)$$

gdzie: v – szybkość metalizowania, k – stała szybkości procesu metalizowania, $[Me^{+n}]$ – stężenie jonów metalu, $[R]$ – stężenie reduktora, $[OH_s^-]$ – stężenie jonów wodorotlenowych (w przypadku kąpeli kwaśnych – stężenie jonów wodorowych: $[H_s^+]$), $[L_s]$ – stężenie wolnych ligandów, a, b, c, d – współczynniki stechiometryczne reakcji osadzania warstwy metalicznej.



Rys. 2. Wpływ temperatury kąpeli na szybkość osadzania warstwy miedzi [17]

Fig. 2. The influence of bath temperature on the rate of copper deposition [17]

Temperatura kąpeli także wpływa na szybkość metalizowania. Początkowo, wraz ze wzrostem temperatury szybkość tej reakcji rośnie. Po przekroczeniu wartości temperatury, w której związek kompleksowy zaczyna tracić zdolność do wiązania jonów metalu, następuje spadek szybkości osadzania warstwy metalicznej. Ta graniczna temperatura zależy od rodzaju użytego związku kompleksowego (rys. 2) [17]. Podobnie, na szybkość metalizowania wpływa odczyn pH kąpeli. Szybkość metalizowania gwałtownie wzrasta do pewnej wartości pH, a następnie maleje. Odczyn pH, w którym następuje spadek szybkości metalizowania zależy również od rodzaju związku kompleksowego [17].

Stężenie i redukcja jonów metalu

W toku procesu metalizowania zmniejsza się stężenie jonów metalu w kąpeli. Aby utrzymać stały poziom tego stężenia, jony należy uzupełniać. Sposób zaś uzupełniania zależy od szybkości procesu metalizowania oraz od pola metalizowanej powierzchni. W warunkach dużych szybkości osadzania, jony miedzi uzupełnia się nawet co 30 min [22]. Źródłem jonów miedzi są najczęściej jej sole całkowicie rozpuszczalne w roztworach wodnych. W procesach miedziowania stosuje się kąpiele siarczanowe, cyjankowe, pirofosforanowe oraz fluoroboranowe, a w procesach autokatalitycznego miedziowania tworzyw są to głównie kąpiele siarczanowe. Podstawowym składnikiem takich kąpeli jest pięciowodny siarczan(VI) miedzi(II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Kąpiele siarczanowe odznaczają się prostym składem, dużą trwałością, łatwością utrzymania optymalnego składu i stosunkowo niską ceną [18, 21, 22].

Chemiczną redukcję znajdujących się w kąpeli jonów metalu zapewnia obecny w roztworze silny i aktywny reduktor, tzn. o wystarczająco ujemnym potencjale redoks. Podczas metalizowania mogą zachodzić tylko autokatalityczne reakcje redukcji, co ogranicza liczbę różnych

reduktorów danego metalu. W większości przypadków reduktory są związkami zawierającymi wodór połączony z atomami fosforu, azotu lub węgla. Ważną zaletą reduktorów jest to, że wobec braku katalizatora reakcje redukcji nie zachodzą lub zachodzą bardzo powoli, nawet w obecności silnego utleniacza [26].

Najczęściej wykorzystywanym reduktorem w procesie autokatalitycznego miedziowania jest formaldehyd (HCHO) [27, 28]. Proces utleniania HCHO można przedstawić równaniem (4):



Stosowanie HCHO wiąże się z istotnymi niedogodnościami. Reduktor ten jest bowiem wydajny tylko w środowisku silnie zasadowym, tj. w zakresie wartości $\text{pH} > 11$, ponadto jest związkiem silnie trującym, kancerogennym i niebezpiecznym dla środowiska [29, 30]. Dlatego są prowadzone liczne badania mające na celu opracowanie reduktorów alternatywnych, równie wydajnych i umożliwiających otrzymywanie warstw metalicznych dobrej jakości. Do takich nowych reduktorów zalicza się kwas glioksalowy (CHOCOOH) [30], borowodorki (BH_4^- , np. borowodorek sodu NaBH_4) [31, 32], amino borany (NHBH_3^{2-}) [29] oraz podfosforyny (H_2PO_2^- , np. podfosforyn sodu (NaH_2PO_2)) [29, 33].

