

УДК 678.029:66

ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИИ ВАКУУМНЫХ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ К СТЕКЛОПЛАСТИКУ

П. Д. ПЕТРАШЕНКО

*Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

С. Ф. МЕЛЬНИКОВ

*Учреждение образования
«Белорусский торгово-экономический университет
потребительской кооперации», г. Гомель*

Введение

Во многих литературных источниках, посвященных вакуумной металлизации полимерных материалов [1]–[4], недостаточно внимания уделено нанесению покрытий на такой распространенный композит, как стеклопластик на основе фенольных смол. Этот прочный и атмосферостойкий материал находит все более широкое применение не только в машиностроении, но и в различных элементах электронных устройств [3]. В последнем случае стеклопластик используется и как диэлектрик, и как основа электропроводных изделий. При этом электропроводящие свойства обеспечиваются путем нанесения на композит металлического покрытия. С позиций электропроводности наилучшие показатели при минимальной толщине покрытия обеспечивает гальваническая металлизация [5]. При этом доказано [6], что с учетом шероховатости поверхности стеклопластика минимальная толщина медного покрытия, обеспечивающая качественный прием СВЧ сигнала, должна составлять 2–3 мкм.

К недостаткам гальванической металлизации относится большое количество предварительных обработок подложки с целью обеспечения ее электропроводности [7] перед нанесением металла основного покрытия. Избавиться от этого недостатка можно с помощью технологии вакуумной металлизации [8], нанеся на подложку первоначальный слой меди толщиной 0,15 мкм. Это придаст ей электропроводность, достаточную для наращивания основного слоя покрытия гальваническим методом. Понятно, что успешное решение этой задачи возможно при хорошей адгезии первоначального слоя к поверхности стеклопластика.

Постановка задачи

Целью настоящей работы являлось изучение возможности повышения адгезии медного покрытия при вакуумной металлизации предварительно активированного стеклопластика.

Методика экспериментов

В качестве стеклопластика использовали пластины толщиной 4 мм, полученные горячим прессованием при стандартных условиях [9] пресс-материала АГ-4С (ГОСТ 20437-75) на фенольном связующем.

Для активации поверхности стеклопластика перед нанесением медного покрытия использовали: нанесение промежуточного слоя из различных металлов; химическую обработку образца; обработку подложки тлеющим разрядом.

Обработку подложки тлеющим разрядом производили в установке ВУП-2 при давлении 6,5 Па в среде воздуха. При этом использовался аномальный тлеющий разряд тока промышленной частоты двухполупериодного выпрямления. Плотность тока на катоде составляла 0,5–3 мА/см². Образцы из стеклопластика помещали вблизи анода в зоне отрицательного свечения. Степень активации изменяли путем увеличения продолжительности обработки и плотности разряда.

Для химической активации поверхности стеклопластика использовали водные растворы щелочи. Выбор в качестве активатора щелочи, в частности едкого калия (КОН), обусловлен ее более высоким деструктурирующим действием на фенольные смолы в сравнении с кислотами и меньшими требованиями техники безопасности при работе с химическими веществами. Влияние концентрации водного раствора, а также температуры обработки изучали по изменению шероховатости поверхности стеклопластика. Как известно [1], [2], поверхность с развитой системой пор и микровыступов может обеспечивать сцепление с покрытием не уступающее по прочности активным функциональным группам. Поскольку щелочь вызывает разрушение поверхности стеклопластика и способствует появлению пор и микровыступов, то косвенную оценку адгезии исследуемых материалов проводили по изменению шероховатости поверхности подложки. Последнюю оценивали на профилографе-профилометре тип АІ модель А-252 (ГОСТ 19300-86).

Промежуточные слои металлов (алюминий, марганец, никель, хром и цинк) формировали термическим испарением с вольфрамового ленточного испарителя при остаточном давлении 5×10^{-3} Па. Выбор данных металлов обусловлен их физическими характеристиками (табл. 1).

