

(19)



(10) **LT 6517 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **6517**

(51) Int. Cl. (2018.01): **C23C 18/00**  
**C25D 5/00**

(21) Paraiškos numeris: **2016 513**

(22) Paraiškos padavimo data: **2016-09-13**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2018-03-26**

(45) Patent paskelbimo data: **2018-04-25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

**Karolis RATAUTAS, LT**  
**Gediminas RAČIUKAITIS, LT**  
**Aldona JAGMINIENĖ, LT**  
**Ina STANKEVIČIENĖ, LT**  
**Eugenijus NORKUS, LT**

(73) Patent savininkas:

**Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras,**  
**Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius, LT**

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

**Virgina Adolfina DRAUGELIENĖ, UAB TARPINĖ, A.P.Kavoliuko g. 24-152, LT-**  
**04328 Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

**Selektyvus polimerinio gaminio paviršiaus metalizavimo būdas**

(57) Referatas:

Išradimas siejamas su elektrai laidžių sričių formavimu ant polimerinio gaminio paviršiaus, panaudojant numatytą metalizuoti sričių selektyvų aktyvavimą, apšvitinant jas lazerio spinduliuote, o po to šių sričių padengimą metalu. Pasiūlytame būde polimerinis gaminy yra padarytas iš kompozitinės medžiagos, sudarytos iš polimero ir priedo mišinio. Siekiant nebrangiai ir kokybiškai formuoti laidžius takelius elektroniniams grandynams, kaip minėto mišinio priedą naudoja kristalines anglies daleles, kurių dydis yra nuo 10 nm iki 1 μm, o jų koncentracija yra nuo 0,05 iki 20 % minėto mišinio pagal masę, o lazerio spinduliuotės apšvitės dozė yra ribose nuo 0,1 iki 15 J/cm<sup>2</sup>, kuri parenkama taip, kad pakistų anglies priedų kristalinė struktūra ir minėto gaminio apšvitintos sritys būtų taip aktyvuotos, kad galėtų vykti katalitinis besrovis aktyvuotų sričių dengimas metalu, panardinus polimerinį gaminį po apšvitinimo į metalizavimo tirpalą, kurio sudėtyje yra dengimui pasirinkto metalo jonai, ligandas, reduktorius ir buferuojanti medžiaga.

## TECHNIKOS SRITIS

Išradimas siejamas su elektrai laidžių sričių formavimu ant polimerinio gaminio paviršiaus, panaudojant numatytą metalizuoti sričių selektyvų aktyvavimą, apšvitinant jas lazerio spinduliuote, o po to šių sričių padengimą metalu. Išradimas gali būti panaudotas, gaminant elektronikos ir elektros prietaisus, integruotuose sudėtingos geometrinės formos gaminiuose, išlietose iš polimerų.

## TECHNIKOS LYGIS

EP 1975276 (2007 03 30) aprašytas selektyvus polimerinio gaminio paviršiaus metalizavimo būdas, apimantis minėto gaminio panardinimą į pirmąjį skystį, panardinto gaminio pasirinktų sričių apšvitinimą lazerio spinduliuote, suformuojant sritis, ant kurių bus nusodinamas metalas. Toliau gaminys panardinamas į aktyvuojantį skystį, iš kurio ant lazerio spinduliuote suformuotų minėtų sričių nusėda metalo dalelės, kur metalo dalelės yra paladžio dalelės, o aktyvuojantis skystis apima paladžio druskos ir alavo druskos koloidinį tirpalą. Po aktyvavimo etapo gaminys yra nuplaunamas ir pamerkiamas į cheminio metalizavimo skystį, kur vyksta lazeriu suformuotų aktyvuotų sričių padengimas metalu.

Žinomo būdo trūkumas yra tas, jog apšvitinimas lazerine spinduliuote vyksta skystyje, todėl sudėtinga suformuoti elektrai laidžius takelius ant sudėtingos geometrinės formos 3D paviršių. Be to lazeriu apšvitintų sričių aktyvavimui naudojamas brangus metalas paladis.

US2004026254 (2004-02-12) aprašytas dielektrinės medžiagos selektyvus metalizavimo būdas, kur atitinkama dielektrinė medžiaga yra padengiama aktyvuojančiu sluoksniu, susidedančiu iš elektrai laidžios medžiagos. Aktyvuojantis sluoksnis yra struktūrizuojamas (nugarinamas), apšvitinant jį lazerio spinduliuote taip, kad susiformuotų reikiamos konfigūracijos laidžios struktūros, kurios vėliau yra metalizuojamos. Kaip dielektrinė medžiaga yra naudojama plastikas arba keramika. Padengiamas minėtas aktyvuojantis sluoksnis yra iš elektrai laidaus polimero, kuris gali būti parinktas iš pirolo, furano, tiofeno arba jų darinių taip pat iš poli-3,4-etilendioksithiofeno, taip pat gali būti metalo sulfidas arba metalo polisulfidas, arba plonas metalo sluoksnis. Metalizavimas vykdomas galvaninio nusodinimo būdu.

Žinomo būdo trūkumas yra tas, jog reikalingi papildomi proceso etapai susiję su pradinio elektrai laidaus sluoksnio dengimu visame paviršiuje, o tai komplikuoja

3D polimerinių paviršių selektyvų metalizavimą, kadangi sluoksnį reikia padengti ant kreivo paviršiaus.

EP 2311048 (2009-08-07) aprašytas tam tikros konfigūracijos polimerinio gaminio paviršiaus selektyvus metalizavimo būdas, apimantis šią operacijų seką: a) polimerinis gaminy suformuojamas iš bent vienos polimerinės fazės ir anglies nanovamzdelių (CNT) mišinio, tam polimero granulės yra maišomos su anglies vamzdeliais, kurių koncentracija siekia 1-10 % pagal masę; b) atliekamas polimerinio gaminio paviršiaus numatytų metalizuoti sričių selektyvus terminis apdorojimas, pavyzdžiui, apšvitinant lazerio spinduliuote, tuo padidinant apšvitintų sričių elektrinį laidumą; c) suformuotų padidinto elektrinio laidumo sričių metalizavimas galvaninio padengimo būdu, nusodinant metalo jonus, pavyzdžiui, vario jonus.