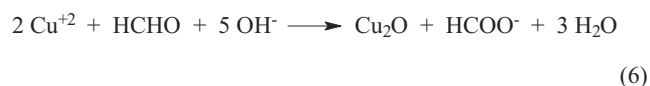
Miedź jest bardzo dobrym katalizatorem utleniania HCHO , a szybkość reakcji zależy od struktury geometrycznej powierzchni cząstek miedzi, a w szczególności od ich powierzchni właściwej. Im powierzchnia właściwa cząstek miedzi jest większa, tym reakcja utleniania przebiega szybciej [34]. Szybkość rośnie również wraz ze wzrostem pH kąpeli do określonej wartości, następnie utrzymuje się na stałym poziomie [35].

W kąpielach stosowanych w procesach ciągłych, prowadzonych w optymalnych warunkach metalizowania, ilość reduktora nie wymaga uzupełniania. W przypadku, gdy w kąpeli nie przebiega proces metalizowania wówczas zachodzą reakcje poboczne, m.in. reakcja Cannizzaro [23, 24], w której zdysocjowany HCHO reaguje w środowisku zasadowym z jonami OH^- :



Szybkość tej reakcji rośnie wraz ze wzrostem temperatury i wartości pH kąpeli, a powstający metanol (CH_3OH), przesuwając równowagę reakcji w lewą stronę zapobiegając tym samym spadkowi stężenia HCHO . Kontrolując zatem proces miedziowania można ograniczyć niekorzystny spadek stężenia HCHO nawet do kilku procent ogólnego stężenia HCHO [26].

Oprócz reakcji Cannizzaro w kąpeli może zachodzić reakcja poboczna redukcji jonów Cu^{2+} do Cu^+ (tzw. reakcja Fehlinga) [24, 26], przebiegająca według równania (6):



Ponadto może następować spontaniczny rozkład tlenku miedzi(I) (Cu_2O):



Reakcja (7) zachodzi bez udziału katalizatora, w całej objętości kąpeli, a w jej wyniku strąca się metaliczna miedź. Niekorzystnym skutkiem tego procesu jest nadmierne zużycie miedzi, zanieczyszczenie kąpeli powodujące obniżenie jej stabilności, niekontrolowane osadzanie miedzi poza powierzchnią pokrywanych wytworów i pogorszenie jakości osadzonej warstwy metalicznej.

Gdy stężenie HCHO w kąpeli jest zbyt małe (dotyczy to również innych reduktorów), czas inicjowania (tzn. czas, jaki upływa od rozpoczęcia procesu do chwili pojawienia się metalu na powierzchni metalizowanej) jest długi. Otrzymana w takich warunkach warstwa metaliczna może mieć luki i pęknięcia. Z kolei zbyt duża zawartość HCHO może prowadzić do nadaktywności kąpeli powodując przewagę reakcji pobocznych nad reakcją utleniania reduktora. Konieczne zatem jest uzupełnianie ilości reduktora do stężenia optymalnego [22].

Związki kompleksowe

Lokalne zmiany wartości pH kąpeli oraz reakcje poboczne w niej zachodzące mogą prowadzić (jak już wspomniano) do strącania cząsteczek osadzanego metalu. W celu uniknięcia tego zjawiska do kąpeli dodaje się związki kompleksowe, które wiążąc jony osadzanego metalu utrzymują je w roztworze i nie dopuszczają do wytrącenia. (Związki kompleksowe to związki chemiczne, w których można wyróżnić jeden lub więcej atomów centralnych, na ogół metali, otoczonych przez inne atomy lub ich grupy zwane ligandami, przy czym przynajmniej jedno wiązanie atomu centralnego z ligandem ma charakter wiązania koordynacyjnego). Dodatkowym zadaniem związków kompleksowych jest zwiększenie pH do wartości, w której kąpiel jest stabilna.

