

Экспериментальные данные, представленные в таблице, подтверждают сделанное предположение об эффективности введения сополимера пиперилена с α -метилстиролом в ПЭВД. Так, образцы полиэтилена, содержащие 0,5–3% СПМС, как в исходном состоянии, так и после облучения в течение 100–500 ч, показывают более высокие физико-механические свойства и способность к переработке по сравнению с базовым ПЭВД (немодифицированным) и ПЭВД, содержащим 1% бензона ОА. Изменение количества добавки в полимерной композиции в сторону уменьшения либо увеличения указанного в таблице интервала является нецелесообразным, так как при меньшем ее содержании заметно снижается стойкость композиции к светостарению, а использование олигомерной добавки в концентрациях, превышающих 3%, не приводит к дальнейшему возрастанию светостабильности.

Таким образом, установлено, что сополимеры пиперилена являются модифицирующими компонентами для фотостабилизированной полиэтиленовой композиции. Можно считать, что в данном случае олигомерные компоненты выполняют легирующую функцию – обуславливают возникновение менее дефектных, более стабильных структур.

1. Мардыкин В.П., Рясной В.Д., Павлович А.В. и др. // Пластические массы. 1986. №7. С.57.

2. Мардыкин В.П., Павлович А.В., Морозова С.Г. и др. // Синтез и модификация полимеров: Сб. науч. тр. Чебоксары, 1989. С.88.

3. Ениколопова Н.Б., Лебедева Е.Д., Акутин М.С. и др. Влияние малых добавок бутадienstиrolных олигомеров на свойства полиэтилена высокой плотности. М., 1984. Деп. в ВНИИТИ. №103-84.

4. Химические добавки к полимерам: Справ. / Под ред. И.П.Масловой. М., 1981. С.115.

Поступила в редакцию 06.02.96.

УДК 621.793

Л.И. СТЕПАНОВА, В.Н. АЗАРКО, Н.С. СОБАЛЬ

АКТИВИРОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ ПЕРЕД МЕТАЛЛИЗАЦИЕЙ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОЛЕЙ ПАЛЛАДИЯ

Qualities and shortcomings in different methods of nonpalladium activation proper for dielectric metal plating have been discussed.

Объемы использования металлизированных диэлектриков в последние 25 лет во всем мире непрерывно расширяются. Это обусловлено, с одной стороны, тем, что свойства этих материалов сочетают полезные свойства металла и полимера, а с другой – относительно небольшими материало- и энергозатратами на их производство, которое является экологически более чистым, чем производство металлов. Металлизированные пластмассы отличаются небольшим весом, низкой температурой литья изделий, малым содержанием дефицитных цветных металлов, повышенной по сравнению с изделиями из пластмасс свето- и износостойкостью, уменьшенной газопроницаемостью и горючестью. Нанесение металлических покрытий при осаждении из растворов более экономично, чем способом вакуумного напыления, и может применяться для металлизации изделий сложной формы. По этим причинам химико-гальванические методы получения пленок металлов на поверхности полимерных материалов особенно перспективны [1,2].

Непосредственное осаждение металла на поверхность диэлектрика возможно лишь после придания ей смачиваемости в водных растворах и нанесения на нее частиц катализатора (активирование). Операция активирования (обычно путем обработки в растворах солей Sn (II) и Pd (II)) обязательна при металлизации полимерных подложек, поскольку их поверхность каталитически не активна. Частицы палладия, сформировавшиеся в результате активирования, инициируют практически все реакции химического осаждения металлов, другие благородные металлы уступают палладию по каталитической активности, неблагородные металлы катализируют, как правило, лишь осаждение меди.

В настоящее время в типовых технологических процессах металлизации, в частности отверстий печатных плат, используются совмещенные коллоидные палладийсодержащие растворы с концентрацией PdCl_2 от 0,2 до 0,6 г/л. Эти растворы достаточно сложны в приготовлении и применении, требуют частой

корректировки, наличия в технологических линиях ванн-уловителей. Наряду с высокой стоимостью самого активирующего раствора в расчет необходимо принимать и затраты на улавливание, концентрирование и регенерацию палладия. Кроме того, с усложнением техники возрастают требования и к качеству металлического покрытия, выражающиеся, например, в количестве перепаек, которое должно выдержать металлизированное отверстие (с 5–7 до 12), что не всегда обеспечивается при традиционных методах активирования. Все эти причины заставляют исследователей вести поиск альтернативных палладиевым активирующим растворов.