Таблица 1

Некоторые физические свойства использованных металлов [3]

Металл	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Давление паров при температуре плавления, мм рт. ст.	Температура испарения при давлении паров 10^{-2} мм рт. ст., °С	Скорость испарения, $\times 10^4$ г/см ³ · с
Алюминий	660	2060	$1,2 \times 10^{-6}$	996	0,85
Марганец	1244	2100	$9,0 \times 10^{-5}$	980	1,22
Медь	1083	2590	$3,0 \times 10^{-4}$	1273	1,18
Никель	1455	2730	$4,4 \times 10^{-3}$	1510	1,06
Хром	1900	2200	$6,4 \times 10^{-7}$	1205	1,10
Цинк	419	900	$1,6 \times 10^{-5}$	343	1,90

Испарение меди производили аналогично промежуточным металлам. Рабочий ток испарителя выбирался равным 45–50 А. Расстояние от подложки до испарителя устанавливали в пределах 13–15 см.

Толщину сформированных покрытий определяли гравиметрическим методом. В качестве эталонного образца использовали полоски алюминиевой фольги, располагаемые при напылении на краю подложки.

Прочность соединений стеклопластик-медь оценивали методом нормального отрыва. Стальные стрежни диаметром 5 мм приклеивали эпоксидным клеем к покры-

тию, а после отверждения клея производили их отрыв. Величину адгезии определяли по нагрузке отрыва и площади поверхности разрушения.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты исследований адгезионной прочности медных покрытий при использовании промежуточных слоев показали, что существенное влияние на нее оказывает природа промежуточного слоя. Влияние металла промежуточного слоя на адгезию медного покрытия к стеклопластику представлено на рис. 1.

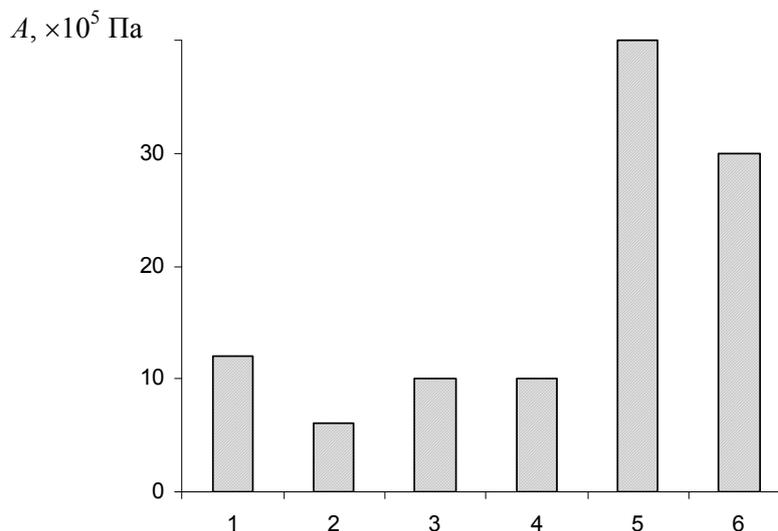


Рис. 1. Влияние металла промежуточного слоя толщиной 0,1 мкм на адгезию медного покрытия к стеклопластику: 1 – без промежуточного слоя; 2 – цинк; 3 – алюминий; 4 – никель; 5 – хром; 6 – марганец

На рис. 2 приведено изменение шероховатости поверхности стеклопластика в зависимости от концентрации раствора КОН для различного времени обработки.