Kompleksowanie jonów Cu^{+2} jest ważnym zjawiskiem w alkalicznych kąpielach wykorzystywanych w procesach miedziowania. Połączenia jonów miedzi powinny być na tyle stabilne, aby uniemożliwiały tworzenie się wodorotlenku miedzi(II) $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ oraz strącanie Cu. Jednym z pierwszych, używanych do tej pory w kąpielach o małych szybkościach osadzania, związkiem kompleksowym jest, tzw. sól Rochelle, czyli winian sodowo-potasowy ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) [36–38]. W procesach miedziowania prowadzonych w temperaturze powyżej 60 °C i szybkością osadzania miedzi większą niż 2 $\mu\text{m/h}$, najczęściej stosowanym związkiem kompleksowym jest kwas etylenodiaminotetraoctowy [39–41], rzadziej natomiast wykorzystuje się związki, takie jak: kwas nitrylotriooctowy, trietylenoamina, etylenodiamina lub N,N,N',N' -tetrakis(hydroksypropylo)etylenodiamina [18, 28]. Niekiedy należy użyć mieszaniny związków kompleksowych, składających się z kilku składników. Ma to miejsce w kąpielach o dużej wartości pH, gdzie stężenie jednego związku kompleksowego może być nie-

dostatecznie duże, aby nastąpiło związanie wszystkich jonów Cu^{+2} [18].

Przebieg metalizowania oraz właściwości otrzymanej warstwy metalicznej zależą od wybranego związku kompleksowego. Jego rodzaj oraz stężenie wpływa na szybkość osadzania metalu (w większości przypadków wraz ze wzrostem stężenia szybkość ta maleje) a także na strukturę materiału warstwy metalicznej [18, 28]. Niektóre ze związków kompleksowych przyczyniają się do tworzenia warstwy metalu o dużych i niejednorodnych ziarnach, inne natomiast powodują powstawanie ziaren małych i regularnych [42–44].

Stabilność kąpeli

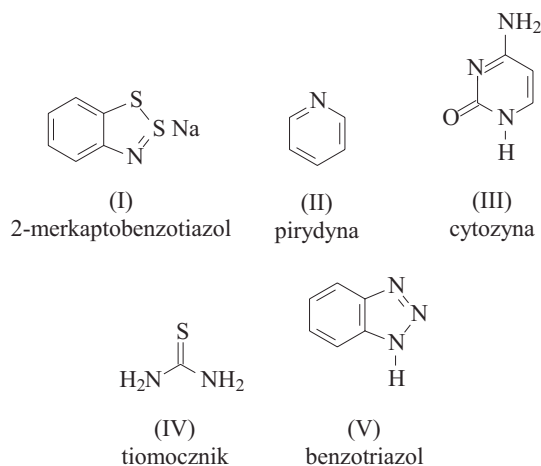
Roztwór kąpeli jest na ogół układem niestabilnym termodynamicznie [22], a jego stabilność maleje wraz ze wzrostem temperatury i stężenia jego składników. Z wielu względów jednak jest ważne, aby czas użytkowania danej kąpeli, tzn. czas, w którym można uzyskiwać warstwy metaliczne dobrej jakości, był jak najdłuższy. Upływ tego czasu może sygnalizować spontaniczna redukcja jonów metalu oraz duża ilość produktów reakcji pobocznych lub zanieczyszczeń widocznych w postaci zmętnienia. Niekiedy jako kryterium jakości przyjmuje się ilość osadzonego metalu przypadającą na jednostkę objętości kąpeli (g/dm^3) albo liczbę cykli metalizowania przeliczaną na tę jednostkę. W niektórych przypadkach wykonuje się okresową analizę stężenia związków kompleksowych i uzupełnia ich zawartość w roztworze [35].

Jednym ze sposobów poprawienia stabilności kąpeli jest zmniejszenie stężenia wszystkich składników oraz dodanie bardziej stabilnych związków kompleksowych. W praktyce stosuje się zazwyczaj, tzw. stabilizatory – związki chemiczne dodatkowo wprowadzane do kąpeli. Ich zadaniem jest neutralizowanie bądź aktywnych cząstek metalu powstających w kąpeli bądź zanieczyszczeń. Adsorpcja stabilizatora na powierzchni wytrąconych w kąpeli cząstek metalu blokuje ich wzrost i ułatwia rozpuszczenie. Efekt taki, zwany zatrutowaniem katalizatora jest, w przypadku cząstek metalu o małych wymiarach, o wiele silniejszy, niż w przypadku zwartej ich masy pokrywającej metalizowany wytwór. Zatem, na powierzchni pokrywanych tworzywa efekt zatrutowania katalizatora nie występuje.