Для активации поверхности диэлектриков перед металлизацией предлагаются коллоидные растворы неблагородных металлов*, их гидроксидов**, системы на основе соединений Cu(I)^{***} [3], растворы борогидрида натрия [4–6], гипофосфита меди [7–12]. Все перечисленные системы наряду с рядом достоинств имеют и определенные недостатки, связанные либо с дефицитностью и высокой стоимостью используемых реактивов, либо с недостаточной технологичностью, что не позволяет считать проблему замены палладия полностью решенной. Именно поэтому продолжается поиск активирующих систем, способных заменить системы Sn-Pd при улучшении технологичности процесса, снижении стоимости операции и сохранении или даже улучшении качества металлического покрытия.

В данной статье рассматриваются результаты выполненного нами исследования, позволившего разработать новый подход к проведению активации без использования соединений благородных металлов.

Учитывая окислительно-восстановительный потенциал ($E = +0,345$ В) и стоимость соединений меди, их наиболее целесообразно использовать для замены солей палладия. Из анализа данных, касающихся закономерностей палладиевого активирования поверхности диэлектриков, следует, что при разработке альтернативных способов активирования необходимо решить две важные задачи: 1) найти способы нанесения соединений меди на металлизированную поверхность и 2) обосновать пути их восстановления до металла, обеспечив при этом максимальную равномерность распределения частиц меди на металлизированной поверхности при минимальных их размерах. Только сочетание последних факторов позволит получить сплошную однородную пленку металла с хорошей адгезией к поверхности диэлектрика.

В предлагаемом нами способе получения мелких медных частиц на поверхности диэлектрика первоначально в результате процессов гидролиза (из аммиака меди), высаливания (из растворов органических солей меди в органическом растворителе) или сушки (из растворов хлорида меди в органическом растворителе) формируются микрокристаллы соединений меди, после чего образец помещается в раствор восстановителя, где происходит восстановление Cu(II) до Cu(0) .

При выборе восстановителя необходимо учитывать его стандартный окислительно-восстановительный потенциал, а также изменение этого параметра в зависимости от концентрации и pH раствора. Известно, что мелкие частицы меди неустойчивы в кислых и нейтральных средах, поэтому процесс восстановления необходимо осуществлять в щелочной среде. Исследование показывает, что в этих условиях наиболее подходящим восстановителем является борогидрид натрия ($E_0 = -0,43$ и $-1,37$ В в кислой и щелочной средах соответственно). Соединения гидразина и формальдегида ($E_0 = -1,16$ и $-1,15$ В и $E_0 = -0,06$ и $-1,07$ В в кислой и щелочной средах соответственно) восстанавливают сорбированные поверхностью диэлектрика соединения меди только до Cu(I) . При использовании щелочного раствора борогидрида натрия восстановление соединений меди протекает с заметным индукционным периодом (от 0,5 мин до 30 мин), который тем больше, чем выше pH раствора и ниже его температура. Скорость осаждения меди зависит от числа и размера сформированных медных частиц и в оптимальном варианте сопоставима или даже превышает скорость осаждения меди при стандартном палладиевом активировании. Адгезия

* Пат. США № 4338355, 1982; 4321274, 1982; 5009965, 1991; заявка Японии № 61-19783, 1986; № 62-2900897, 1987.

** Пат. США № 4048354, 1977; 4167596, 1979; 4801190, 1981; 4269420, 1981; 4322451, 1982.

*** Пат. США № 4384893, 1983; заявка ФРГ № 2462435, 1977.

пленок меди колеблется от 800 до 1200 Н/м и существенно зависит от способа нанесения соединений меди на поверхность диэлектрика.