Žinomo būdo trūkumas, brangi technologija, nes naudojami brangūs anglies nanovamzdeliai, todėl šis priedas žymiai padidina polimerinio gaminio kainą. Taip pat patente kalbama tik apie galvaninį metalų nusodinimą.

US2003031803/US6743345 (2003-02-13) aprašytas polimerų selektyvaus metalizavimo būdas, apimantis šiuos etapus: gaminio iš polimero padengimą pradinio kompozitinės medžiagos aktyvaciniu sluoksniu, susidedančiu iš kito polimero, į kurį įmaišoma fotoredukcinės medžiagos dielektrinių dalelių. Minėto gaminio numatytas metalizuoti sritis apšvitina lazerio spinduliuote, po to apšvitintą dalį panardina į autokatalitinę vonią, turinčią metalų jonų, nusodinant juos sluoksniu ant apšvitintų paviršiaus sričių. Minėtų dielektrinių dalelių dydis yra mažesnis arba lygus 0,5 mikrometro. Minėtos dielektrinės dalelės yra oksidai, parinkti iš ZnO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir CeO<sub>2</sub>. Kompozitinės medžiagos sluoksnio storis yra apie 1 mikrometrą. Minėtas gaminy yra iš polimerinės medžiagos, o minėtas kompozitinės medžiagos aktyvuojantis sluoksnis yra užnešamas ant minėto gaminio arba jo dalies lazerinio dengimo būdu.

Žinomo būdo trūkumas yra tai, kad, taikant šį metodą, reikia padengti labai ploną, apie 1 μm storio aktyvuojantį sluoksnį, kas komplikuoja būdo taikymą 3D paviršiams, todėl būdas gali būti taikomas tik plokščių paviršių selektyviam metalizavimui. Taip pat šį metalizavimo būdą sudaro didesnis etapų skaičius todėl sudėtingėja gamybos procesas.

### SPRENDŽIAMA TECHININĖ PROBLEMA

Išradimu siekiama sukurti ekonomiškai perspektyvų elektroninių grandynų laidžių takelių formavimo būdą, praplėsti jo panaudojimo sritį, sudarant galimybę laidžius takelius formuoti ant 3D polimerinių paviršių, ir pagreitinti gamybos procesą bei pagerinti formuojamų elektrai laidžių takelių kokybę.

Uždavinio sprendimo esmė pagal pasiūlytą išradimą yra ta, kad selektyviame polimerinio gaminio paviršiaus metalizavimo būde, kur polimerinis gaminys yra padarytas iš kompozitinės medžiagos, sudarytos iš polimero ir priedo mišinio, apimančiame polimerinio gaminio numatytų metalizuoti paviršiaus sričių apšvitinimą lazerio spinduliuote, aktyvuojant šias sritis, bei aktyvuotų sričių padengimą metalu, panardinant minėtą polimerinį gaminį į metalizavimo tirpalą, polimerinio gaminio minėtame mišinyje esantis priedas yra kristalinės anglies dalelės, kurių dydis yra nuo 10 nm iki 1  $\mu\text{m}$ , o jų koncentracija yra nuo 0,05 iki 20 % minėto mišinio pagal masę, o apšvitinimui naudojama lazerio spinduliuotė yra impulsinė arba nuolatinės veikos lazerio spinduliuotė, kurios bangos ilgis apima infraraudonąją arba matomąją arba ultravioletinę sritis, o spinduliuotės apšvitos dozė yra nuo 0,1 iki 15 J/cm<sup>2</sup>, kuri parenkama taip, kad pakistų anglies priedų kristalinė struktūra ir minėto gaminio apšvitintos sritys būtų taip aktyvuotos, kad galėtų vykti katalitinis besrovis aktyvuotų sričių dengimas metalu, panardinus polimerinį gaminį po apšvitinimo į metalizavimo tirpalą, kurio sudėtyje yra dengimui pasirinkto metalo jonai, ligandas, reduktorius ir buferuojanti medžiaga.

Kristalinės anglies dalelės, kaip minėto polimerinio mišinio priedas yra parinktas iš: Furnance black: N110; N220; N330, Acetylene black, Vulcan XC 72 ar Vulcan XC 72R, kurių dydis yra nuo 10 nm iki 1  $\mu\text{m}$ , o jų koncentracija yra ribose nuo 1 iki 8 % minėtos kompozitinės medžiagos pagal masę.

Dengiamas metalas yra varis, sidabras, nikelis, kobaltas, auksas arba platina.

Metalizavimo tirpalą sudaro 0,05-0,25 M koncentracijos vario sulfatas (CuSO<sub>4</sub>), ); 0,15-6 M formaldehidai (CH<sub>2</sub>O), kaip reduktorius; 0,05-0,6 M koncentracijos natrio karbonatas (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ir 0,1-2 M koncentracijos natrio hidroksidas (NaOH), kaip buferuojanti terpė; ir 0,05-0,75 M koncentracijos ligandai, kaip hidroksikarboksirūgštys (citrinų rūgštis, vyno rūgštis ir kt.), arba

aminopolikarboksirūgštys (EDTA, arba DTPA, arba CDTA ir kt.) polihidroksiliniai junginiai (glicerolis, sacharozė ir kt.), poliamipolihidroksiliniai junginiai (kvadrolas -  $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]_2$  ir kt.) kur tirpalo temperatūra metalizavimo metu yra palaikoma nuo 10 iki 70 °C, ir tirpalo pH vertė - nuo 12 iki 13,3.