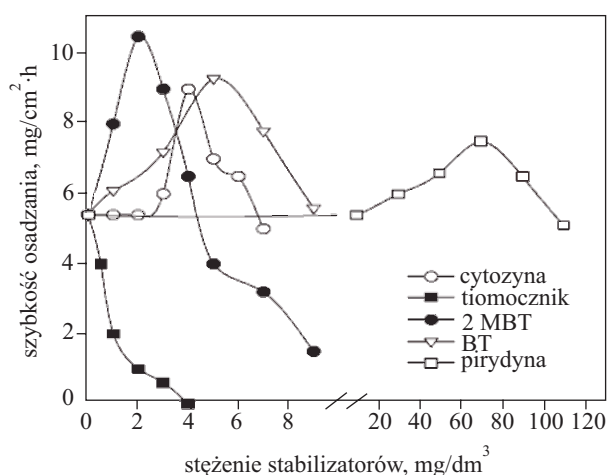
W charakterze stabilizatorów autokatalitycznego miedziowania mogą być stosowane związki zawierające metale (wanad, molibden, niob, rтęć, srebro), benzotriazol (BT), 2-merkaptobenzotiazol (2MBT), tiomocznik, pirydyna, cytozyna, lub 2,2'-dipirydył [18, 24, 26, 45] [wzory (I)–(V)].

W celu stabilizowania kąpeli bardzo często się ją napowietrza. Powietrze stabilizuje proces utleniając jony powstające podczas redukcji [17]. W przypadku jonów miedzi zachodzi to zgodnie z równaniem (8):





Łączne zastosowanie stabilizatorów oraz napowietrzania kąpieli pozwala na znaczne wydłużenie czasu jej użytkowania. Odpowiednio dobrane stężenie stabilizatorów nie wpływa na spowalnianie miedzowania i nie



Rys. 3. Wpływ stężenia stabilizatorów na szybkość osadzania miedzi [17]

Fig. 3. The influence of the concentration of stabilizers on the rate of copper deposition [17]

powoduje zatrucia katalizatora. Natomiast zbyt duże stężenie stabilizatorów zmniejsza szybkość osadzania warstwy metalicznej [17] (rys. 3). Niezależnie od zawartości innych składników ilość stabilizatorów należy okresowo uzupełniać. Typowa ich zawartość w kąpieli mieści się w zakresie 1–100 ppm.

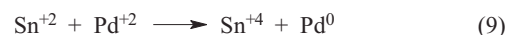
Aktywacja warstwy wierzchniej metalizowanego wytworu

Najważniejszym etapem procesu autokatalitycznego metalizowania tworzyw jest odpowiednia aktywacja warstwy wierzchniej metalizowanego wytworu [46–48]. Polega ona na osadzeniu na powierzchni tego wytworu odpowiedniego metalu, który dalej pełni rolę

katalizatora. Główną trudność procesu aktywacji stanowi chemisorpcja atomów katalizatora na powierzchni metalizowanego wytworu [46].

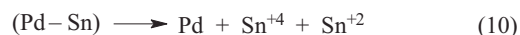
Katalizatorami metalizowania są zazwyczaj metale z grupy miedziowców, żelazowców i platynowców. Wybór odpowiedniego katalizatora zależy od rodzaju użytego reduktora, ponieważ aktywność katalityczna metali jest różna wobec rozmaitych, reduktorów [22]. Najczęściej wykorzystywanym katalizatorem jest pallad, co wynika z jego zdolności do katalizowania reakcji utleniania większości stosowanych reduktorów. Rzadziej stosowane są miedź, aluminium, złoto i srebro [49–51].

Klasyczna metoda aktywacji powierzchni metalizowanego wytworu (nie stosowana już w procesach przemysłowych, ale używana jeszcze w badaniach laboratoryjnych) przebiega dwuetapowo [52]. Etap pierwszy polega na zanurzeniu pokrywającego wytworu w kwaśnym roztworze chlorku cyny(II) (SnCl_2). Na powierzchni tego wytworu adsorbowane są wówczas jony cyny(II), które tworzą warstwę koloidalną. Na etapie drugim wytwór zanurza się w kwaśnym roztworze chlorku palladu (PdCl_2). Zaadsorbowane jony cyny redukują jony Pd^{+2} według równania (9):



Osadzony na powierzchni roztworu metaliczny pallad stanowi katalizator aktywizujący metalizowanie autokatalityczne.