Как показало исследование, размер формирующихся в результате проведения процессов активирования-восстановления частиц меди можно регулировать как составом раствора активирования, так и условиями проведения процессов гидролиза, высаливания или сушки. В ходе электронно-микроскопических исследований установлено, что, варьируя pH раствора гидролиза или высаливания, можно регулировать размеры частиц активатора в пределах 15–70 нм, а предельно повысив концентрацию раствора активирования по соли меди – получить частицы с размерами ~ 1 нм (рис.1). В процессе восстановления борогидридом натрия идет сильное диспергирование этих частиц и формируются медные частицы значительно меньших размеров, но точно определить их затруднительно, так как в процессе препариования эти частицы растворяются.

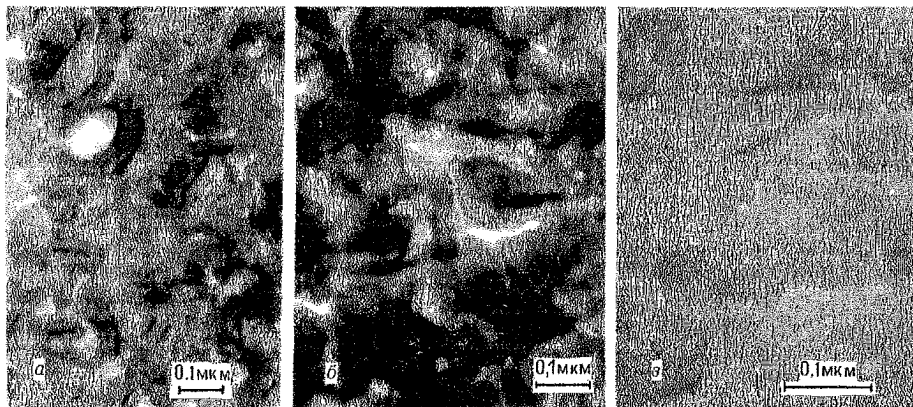


Рис.1. Электронно-микроскопический снимок поверхности диэлектрика, активированного в растворе соли Cu , содержание последней составляет 0,5 моль/л (а,б) и 1,0 моль/л (г) после операции гидролиза при pH = 7 (а) и 10 (б, в)

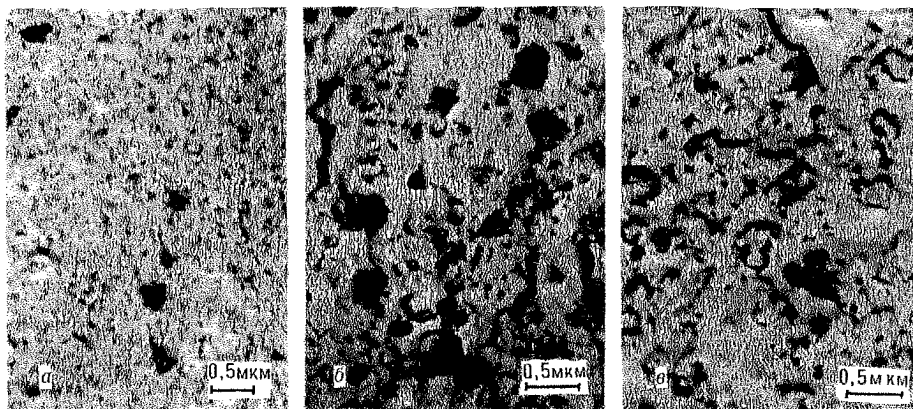


Рис.2. Электронно-микроскопический снимок поверхности диэлектрика, активированного в растворе, содержащем соли Cu(II) и Fe(II) , и высушенного: содержание спирта 200 мл/л (а, в) и 400 мл/л (б); температура активирования 20°C (а, б), 40°C (в)

Во избежание разложения раствора химического осаждения меди за счет внесения в него вместе с образцом борогидрида натрия необходимо проводить операцию промывки после восстановления. Поскольку мелкие медные частицы активно растворяются в дистиллированной воде, нами были разработаны специальные составы промежуточных ванн, эффективно удаляющих следы борогидрида, но не растворяющих эти частицы. На основании полученных результатов разработан технологический регламент химического осаждения меди на поверхность диэлектриков без использования солей палладия. Установлено, что технология применима для металлизации любого диэлектрического материала (поверхность которого можно сделать гидрофильной), в том числе со слабоструктурированной поверхностью или сложной формы (последнее только

в вариантах без сушки после активирования). Испытания показали, что технология может успешно использоваться при металлизации отверстий печатных плат даже без предварительной гидроабразивной обработки. Стоимость операции активирования в зависимости от используемого варианта процесса в 1,2–1,4 раза ниже стоимости палладиевого активирования.