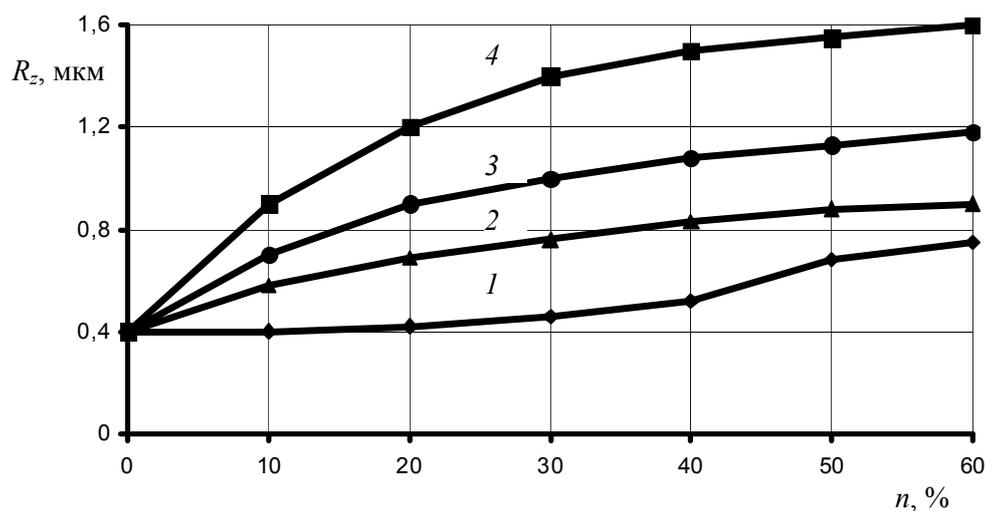


Рис. 2. Влияние концентрации щелочи (КОН) на шероховатость поверхности стеклопластика для различных времен обработки при температуре 20 °С: 1 – 10 мин; 2 – 20 мин; 3 – 30 мин; 4 – 60 мин

Результаты исследований показывают, что с увеличением времени обработки и концентрации щелочи микрошероховатость поверхности стеклопластика возрастает.

Следует отметить, что при концентрациях выше 40–50 % это увеличение не так заметно, особенно с течением времени. Для интенсификации процесса активирования было предложено вести процесс при повышенных температурах. Влияние температуры раствора щелочи на шероховатость поверхности стеклопластика приведено на рис. 3.

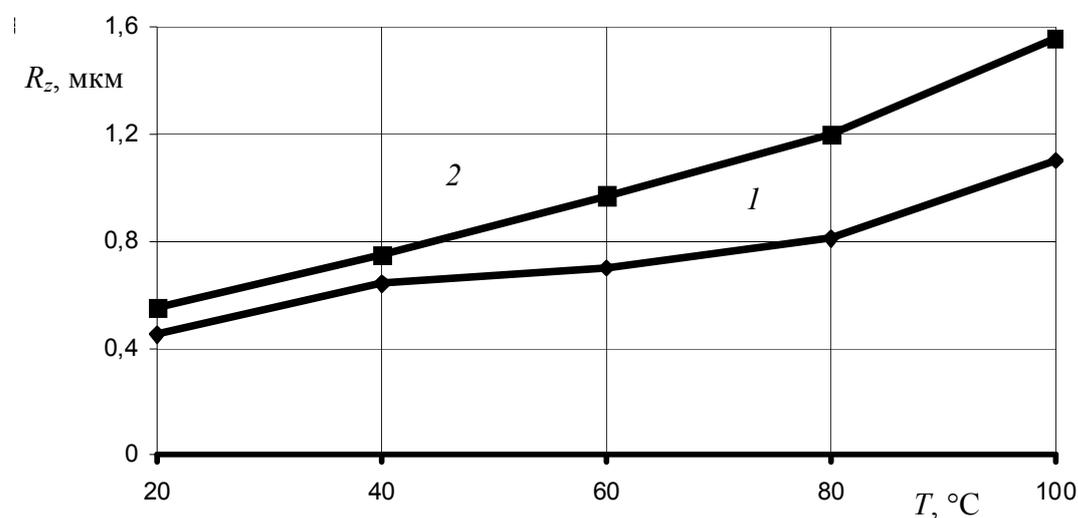


Рис. 3. Влияние температуры обработки щелочью стеклопластика на шероховатость его поверхности после 10 минут экспозиции при концентрации щелочи: 1 – 40 %; 2 – 50 %

В результате проведенных исследований определены основные параметры химического активатора стеклопластика. Это раствор щелочи (KOH) 50%-ной концентрации с температурой кипения.