Obecnie najczęściej wykorzystywany proces jednoetapowy stanowi połączenie dwóch etapów już opisanych [5, 19, 48]. Wykorzystuje się w nim mieszaninę PdCl_2 i SnCl_2 w środowisku kwaśnym. Otrzymany w ten sposób hydrozol pallad-cyna (Pd-Sn) jest złożonym roztworem jonów kompleksowych i cząstek koloidalnych, a ich aktywność zależy od stężenia jonów chlorkowych i cynowych. Podczas rozpadu koloidu powstaje pallad metaliczny, co przedstawia równanie (10):



Po przeprowadzeniu aktywacji w jednoetapowym procesie, jest konieczne wykonanie, tzw. akceleracji, gdyż metaliczny, obecny na powierzchni wytworu pallad jest otoczony przez zhydrolizowane cząstki wodorotlenku cyny, powstające podczas płukania po aktywacji. W celu odsłonięcia katalizatora cząstki te muszą być usunięte, np. za pomocą akceleratorów, czyli roztworów o odczynie kwasowym lub zasadowym [22] zawierających substancje rozpuszczające związki cyny, a jednocześnie nieoddziałujące na obszary, w których znajduje się pallad.

Dotychczas znane metody aktywacji charakteryzuje duża niestabilność używanych roztworów spowodowana reakcjami pobocznymi, duża toksyczność wykorzystywanej w nich cyny oraz zanieczyszczenie metalami szlachetnymi. W wyniku podjętych prac badawczych, mających na celu wyeliminowanie cyny z procesu aktywowania, zaproponowano uproszczony proces, w któ-

rym pallad z roztworu PdCl_2 jest osadzany bezpośrednio na powierzchni metalizowanego wytworu. Adsorpcja palladu bez udziału cyny, wykazującej znaczne powinowactwo do tlenu, jest jednak możliwa jedynie na powierzchni tworzywa polimerowego zawierającego azot. Jeśli materiał nie ma w składzie azotu (np. w postaci grup azotowych), wówczas jest konieczne zaimplementowanie go w warstwie wierzchniej tworzywa. W tym celu modyfikuje się warstwę wierzchnią plazmowo lub laserowo w atmosferze azotu lub amoniaku, generując powstawanie różnych grup funkcyjnych z udziałem azotu. Odpowiednio zmodyfikowany wytwór zanurza się następnie w roztworze PdCl_2 , w którym następuje chemisorpcja jonów Pd^{+2} . Dalsza redukcja tych jonów jest jednym z najważniejszych etapów procesu aktywacji powierzchni tworzywa. Może być wykonana metodami chemicznymi lub fizycznymi. W pierwszym przypadku stosuje się różne reduktory (najczęściej podfosforyn sodu), w drugim zaś oddziaływanie plazmą lub promieniowaniem UV bądź VUV [53–55].

Wykorzystuje się również aktywację polegającą na osadzaniu na powierzchni wytworu warstwy prekursora palladoorganicznego, a następnie jego rozkładzie i wytworzeniu palladu metalicznego [37, 56]. Metaliczny pallad można również wytworzyć bezpośrednio wskutek działania wiązką promieniowania laserowego na roztwór prekursora palladoorganicznego znajdującego się na powierzchni wytworu. Prekursorami są np.: acetyloacetonian palladu $\text{Pd}(\text{acac})_2$ lub dimetylosulfotlenek palladu zawierający jony $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{+2}$. Metody te zaproponowano w ostatnich latach do bezpośredniego metalizowania tworzyw polimerowych. Pozwalają one na osadzanie metali szlachetnych, takich jak: złoto, platyna lub miedź bez użycia palladowego katalizatora [31, 46, 57].