Несомненным достоинством технологии является заметное повышение стабильности раствора химического меднения, используемого в любом технологическом процессе металлизации, так как в этот раствор не заносятся частицы металлического палладия, являющиеся центрами его объемного разложения. К недостаткам предлагаемых способов активирования следует отнести использование в них дефицитного и дорогого борогидрида натрия, однако учитывая малые рабочие концентрации этого компонента (1–2 г/л) в совокупности с другими положительными факторами, присущими новому варианту технологического процесса, практическое использование беспалладиевого активирования вполне целесообразно.

В рассмотренном способе частицы меди формируются непосредственно на металлируемой поверхности. Нами разработан также вариант активирования, при использовании которого формирующиеся в результате проведения операций активирования-восстановления частицы меди вкраплены в матрицу носителя – мелкие частицы магнетита (Fe_3O_4). В качестве восстановителя в этом варианте процесса используются соединения Fe(II) .

Редокс-потенциал системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в нейтральной среде составляет $E_0 = +0,77$ В, однако в щелочной среде он изменяется до $E_0 = -0,56$ В. Учитывая, что редокс-потенциал системы $\text{Cu}^2+/\text{Cu}^{2+}$ в щелочной среде достигает $E_0 = -0,22$ В, ясно, что в этих условиях соединения Fe(II) способны восстанавливать Cu(II) и Cu(I) до металлической меди. Восстановительные свойства Fe(II) существенно увеличиваются, начиная с тех значений pH, при которых происходит гидролиз Fe(III) до Fe(OH)_3 , поэтому восстановление Cu(II) двухвалентным железом становится термодинамически возможным уже в нейтральной и даже слабощелочной среде, начиная с $\text{pH} = 3$ [13]. Реакция между ионами Cu(II) и Fe(II) является обратимой, равновесие смещается в сторону восстановленных форм меди в присутствии хлорид-ионов и некоторых лигандов. Таким образом, ясно, что, создав подходящие условия, можно использовать Fe(II) для восстановления Cu(II) до металлической меди.

Принцип данного варианта активирования заключается в том, что ионы Fe(II) и Cu(II) совмещаются в водном растворе при $\text{pH} \leq 2$ – в этих условиях окислительно-восстановительная реакция не идет. Обработанный в активирующем растворе диэлектрик высушивается (при этом на его поверхности формируются очень мелкие частицы солей меди и железа) и переносится в раствор с высоким pH. В результате протекает окислительно-

восстановительная реакция $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} \xrightleftharpoons{\text{OH}^-} \text{Cu}_0 + 2\text{Fe}^{3+}$ и выделяется металлическая медь. Поскольку эта реакция обратима, для смещения ее равновесия вправо в раствор щелочи дополнительно вводится восстановитель – формальдегид, способствующий восстановлению Cu(I) до Cu(0) . Наряду с восстановленными формами меди на поверхности активированного и высушенного образца, помещенного в раствор восстановления, выделяются оксидно-гидроксидные соединения железа. Установлено, что если концентрация соли Fe(II) постоянна и превышает концентрацию соли Cu(II) в 5–10 раз, образуется магнетит Fe_3O_4 , при большей же концентрации соли меди в растворе – гематит Fe_2O_3 . Методом рентгено-фазового анализа показано, что в первом случае ионы меди восстанавливаются до металла, а во втором – до Cu_2O . Следовательно, для успешного осуществления процесса металлизации концентрация соли железа в активирующем растворе должна значительно превышать концентрацию соли меди.