Для подтверждения корреляции между шероховатостью поверхности стеклопластика и адгезией к ней медного покрытия исследовали влияние времени обработки подложки в кипящей щелочи на эти показатели. Результаты исследований приведены на рис. 4.

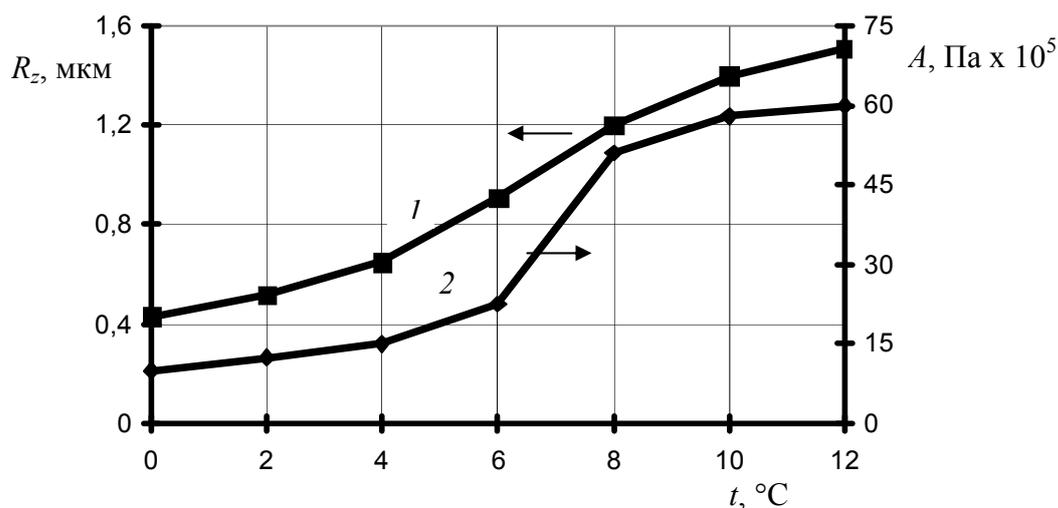


Рис. 4. Влияние времени обработки стеклопластика в кипящей 50%-ной щелочи (KOH) на шероховатость поверхности (1) и адгезию (2) к ней медного покрытия

Результаты исследований свидетельствуют о наличии такой корреляции. При этом оптимальное время обработки стеклопластика кипящей щелочью 50%-ной концентрации составляет 8–10 минут.

Влияние обработки подложки тлеющим разрядом на адгезию меди к стеклопластику приведено в табл. 2.

Таблица 2

Влияние обработки стеклопластика тлеющим разрядом на адгезионную прочность медного покрытия

Плотность тока на катоде, мА/см ²	0,5			1,5			3,0		
	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5
Продолжительность обработки, мин	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5
Адгезия, ×10 ⁵ Па	15	21	30	24	27	36	26	33	40

По табличным данным можно судить, что и такая обработка повышает адгезию металла к стеклопластику.

Результаты исследований свидетельствуют, что наиболее высокая адгезия исследованных материалов достигается при химической активации стеклопластика в кипящей щелочи. Однако с санитарно-гигиенических позиций напрашивается исключение этой операции из технологии. В качестве альтернативы было предложено объединить обработку стеклопластика тлеющим разрядом с последующим нанесением на его поверхность промежуточного слоя из наиболее активных металлов (марганца или хрома). Ожидалось, что такое воздействие на стеклопластик сможет привести к увеличению адгезии медного покрытия. Эти операции можно совместить в одной вакуумной установке, расположив термический испаритель с напыляемым металлом в зоне действия плазмы [1]. Проведенные эксперименты подтвердили суммарный эффект этих методов. Адгезия медного покрытия (толщиной 0,4 мкм) с подслоем из хрома (0,1 мкм) достигала значения 75×10⁵ Па. Для дальнейшего упрощения технологии металлизации стеклопластика решено было опробовать нанесение промежуточного слоя не из отдельного испарителя, а из медного сплава. При этом промежуточный металл должен обладать более низкой температурой испарения, чем медь в условиях вакуума. Из исследованных нами металлов требуемым свойством обладают марганец, алюминий, хром и цинк (см. табл. 1).