Do najnowszych osiągnięć w tej dziedzinie należy zaliczyć również wyniki ostatnich naszych badań [58, 59]. Ich innowacyjność polega na wprowadzaniu katalizatora procesu miedziowania do osnowy polimerowej podczas wytwarzania materiału kompozytowego lub wytworu. Nowatorski jest także skład katalizatora będący mieszaniną o dobranej proporcji ditlenku i acetyloacetonianu miedzi, stanowiącą odpowiednią zawartość kompozytu. Katalizator aktywuje się za pomocą lasera, umożliwiającego aktywację (a tym samym późniejsze miedziowanie) ściśle określonych obszarów materiału lub wytworu. Takim obszarem mogą być, np. ścieżki przewodzące układów elektronicznych. Wyniki naszych badań wskazują na korzystną synergię ditlenku i acetyloacetonianu miedzi podczas procesu miedziowania, a także na możliwość uzyskiwania tym sposobem powłok miedzianych dobrej jakości.

Końcowy efekt procesu

Po zakończeniu aktywacji następuje zasadniczy, ostatni etap autokatalicznego metalizowania tzn. osadzanie warstwy metalicznej na wytworze zanurzonym

w kąpeli. Jest to złożony proces elektrochemiczny, składający się z różnych, nie do końca jeszcze poznanych etapów.

Pierwszą fazę stanowi reakcja anodowa przebiegająca na powierzchni metalu, w której następuje utlenianie reduktora (11):

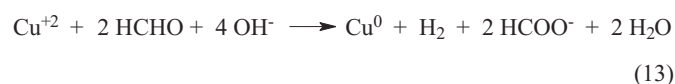


Uwolnione elektrony biorą udział w reakcji katodowej zachodzącej w kąpeli, podczas której następuje redukcja jonów metalu (12):

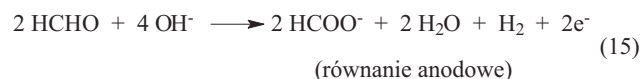


Reakcje (11) i (12) są na ogół kinetycznie zależne. Mogą one wzajemnie się przyspieszać, jak też i wzajemnie spowolniać. Badania elektrochemiczne autokatalitycznego osadzania metali wykazały, że wyżej opisany mechanizm występuje we wszystkich odmianach procesu.

W przypadku autokatalitycznego miedziowania, proces autokatalitycznej redukcji Cu^{+2} w zasadowym roztworze zawierającym HCHO , podczas którego następuje osadzanie warstwy metalicznej [34, 35], przebiega według równania (13):



Równanie (13) można rozbić na dwa równania półkowe (14) i (15):



Powłoki, otrzymywane w procesach autokatalitycznego miedziowania charakteryzują się dobrą jakością i jednorodnością. W optymalnych warunkach miedziowania ich grubość zależy od czasu trwania procesu. Na uzyskane w ten sposób powłoki, można nanosić dalsze warstwy innego metalu metodami prądowymi.

PODSUMOWANIE

Rozwój metod metalizowania tworzyw umożliwił duże rozszerzenie zakresu ich zastosowań przemysłowych. Głównymi zaletami tworzywowych materiałów i wytworów metalizowanych są: znaczna oszczędność czasu ich wykonania i mniejsza gęstość niż wytworów metalowych, a także twardość i odporność na ścieranie większa niż wytworów tworzywowych. Powszechnie wykorzystywanym sposobem metalizowania tworzyw jest autokatalityczne metalizowanie bezprądowe, możliwe wówczas, gdy na powierzchni metalizowanego wytworu znajduje się katalizator.

Metalizowanie autokatalityczne to proces elektrochemiczny składający się z przebiegających jednocześnie

dwóch reakcji: (a) katodowej, zachodzącej w kąpeli do metalizowania i obejmującej redukcję jonów metalu znajdujących się w kąpeli, oraz (b) anodowej, zachodzącej na powierzchni cząstek nanoszonego metalu. Podstawowymi czynnikami wpływającymi na przebieg tego procesu i jakość osadzanej warstwy metalicznej są, wchodzące w skład kąpeli, reduktory, związki kompleksowe i stabilizatory, a także temperatura i wartość pH roztworu.