Cheminio metalizavimo tirpalą sudaro 0,001-0,1 M koncentracijos  $\text{AgNO}_3$  - sidabro(I) jonų šaltinis; 0,001-0,8 M koncentracijos  $\text{CoSO}_4$  - reduktorius; 0,005-0,6 M koncentracijos natrio karbonatas ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ir 0,001-2 M koncentracijos natrio hidroksidas ( $\text{NaOH}$ ), kaip buferuojanti terpė; ir 0,1-1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ir 0,1-5 M koncentracijos  $\text{NH}_4\text{OH}$  - ligandai, kur tirpalo temperatūra metalizavimo metu yra palaikoma 30 °C, ir tirpalo pH vertė - nuo 12,0 iki 13,5.

Minėtą metalizavimo tirpalą sudaro 0,12 M koncentracijos vario sulfato ( $\text{CuSO}_4$ ), 0,25 M koncentracijos kvadrolas ( $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]_2$ , 1,25 M koncentracijos natrio hidroksido ( $\text{NaOH}$ ), 0,3 M koncentracijos natrio karbonato ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ir 1,2 M koncentracijos formalino ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) mišinys, tirpalo pH=12,7, temperatūra 40 °C.

Numatytas metalizuoti paviršiaus sritis apšvitina impulsine lazerio spinduliuote, kurios impulsų trukmė yra ribose nuo 1 iki 100 ns, pasikartojimo dažnis yra ribose nuo 50 iki 200 kHz, bangos ilgis yra ribose nuo 532 iki 1064 nm, apšvitos dozė 1,4-3 J/cm<sup>2</sup>, spindulio transliavimo greitis gaminio paviršiuje 1-5 m/s, o sufokusuoto Gausinio lazerio pluošto diametras ( $1/e^2$  intensyvumo lygyje) ant polimerinio paviršiaus yra ribose 10-200 μm, o minėti spinduliuotės parametrai parenkami taip, kad lazeriu apšvitintose minėto gaminio paviršiaus srityse susiformuotų kristalinės anglies katalizatoriai tinkami cheminiam katalitiniam metalų dengimui tirpale.

Lazeriu apšviestose vietose katalizatoriai formuojasi, skylant, bet nutrūkstant cheminiams ryšiams, kristalinės anglies priedams, esantiems polimeriniame gaminyje.

Numatytas metalizuoti paviršiaus sritis apšvitina nuolatinės veikos  $\text{CO}_2$  lazerio spinduliuote kurios bangos ilgis 10,6 μm, o apšvitos dozė 35-100 J/cm<sup>2</sup>.

Metalizavimas atliekamas taip, kad metalizavimui parenka vieną iš tirpalų, tinkamų cheminiam variavimui, sidabravimui, nikeliavimui, kobaltavimui, auksavimui,

platinavimui.

### IŠRADIMO NAUDINGUMAS

Panaudojimas kristalinės anglies dalelių kaip priedo polimerinio gaminio kompozitinėje medžiagoje leidžia nebrangiai ir kokybiškai formuoti laidžius takelius elektroniniams grandynams ant 3D polimerinių paviršių, taip sudarant galimybę kurti prietaisus, kuriems nereikia atskirų spausdintinių montažo plokščių, o elektroninė dalis yra integruota tiesiai ant prietaiso korpuso paviršiaus. Tokia technologija leidžia žymiai sumažinti prietaiso gabaritų ir svorį, nenaudojant brangių medžiagų prietaisui pagaminti, todėl yra ekonomiškai perspektyvi. Kompozitinė medžiaga, reikalinga gaminiui pagaminti, pabrangsta tik 5-20 %, lyginant su polimerinės žaliavos kainą, kai tuo tarpu, analogiški kompozitai, naudojantys paladžio junginius ar anglies nanovamzdelius, padidina medžiagos kainą nuo 3 iki 15 kartų. Kadangi šiame išradime siūlomu būdu paviršiaus aktyvavimo lazeriu procesas turi apšvitos lazerio spinduliuote slenkstį, todėl pagerėja erdvinė metalizavimo selektyvumo skyra ir galima labai tiksliai aktyvuoti ir vėliau metalizuoti pasirinktas paviršiaus sritis. Keičiant aktyvuojančio lazerio spindulio diametrą ir apšvitos dozę, galima pasiekti mažesnę nei 10  $\mu\text{m}$  laidumo takelio plotį. Dėl mažos aktyvavimui reikalingos spinduliuotės dozės impulsiniam nanosekundinio lazerio pluoštui, galima pasiekti didelę lazerinio aktyvavimo spartą, greitai skenuojant lazerio spindulį parinktu kontūru. Dėl lazerio poveikio ne tik yra atidengiamos anglies dalelės, bet ir pakeičiama jų kristalinė struktūra, sudarant elektrai laidžią būseną (nanokristalinė anglis). Naudojant impulsinę 1-100 ns trukmės spinduliuotę ir tinkamai parenkant didelį impulsų pasikartojimo dažnį, galima pasiekti aktyvavimą iki 5 m/s greičiu, skenuojant vieną kartą lazerio spinduliu gaminio paviršių. Analogiški metodai reikalauja didelio lazerio poveikio ir todėl yra kelis ar keliolika kartų lėtesni. Lazeriu aktyvuoti polimero priedai veikia kaip katalizatoriaus reduktoriaus (esančio metalizavimo tirpale) oksidacijai, o galutinis reakcijos rezultatas yra laisvi elektronai ant lazeriu aktyvuotos kristalinės anglies paviršiaus. Kai lazeriu yra veikiamas gaminio paviršius, anglies suodžių "carbon black" dalelės yra suskaldomos į mažesnius klasterius, todėl elektronų sankaupos ant katalizatoriaus yra mažos ir sukuria silpną elektrinį potencialą, kuris reikalingas vario redukcijos reakcijai. Kadangi tirpale vario jonai nėra laisvi, o egzistuoja kompleksiniuose junginiuose su ligandais, redukcijos procesų išeiga smarkiai priklauso ir nuo ligando savybių. Todėl čia reikšminga vaidmenį atlieka

kvadrolo ligandas. Vario kvadrolo kompleksas turi stipresnę adheziją (lyginant su kitais ligandais) ant katalizatoriaus paviršiaus, taip padidindamas vario koncentraciją ant mažų katalizatoriaus klasterių. Tokiu būdu padidėja metalizavimo sparta ir kokybė.