Показано, что введение в активирующий раствор простейших спиртов в количестве 50–200 мл/л способствует улучшению смачиваемости поверхности диэлектрической подложки, более равномерному распределению частиц активатора после процесса сушки и повышению скорости осаждения меди. При более высоких концентрациях спирта скорость осаждения меди увеличивается, но заметно падает адгезия ее пленок к подложке, что, судя по данным электронной микроскопии (рис.2), связано с уменьшением числа и увеличением размеров частиц активатора, образующихся на поверхности диэлектрика после

активирования и сушки. Если при концентрации спирта в активирующем растворе 200 мл/л средний размер частиц составляет 60–70 нм, то при концентрации 400 мл/л – 200–600 нм. Повышение температуры активирующего раствора также приводит к агрегированию частиц активатора, снижению равномерности их распределения и, как следствие, к уменьшению адгезии.

При оптимальных условиях проведения операций подготовки поверхности, активирования и восстановления скорость осаждения меди для описываемого активирующего раствора приближается к скорости, достигаемой при стандартном палладиевом активировании, адгезия же ее пленок к поверхности диэлектрика составляет 900–1000 Н/м (1000–1200 Н/м при палладиевом активировании).

Суммарная длительность рассмотренного процесса сопоставима с длительностью стандартного, стоимость же операции активирования ниже по сравнению со стоимостью палладиевого активирования в 2,0–2,5 раза.

На основании проведенных исследований разработан технологический регламент процесса беспалладиевого активирования диэлектриков перед химическим меднением, испытанный на различных подложках. Показано, что активирующий раствор на основе солей Fe(II) и Cu(II) может использоваться при металлизации изделий простой формы с достаточно развитым микрорельефом поверхности, что облегчает равномерное распределение активирующих частиц в процессе сушки. Испытания показали, что раствор применим и в процессе металлизации отверстий печатных плат при условии, что платы прошли предварительную гидроабразивную обработку.

Поиск путей повышения адгезии показал, что сорбирующая способность диэлектриков по отношению к описанным активирующим растворам увеличивается в результате обработки диэлектриков перед активированием в некоторых органических растворителях, при этом в 1,2–1,4 раза возрастает скорость осаждения меди и заметно увеличивается адгезия.

По всем рассмотренным в данной статье вариантам технологического процесса активирования диэлектриков перед металлизацией разработаны методики анализа и корректировки используемых растворов, позволяющие осуществить их длительную эксплуатацию, получены данные о свойствах формирующихся пленок металла на разных стадиях использования раствора. Различные варианты технологии апробированы в производственных условиях, два из них находятся в настоящее время на стадии внедрения.

Подводя итоги сказанному, необходимо подчеркнуть, что проводимые исследования вносят существенный вклад в решение проблемы замены дорогого и дефицитного палладия на соединения неблагородных металлов.

1. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л., 1985.
2. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987.
3. Авт. свид. СССР № 1164311 // Бюлл. изобр. №24. 1985.
4. Юдина Т.Ф., Строгая Т.М. и др. // Замена и снижение расхода дефицитных металлов в гальванотехнике: Мат. семинара. М., 1983. С.23.
5. Юдина Т.Ф., Строгая Т.М., Кривцов А.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технol. 1985. Т.28. №6. С.70.
6. Пятачкова П.В., Юдина Т.Ф., Кривцов А.К. Гальванопластика в промышленности. М., 1985. С.104.
7. Михайлов Ю.И., Маккаев А.М., Ломовский О.И. и др. // Бюлл. изобр. №14. 1982.
8. Маккаев А.М., Михайлов Ю.И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1982. Вып.3. №7. С.50.
9. Ломовский О.И., Король С.Т., Лушников А.Я. // Там же. 1986. Вып.3. №21. С.12.
10. Лушников А.Я., Ломовский О.И. // Там же. С.18.
11. Зайкова Т.О., Ломовский О.И. // Там же. 1987. Вып.5. №17. С.136.
12. Ломовский О.И., Ревзин Г.В., Болдырев В.В. // Журн. ВХО им. Менделеева. 1991. Т.36. №3. С.337.
13. Gerlach I., Kametani H., Pawlek F. // Z. anorganische und allgemeine Chemie. 1970. Bd.348. №1. S.22.