Najczęściej stosowanym katalizatorem procesu autokatalitycznego metalizowania tworzyw polimerowych jest pallad, co wynika z jego zdolności do katalizowania reakcji utleniania większości reduktorów używanych w tym procesie. Jednoetapowa aktywacja powierzchni metalizowanego materiału lub wytworu prowadzona jest na ogół z udziałem mieszaniny $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$. W ostatnich latach podjęto także próby wykorzystania związków metaloorganicznych w charakterze katalizatorów autokatalitycznego metalizowania. Związki te mogą być wprowadzane podczas syntezy lub w toku przetwórstwa polimeru, a ich aktywowanie może być realizowane techniką laserową.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010–2012, jako projekt badawczy N N209 321236.

LITERATURA

- [1] Li D., Goodwin K., Yang C.: *J. Mater. Sci.* 2008, **43**, 7121.
- [2] Tang X., Cao M., Bi C., Yan L., Zhang B.: *Mater. Lett.* 2008, **62**, 1089.
- [3] Praca zbiorowa (red. Bagdach S., Sianko U.) „Poradnik galwanotechnika”, WNT, Warszawa 2002.
- [4] Guo R. H., Jiang S. Q., Yuen C. W. M., Ng M. C. F.: *Sci. Mater. Electron.* 2009, **20**, 33.
- [5] Garcia-Gabaldon M., Perez-Herranz V., Garcia-Anton J., Guinon J. L.: *J. Appl. Electrochem.* 2007, **37**, 1145.
- [6] Paunovic M., Schleinger M.: „Fundamentals of electrochemical deposition”, Wiley Interscience, Hoboken 2006.
- [7] Kim G. G., Kang J. A., Kim J. H., Kim S. J., Lee N. H., Kim S. J.: *Surf. Coat. Technol.* 2006, **201**, 3761.
- [8] Beil S., Horn H., Windisch A., Hilgers C., Pochner K.: *Surf. Coat. Technol.* 1999, **116–119**, 1195.
- [9] Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
- [10] Sikora R.: „Przetwórstwo tworzyw wielocząsteczkowych”, Wydawnictwo Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1993.
- [11] „Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Podstawy logiczne, formalne i terminologiczne” (red. Sikora R.), Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2006.
- [12] Carraro C., Maboudian R., Magagnin L.: *Surf. Sci. Rep.* 2007, **62**, 499.
- [13] Hari Krishnan K., John S., Srinivasan K. N., Praveen J., Ganesan M., Kavimani P. M.: *Metall. Mater. Trans. A* 2006, **37**, 1917.
- [14] Hryniewicz T.: „Technologia powierzchni i powłok”, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2004.
- [15] Kordas K., Bekesi J., Vajtai R., Nanai L., Leppavuori S., Uusimaki A., Balli K., George T. F., Galbacs G., Ignacz F., Moilanen P.: *Appl. Surf. Sci.* 2001, **172**, 178.
- [16] Kotnarowska D.: „Powłoki ochronne”, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2007.
- [17] Hanna F., Abdel Hamid Z., Abdel Aal A.: *Mater. Lett.* 2003, **58**, 104.
- [18] Lin Y., Yen S.: *Appl. Surf. Sci.* 2001, **178**, 116.
- [19] Charbonnier M., Romand M., Harry E., Alami M.: *J. Appl. Electrochem.* 2001, **31**, 57.
- [20] Kupfer H., Hecht G., Ostwald R.: *Surf. Coat. Technol.* 1999, **112**, 379.
- [21] Mai T. T., Schultze J. W., Staikov G.: *Electrochim. Acta* 2003, **48**, 3021.
- [22] Mallory G. O.: „Electroless plating: Fundamentals and applications”, Noyes Publications/William Andrew Publications, New York 2002.
- [23] Sung Y., Chou Y. H., Hwu W. H., Fan Y. C., Cheng J. L., Ger M. D.: *Mater. Chem. Phys.* 2009, **113**, 303.