Išradimas detaliau paaiškinamas brėžiniais, kurie neriboja išradimo apimties ir kuriuose pavaizduota:

Fig.1 pavaizduota polimero selektyvaus metalizavimo schema, kur

- a) polimeras legiruotas kristalinės anglies dalelėmis;
- b) selektyvus paviršiaus aktyvavimas lazerio spinduliuote;
- c) besrovis padengimas metalu, panardinant į metalizavimo tirpalą;
- d) elektrai laidus metalinis takelis, suformuotas siūlomu būdu.

Fig. 2 pavaizduota siūlomu būdu padengto vario sluoksnio varžos priklausomybė nuo lazerio spinduliuotės dozės, naudotos paviršiaus aktyvavimui.

Fig. 3 pavaizduota padengta vario juosta ant polipropileno su acetileno suodžių užpildu.

Fig. 4 pavaizduota Ramano spektras polipropileno su acetileno suodžių užpildu (a) prieš ir (b) po lazerinio aktyvavimo. Skenuojamos spinduliuotės parametrai (0,2 W, 0,2 m/s). Ramano sklaidos sužadinimui naudojamas 632,8 nm bangos ilgis. Pokyčiai Ramano spektre atsirado dėl anglies priedų kristalinės būsenos pakitimų, sukeltų lazerio spinduliuotės.

#### Išradimo realizavimo aprašymas

Brėžiniuose nurodytų skaitmenų reikšmės yra šios: kristalinės anglies dalelės - 1, polimerinis gaminy - 2, lazerio spinduliuotė - 3, lazerio poveikio zona aktyvavimui - 4, aktyvuoti priedai - 5, metalizavimo tirpalas - 6, metalo sluoksnis - 7.

Pasiūlyto išradimo technologinis procesas turi šiuos etapus:

Pirmas etapas. Iš polimerinės medžiagos granulių ir kristalinės anglies dalelių priedo, pavyzdžiui anglies suodžių "carbon black" miltelių-granulių 1, paruošia kompozitinės medžiagos mišinį. Polimerinės medžiagos granulės sumaišomos su anglies suodžių "carbon black" milteliais ar granulėmis 1 mechaniniu būdu. Anglies suodžių "carbon black" - priedo koncentracija yra nuo 0,2 iki 15 % minėto mišinio

pagal masę. Po sumaišymo mišinys liejamas į formas purškimo būdu, suformuojant atitinkamą polimerinį gaminį 2; kristalinės anglies dalelės, kaip minėto polimerinio mišinio priedas yra parinktas iš anglies suodžių: N110; N220; N330, acetileno suodžių, Vulcan XC 72 ar Vulcan XC 72R.

Antras etapas. Gauta polimerinio gaminio 2 paviršiaus selektyvus apšvitinimas lazerio spinduliuote 3, suformuojant aktyvuotas sritis 4. Norima metalizuoti vieta yra aktyvuojama lazerio pluoštu, skenuojant spindulį 3 galvanometriniu skeneriu. Skenavimo greičiai, priklausomai nuo medžiagos ir lazerio parametrų, gali siekti nuo 0,1 iki 5 m/s. Numatytos metalizuoti paviršiaus sritys apšvitinamos impulsine lazerio spinduliuote, kurios impulsų trukmė yra ribose nuo 1 iki 100 ns, impulsų pasikartojimo dažnis yra ribose nuo 50 iki 500 kHz, bangos ilgis yra ribose nuo 532 iki 1064 nm, o apšvitos dozė 1,4-3 J/cm<sup>2</sup>. Aktyvavimui parinkus impulsinę nanosekundinę spinduliuotę ribose 1-100 ns, aktyvavimas turi stipriai išreikštą spinduliuotės dozės slenkstį (2 pav.), todėl priklausomai nuo parinkto spinduliuotės diametro ant skenuojamo gaminio paviršiaus galima gauti labai gerą erdvinę lazerinio aktyvavimo o vėliau metalizavimo skyrą. Metalizuotos linijos plotis gali būti siauresnis nei 25 μm (3 pav.). Lazerio spinduliu paveiktas bandinys tampa aktyvus katalizatorius selektyviam besroviui autokatalitiniam metalų nusodinimui iš tirpalo. Lazериu nepaveiktos vietos lieka neaktyvios metalizavimui ir metalas tose vietose nenusėda. Lazериu veikiant bandinio paviršių, sugerta lazerio energija lokaliai pakelia polimero su anglies suodžių "carbon black" priedais temperatūrą ir dėl termocheminio poveikio nutraukia anglies molekulių ryšius, todėl atsiranda daugybė anglies struktūros klasterių su aktyviais katalizės reakcijai kraštais. Kitaip tariant, yra aktyvuojama anglies suodžių "carbon black" medžiaga, todėl ji tampa aktyvi katalitiniam metalo nusodinimui. Dėl termocheminio poveikio nutrauktų ryšių anglies klasteris ne tik skyla į mažesnius, bet taip pat kinta jo kristalinė sandara (struktūra). Iš 4 pav. pateiktų Ramano spektrų galima stebėti charakteringų anglies struktūrai D ir G juostų pokyčius po lazerinio poveikio. Po aktyvavimo atsiranda trys pagrindiniai pokyčiai: D ir G juostų siaurėjimas, jų tarpusavio santykinio intensyvumo didėjimas (D/G), bei G juostos poslinkis į trumpesnių bangų sritį. Visi šie pokyčiai byloja apie struktūrinių defektų mažėjimą kristalinėje būsenoje, klasterių formavimąsi, bei kraštinių defektų atsiradimą, kas lemia šių darinių katalizinį aktyvumą.