Ввиду отсутствия сплавов меди с хромом было проведено вакуумное напыление медных сплавов, содержащих цинк (латунь Л 96), алюминий (бронза Бр АЖ 9-4) и марганец (литейная латунь ЛМцЖ 52-4-1). При одинаковых условиях металлизации с предварительной обработкой подложки тлеющим разрядом в течении 2 минут наиболее высокую адгезию медного покрытия к стеклопластику обеспечил сплав марки ЛМцЖ 52-4-1, содержащий в качестве добавки марганец 4 % и немного (1 %) железо. Адгезия этого сплава достигла значения 70×10⁵ Па, что выше, чем при химической активации поверхности подложки в щелочи.

Таким образом, из традиционных способов активации поверхности стеклопластика на основе фенольных смол перед вакуумной металлизацией медью лучший результат достигается при химической обработке 50%-ной кипящей щелочью в течение 8–10 минут. При этом за счет деструктирующего действия щелочи, в частности КОН, на отвержденную фенольную смолу, растет шероховатость подложки, что, наряду с другими факторами [1], [2] способствует увеличению адгезии между подложкой и покрытием.

Высоких значений адгезии исследуемых материалов можно достигнуть путем предварительной обработки подложки тлеющим разрядом с последующим нанесением тонкого (0,05–0,1 мкм) промежуточного слоя из хрома или марганца. При этом промежуточные слои могут наноситься из одного испарителя с основным покрытием, в случае использования для напыления медных сплавов, содержащих, например, марганец.

Заключение

Таким образом, высокой прочности сцепления медного покрытия с поверхностью фенольного стеклопластика можно достичь предварительной обработкой подложки тлеющим разрядом с последующим термическим испарением латуней, содержащих в своем составе марганец.

Литература

1. Липин, Ю. В. Вакуумная металлизация полимерных материалов / Ю. В. Липин, А. В. Рогачев, В. В. Харитонов. – Ленинград : Химия, 1987. – 152 с.
2. Рейх, П. Л. Нанесение защитных покрытий в вакууме / П. Л. Рейх, Л. Н. Колтунов, С. Н. Федосов. – Москва : Машиностроение, 1976. – 345 с.
3. Слуцкая, В. В. Тонкие пленки в технике СВЧ / В. В. Слуцкая. – Москва : Совет. радио, 1967. – 456 с.
4. Плазменная металлизация в вакууме / А. П. Достанко [и др.]. – Минск : Наука и техника, 1983. – 250 с.
5. Гольдберг, М. М. Покрытия для полимерных материалов / М. М. Гольдберг, А. В. Корюкин, Э. К. Кондрашов. – Москва : Химия, 1980. – 288 с.
6. Груев, И. Д. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры. Справочник / И. Д. Груев, Н. И. Матвеев, Н. Т. Сергеева. – Москва : Совет. радио, 1985. – С. 19–35.
7. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2 т. Т. 2 / под ред. М. А. Шлугера. – Москва : Машиностроение, 1985. – С. 19–35.
8. Корюкин, А. В. Пластические массы / А. В. Корюкин. – 1974. – № 7. – С. 74.
9. Дедюкин, В. Г. Прессованные стеклопластики / В. Г. Дедюкин, В. П. Ставров. – Москва : Химия, 1976. – 241 с.

Получено 11.04.2008 г.