- [24] Shacham-Diamand Y., Dubin V., Angyal M.: *Thin Solid Films* 1995, **262**, 93.
- [25] Lee C., Huang Y., Kuo L.: *J. Solid State Electrochem.* 2007, **11**, 639.
- [26] Tracton A. A.: „Coatings technology handbook”, CRC Press, Boca Raton 2006.
- [27] Lim V. W. L., Kang E. T., Neoh K. G.: *Synth. Met.* 2001, **123**, 107.
- [28] Pauliukaite R., Stalnionis G., Jusys Z., Vaskelis A.: *J. Appl. Electrochem.* 2006, **36**, 1261.
- [29] Tourir R., Larhzil H., Ebntouhami M., Cherkaoui M., Chassaing E.: *J. Appl. Electrochem.* 2006, **36**, 69.
- [30] Burke L. D., Bruton G. M., Collins J. A.: *Electrochim. Acta* 1998, **44**, 1467.
- [31] Charbonnier M., Romand M., Goepfert Y., Leonard D., Bouadi M.: *Surf. Coat. Technol.* 2006, **200**, 5478.
- [32] Vaskelis A., Juskenas R., Jaciauskiene J.: *Electrochim. Acta* 1998, **43**, 1061.
- [33] Yudina T. F., Pyatachkova T. V., Ershova T. V., Strogaya G. M.: *Rus. J. Electrochem.* 2001, **37**, 741.
- [34] Vaskelis A., Norkus E., Stalnioniene I., Stalnionis G.: *Electrochim. Acta* 2004, **49**, 1613.
- [35] Norkus E., Vaskelis A., Stalnioniene I.: *J. Solid State Electrochem.* 2000, **4**, 337.
- [36] Dai W., Wang W.: *Sens. Actuators A* 2007, **135**, 300.
- [37] Pap A. E., Kordas K., Jantunen H., Haapaniemi E.: *Polym. Test.* 2003, **22**, 657.
- [38] Mu D., Zhu J., Li Z., Ma J.: *Met. Finish.* 2001, **99**, 11.
- [39] Lantsov Y., Palmans R., Maex K.: *Microelectron. Eng.* 2000, **50**, 441.
- [40] Hsu H., Lin K., Lin S., Yeh J.: *J. Electrochem. Soc.* 2001, **148**, C47.
- [41] Aithal R. K., Yenamandra S., Gunasekaran R. A.: *Mater. Chem. Phys.* 2006, **98**, 95.
- [42] Norkus E.: *J. Appl. Electrochem.* 2000, **30**, 1163.
- [43] Li J., Kohl P. A.: *Plating Surf. Finish.* 2004, **91**, 40.
- [44] Oita M., Matsuoka M., Iwakura C.: *Electrochim. Acta* 1997, **42**, 1435.
- [45] Shu J., Grandjean B. P. A., Kaliaguine S.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, **36**, 1632.
- [46] Charbonnier M., Romand M., Goepfert Y.: *Surf. Coat. Technol.* 2006, **200**, 5028.
- [47] Chen D., Li Y., Lu Q., Yin J., Zhu Z.: *Appl. Surf. Sci.* 2005, **246**, 167.
- [48] Ma Z. H., Tan K. L., Kang E. T.: *Synth. Met.* 2000, **114**, 17.
- [49] Charbonnier M., Romand M., Goepfert Y., Leonard D., Bessueille F., Bouadi M.: *Thin Solid Films* 2006, **515**, 1623.
- [50] Bhansali S., Sood D. K.: *Thin Solid Films* 1995, **270**, 489.
- [51] Yu Z. J., Kang E. T., Neoh K. G.: *Polymer* 2002, **43**, 4137.
- [52] Khoperia T. N.: *Microelectron. Eng.* 2003, **69**, 391.
- [53] Charbonnier M., Alami M., Romand M.: *J. Electrochem. Soc.* 1996, **143**, 472.
- [54] Alami M., Charbonnier M., Romand M.: *J. Adhes.* 1996, **57**, 77.
- [55] Charbonnier M., Alami M., Romand M.: *J. Appl. Electrochem.* 1998, **28**, 449.
- [56] Rao Z., Chong E. K., Anderson N. L., Stevens M. G., Driver R., Paulose K. V.: *J. Mater. Sci. Lett.* 1998, **17**, 303.
- [57] Yoon S. S., Kim D. O., Park S. C., Lee Y. K., Chae H. Y., Jung S. B., Nam J. D.: *Microelectron. Eng.* 2008, **85**, 136.
- [58] Moraczewski K., Rytlewski P., Żenkiewicz M.: *Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej. Budowa Maszyn i Zarządzanie Produkcją* 2010, nr 12, 247.
- [59] Zgłosz. Pat. P 390 687 (2010).

Otrzymano 16 VIII 2010 r.