Trečias etapas. Selektiviai apšvitinto polimerinio sluoksnio panardinimas į



metalizavimo tirpalą 5, turintį pasirinkto metalo jonų, ligandą, reduktorių ir buferinę medžiagą, kuriame vyksta aktyvuotų sričių autokatalizinis dengimas metalu iš tirpalo. Besroviam autokataliziniam metalų dengimui gali būti naudojami įvairių metalų tirpalai: vario, nikelio, paladžio, sidabro, kobalto, aukso arba platinos. Variavimo tirpalo sudėtis gali būti parenkama: 0,05-0,25 M koncentracijos vario sulfatas ( $\text{CuSO}_4$ ), ); 0,15-6 M formaldehidą ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), kaip reduktorių; 0,05-0,6 M koncentracijos natrio karbonatas ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ir 0,1-2 M koncentracijos natrio hidroksidas ( $\text{NaOH}$ ), kaip buferinė terpė; ir 0,05-0,75 M koncentracijos ligandai, kaip hidroksikarboksirūgštys (citrinų rūgštis, vyno rūgštis ir kt.), arba aminopolikarboksirūgštys (EDTA, arba DTPA, arba CDTA ir kt.) polihidroksiliniai junginiai (glicerolis, sacharozė ir kt.), poliamipolihidroksiliniai junginiai (kvadrolas -  $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]_2$  ir kt.) kur tirpalo temperatūra metalizavimo metu yra palaikoma nuo 10 iki 70 °C, ir tirpalo pH vertė - nuo 12 iki 13,3. Sidabravimo tirpalo sudėtis gali būti parenkama: 0,001 - 0,1 M koncentracijos  $\text{AgNO}_3$  -sidabro(I) jonų šaltinis; 0,001 - 0,8 M koncentracijos  $\text{CoSO}_4$  - reduktorių; 0,005-0,6 M koncentracijos natrio karbonatas ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ir 0,001-2 M koncentracijos natrio hidroksidas ( $\text{NaOH}$ ), kaip buferinė terpė; ir 0,1-1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ir 0,1 - 5 M koncentracijos  $\text{NH}_4\text{OH}$  - ligandai, kur tirpalo temperatūra metalizavimo metu yra palaikoma 30 °C, ir tirpalo pH vertė - nuo 12,0 iki 13,5. Padengimui variu buvo naudojamas variavimo tirpalas susidedantis iš vario 0,12 M koncentracijos vario sulfato ( $\text{CuSO}_4$ ), 0,25 M koncentracijos kvadrolas ( $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]_2$ ), 1,25 M koncentracijos natrio hidroksido ( $\text{NaOH}$ ), 0,3 M koncentracijos natrio karbonato ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ir 1,2 M koncentracijos formalino ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) mišinys, tirpalo pH=12,7, temperatūra 40 °C. Variavimo vonelės temperatūra 10-70 °C.

Besrovio autokatalizinio dengimo pradžioje vyksta anodinė formaldehido oksidacijos reakcija, kurios produktas yra laisvi elektronai ant katalizatoriaus paviršiaus. Toliau autokataliziniame procese vyksta katodinė vario redukcija elektronais ant katalizatoriaus paviršiaus. Kadangi tirpale vario jonai nėra laisvi, o egzistuoja kompleksiniuose junginiuose su ligandais, redukcijos procesų išeiga smarkiai priklauso nuo ligando savybių: tiek nuo jo ryšio su metalo jonu stiprumo, tiek nuo junginio adsorbcijos ant katalizatoriaus paviršiaus. Kai metalizavimui naudojamas variavimo tirpalas, anodinės reduktoriaus oksidacijos reakcijos metu

susidariusios elektronų sankaupos ant katalizatoriaus paviršiaus veikia kaip elektrinis potencialas vario redukcijos reakcijai. Kadangi tirpale metalo jonai nėra laisvi, o egzistuoja kompleksiniuose junginiuose su ligandais, redukcijos procesų išeiga smarkiai priklauso ir nuo ligando savybių: tiek nuo jo ryšio su metalo jonu stiprumo, tiek nuo junginio adsorbcijos ant katalizatoriaus paviršiaus. Anodinės reduktoriaus oksidacijos reakcijos metu susidarę elektronai suteikia katalizatoriaus paviršiui neigiamą krūvį, palankų metalo jonų redukcijai. Variavimo atveju reikšminga vaidmenį atlieka kvadrolo ligandas. Vario(II) kvadrolo kompleksas turi stipresnę adheziją (lyginant su kitais ligandais) su katalizatoriaus paviršiumi, taip padidindamas vario koncentraciją ant katalizatoriaus klasterių. Tokiu būdu padidėja metalizavimo sparta ir kokybė. Po metalizavimo etapo ant polimerinio gaminio paviršiaus gaunamas į polimerinį gaminį integruotas metalo sluoksnis 6.

#### Pavyzdys 1

Medžiaga: Šiame pavyzdyje kompozitinė medžiaga buvo paruošta iš polipropileno (*PP Hostacom CR 1171 G1*) granuliu ir acetileno suodžių "acetylene black" miltelių nuo 1 iki 5 proc. pagal masę, kurie sumaišomi aukštoje temperatūroje. Maišymo talpoje yra palaikoma 170-180 °C temperatūra. Maišymo trukmė siekia 4-5 min. Toliau medžiaga išpurškiama į liejimo formą. Purškiamo kompozito temperatūra siekė 175-195 °C, o purškiamos medžiagos slėgis 20 barų.

Lazerinis aktyvavimas: Selektiviam lazeriniam paviršiaus aktyvavimui naudoja impulsinio nanosekundinio Nd:YAG lazerio (*Baltic HP*, EKSPLA) fundamentinės harmonikos (bangos ilgis: 1064 nm) spinduliuotė. Impulsų pasikartojimo dažnis parinktas ribose 50-100 kHz. Lazerinės spinduliuotės transliavimas buvo atliktas galvanometriniu skeneriu (SCANLAB), o fokusavimui buvo naudojamas 80 mm židinio nuotolio f-theta telecentrinis objektyvas. Skenuojamo Gausinio pluoštelio diametras ant bandinio paviršiaus (intensyvumo lygyje  $1/e^2$ ) buvo 85  $\mu\text{m}$ . Šiame pavyzdyje buvo aktyvuojami takeliai, kurių plotis: nuo vienos linijos iki kelių linijų su 40  $\mu\text{m}$  linijų persiklojimu. Skenavimo greitis, esant impulsų pasikartojimo dažniui lygiam 50 kHz, siekė 1 m/s; o kai naudojamas impulsų pasikartojimo dažnis buvo lygus 100 kHz - 2 m/s.

Metalo nusodinimas: Po lazerinio aktyvavimo bandiniai buvo įmerkiami į variavimo tirpalą, kurį sudarė: 0,12 M  $\text{CuSO}_4$  (vario sulfatas) 0,35 M  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (natrio kalio tartratas) 1,25 M NaOH (natrio šarmas), 0,3 M

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  (natrio karbonatas), 1,2 M  $\text{CH}_2\text{O}$  (formalinas), tirpalo pH = 12,7. Buvo dengiama 60 min., 40 °C temperatūroje.

Rezultatai: Po vario nusodinimo procesų buvo atlikta variu padengtų linijų mikroskopinė analizė, kurios rezultatai parodė jog siauriausios linijos plotis (skenuojant linijas be persiklojimo) buvo 19,6  $\mu\text{m}$ . Taip pat buvo matuojama paviršinė varža, naudojant daugiafunkcinį matuoklį Keithley 2002. Paviršinė varža buvo  $\langle R_s \rangle = 3 \cdot 10^{-3} \Omega/\square$ . Adhezijai matuoti buvo atliktas lipnios juostos testas, po kurio visas padengtas metalo sluoksnis liko ant gaminio paviršiaus.

## Pavyzdys 2

Medžiaga: Šiame pavyzdyje kompozitinė medžiaga buvo paruošta iš polikarbonato ir akrilonitrilbutadienstireno (*PC/ABS Bayblenb T65*) granulių ir acetileno suodžių "acetylene black" (nurodyti dalelių dydžio ribas) miltelių (nuo 1 iki 5 proc. pagal masę), kuriuos sumaišo aukštoje temperatūroje su minėtomis granulėmis. Maišymo talpoje yra palaikoma 270-280 °C temperatūra. Maišymo trukmė siekia 4-5 min. Toliau medžiaga purškiama į liejimo formą. Purškiamo kompozito temperatūra siekė 280-290 °C, o purškiamos medžiagos slėgis 20 barų.

Lazerinis aktyvavimas: selektyviam lazeriniam paviršiaus aktyvavimui naudoja impulsinio nanosekundinio Nd:YAG lazerio (*Baltic HP, EKSPLA*) antros harmonikos (bangos ilgis: 532 nm) spinduliuotę, Impulsų pasikartojimo dažnis 50 kHz. Lazerinės spinduliuotės transliavimas atliktas galvanometriniu skeneriu (SCANLAB), o fokusavimui naudoja 80 mm židinio nuotolio telecentrinis F-Theta objektyvas. Skenuojamo gausinio pluoštelio diametras ant bandinio paviršiaus (intensyvumo lygyje  $1/e^2$ ) buvo 95  $\mu\text{m}$ . Šiame pavyzdyje buvo skenuojami takeliai, kurių plotis: nuo vienos linijos iki kelių linijų su 40  $\mu\text{m}$  linijų persiklojimu. Skenavimo greitis prie 50 kHz siekė 1 m/s.

Metalo nusodinimas: Po lazerinio aktyvavimo bandiniai buvo įmerkiami į variavimo tirpalą, kurį sudarė: 0,12 M  $\text{CuSO}_4$  (vario sulfatas), 0,35 M  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (natrio kalio tartratas), 1,25 M NaOH (natrio šarmas), 0,3 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (natrio karbonatas), 3,4 M  $\text{CH}_2\text{O}$  (formalinas), tirpalo pH = 12,7. Buvo dengiama 60 min., 30 °C temperatūroje.

Rezultatai: Po vario dengimo procesų buvo daroma padengtų linijų mikroskopinė analizė, kurios rezultatai parodė jog siauriausios linijos plotis

(skenuojant linijas be persiklojimo) buvo 20,1  $\mu\text{m}$ . Taip pat buvo matuojama paviršinė varža, naudojant daugiafunkcinį matuoklį Keithley 2002. Paviršinė varža buvo  $\langle R_s \rangle = 8 \cdot 10^{-3} \Omega/\square$ . Adhezijai matuoti buvo atliktas lipnios juostos testas, po kurio visas padengtas metalo sluoksnis liko ant gaminio paviršiaus.

## IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Selektyvus polimerinio gaminio paviršiaus metalizavimo būdas, kur polimerinis gaminys yra padarytas iš kompozitinės medžiagos, sudarytos iš polimero ir priedo mišinio, apimantis šią operacijų seką:

polimerinio gaminio numatytų metalizuoti paviršiaus sričių apšvitinimą lazerio spinduliuote, aktyvuojant šias sritis,

aktyvuotų sričių padengimą metalu, panardinant minėtą polimerinį gaminį į metalizavimo tirpalą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad

polimerinio gaminio minėtame mišinyje esantis priedas yra kristalinės anglies dalelės, kurių dydis yra nuo 10 nm iki 1  $\mu\text{m}$ , o jų koncentracija yra nuo 0,05 iki 20 % minėto mišinio pagal masę,

apšvitinimui naudojama lazerio spinduliuotė yra impulsinė arba nuolatinės veikos lazerio spinduliuotė, kurios bangos ilgis apima infraraudoną arba matomą, arba ultravioletinę sritį, o spinduliuotės apšvitės dozė yra nuo 0,1 iki 15 J/cm<sup>2</sup>, kuri parenkama taip, kad pakistų anglies priedų kristalinė struktūra ir minėto gaminio apšvitintos sritys būtų taip aktyvuotos, kad galėtų vykti katalitinis besrovis aktyvuotų sričių dengimas metalu, panardinus polimerinį gaminį po apšvitinimo į metalizavimo tirpalą, kurio sudėtyje yra dengimui pasirinkto metalo jonai, ligandas, reduktorius ir buferuojanti medžiaga.

2. Metalizavimo būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kristalinės anglies dalelės, kaip minėto polimerinio mišinio priedas yra parinktas iš: Furnance black: N110; N220; N330, Acetylene black, Vulcan XC 72 ar Vulcan XC 72R, kurių dydis yra nuo 10 nm iki 1  $\mu\text{m}$ , o jų koncentracija yra ribose nuo 1 iki 8 % minėtos kompozitinės medžiagos pagal masę.

3. Metalizavimo būdas pagal bet kurį ankstesnį punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad dengiamas metalas yra varis, sidabras, nikelis, kobaltas, auksas arba platina.

4. Metalizavimo būdas pagal bet kurį ankstesnį punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad metalizavimo tirpalą sudaro 0,05-0,25 M koncentracijos vario sulfatas (CuSO<sub>4</sub>); 0,15-6 M formaldehidą (CH<sub>2</sub>O), kaip reduktorius; 0,05-0,6 M

koncentracijos natrio karbonatas ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ir 0,1-2 M koncentracijos natrio hidroksidas ( $\text{NaOH}$ ), kaip buferuojanti terpė; ir 0,05-0,75 M koncentracijos ligandai, kaip hidroksikarboksirūgštys (citrinų rūgštis, vyno rūgštis ir kt.) arba aminopolikarboksirūgštys (EDTA, arba DTPA, arba CDTA ir kt.) polihidroksiliniai junginiai (glicerolis, sacharozė ir kt.), poliamipolihidroksiliniai junginiai (kvadrolas -  $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]_2$  ir kt.) kur tirpalo temperatūra metalizavimo metu yra palaikoma nuo 10 iki 70 °C, ir tirpalo pH vertė - nuo 12 iki 13,3.

5. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad cheminio metalizavimo tirpalą sudaro 0,001-0,1 M koncentracijos  $\text{AgNO}_3$  - sidabro(I) jonų šaltinis; 0,001-0,8 M koncentracijos  $\text{CoSO}_4$  - reduktorius; 0,005-0,6 M koncentracijos natrio karbonatas ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ir 0,001-2 M koncentracijos natrio hidroksidas ( $\text{NaOH}$ ), kaip buferuojanti terpė; ir 0,1-1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ir 0,1-5 M koncentracijos  $\text{NH}_4\text{OH}$  - ligandai, kur tirpalo temperatūra metalizavimo metu yra palaikoma 30 °C ir tirpalo pH vertė nuo 12,0 iki 13,5.

6. Metalizavimo būdas pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėtą metalizavimo tirpalą sudaro 0,12 M koncentracijos vario sulfato ( $\text{CuSO}_4$ ), 0,25 M koncentracijos kvadrolas ( $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]_2$ ), 1,25 M koncentracijos natrio hidroksido ( $\text{NaOH}$ ), 0,3 M koncentracijos natrio karbonato ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ir 1,2 M koncentracijos formalino ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) mišinys, tirpalo pH=12,7, temperatūra 40 °C.

7. Metalizavimo būdas pagal bet kurį iš ankstesnių punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad numatytas metalizuoti paviršiaus sritis apšvitina impulsine lazerio spinduliuote, kurios impulsų trukmė yra ribose nuo 1 iki 100 ns, pasikartojimo dažnis yra ribose nuo 50 iki 200 kHz, bangos ilgis yra ribose nuo 532 iki 1064 nm, apšvitos dozė 1,4-3 J/cm<sup>2</sup>, spindulio transliavimo greitis gaminio paviršiuje 1-5 m/s, o sufokusuoto Gausinio lazerio pluošto diametras ( $1/e^2$  intensyvumo lygyje) ant polimerinio paviršiaus yra ribose 10-200 μm, o minėti spinduliuotės parametrai parenkami taip, kad lazeriu apšvitintose minėto gaminio paviršiaus srityse susiformuotų kristalinės anglies katalizatoriai tinkami cheminiam katalitiniam metalų dengimui tirpale.

8. Metalizavimo būdas pagal 1, 2 ir 7 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad spinduliuotės apšvitos dozė parenkama taip, kad lazeriu apšviestose vietose

katalizatoriai formuojasi, skylant, bet nenutrūkstant cheminiam ryšiams, kristalinės anglies priedams, esantiems polimeriniame gaminyje.

9. Metalizavimo būdas pagal bet kurį iš ankstesnių punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad numatytas metalizuoti paviršiaus sritis apšvitina nuolatinės veikos CO<sub>2</sub> lazerio spinduliuote kurios bangos ilgis 10,6 μm, o apšvitos dozė 35-100 J/cm<sup>2</sup>.

10. Metalizavimo būdas pagal bet kurį ankstesnį punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad metalizavimui parenka vieną iš tirpalų, tinkamų cheminiam variavimui, sidabravimui, nikeliavimui, kobaltavimui, auksavimui, platinavimui.

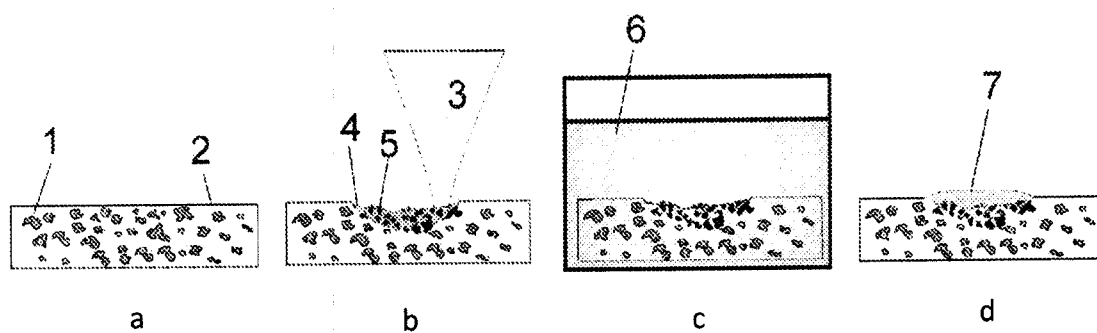


Fig.1

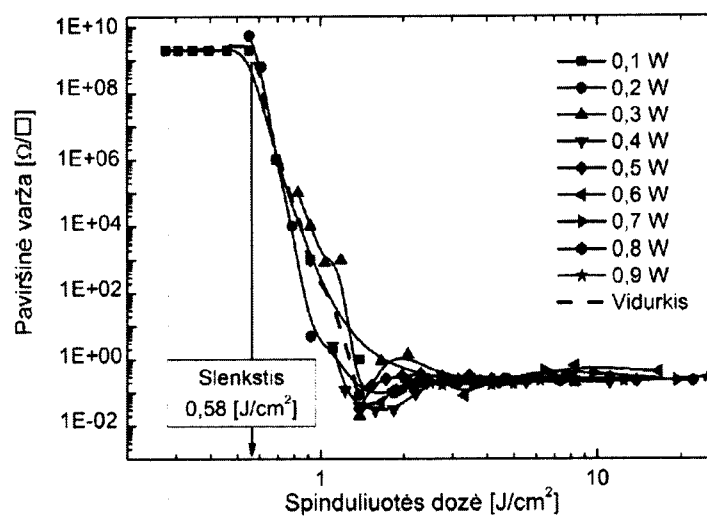


Fig.2



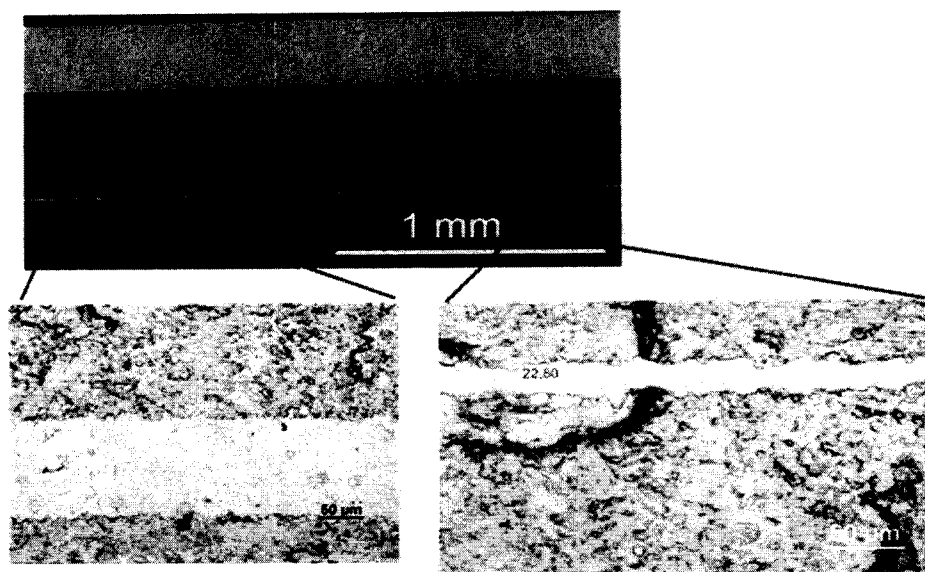


Fig.3

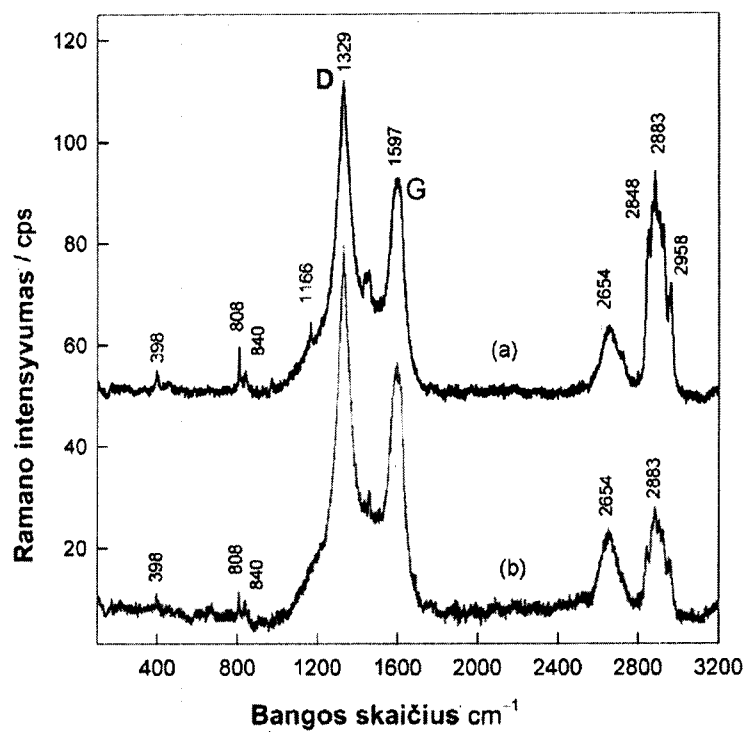


Fig.4