



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Αγωγή πολυμερή της πυρρόλης

Εφαρμογές στην τροποποίηση επιφανειών

Διδακτορική Διατριβή

Σπυρίδωνος Ι. Κάκου

Χημικού Μηχανικού ΕΜΠ
MSc Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών

Αθήνα, 2014

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Δ. Κ. Υφαντής, Καθηγητής ΕΜΠ (επιβλέπων)
Ι. Αναστασοπούλου, Καθηγήτρια ΕΜΠ
Μ. Κουή, Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Δ. Κ. Υφαντής, Καθηγητής ΕΜΠ
Ι. Αναστασοπούλου, Καθηγήτρια ΕΜΠ
Μ. Κουή, Καθηγήτρια ΕΜΠ
Δ. Δημοστίκαλη, Καθηγήτρια ΕΜΠ
Χ. Σ. Καραγιάννη, Καθηγήτρια ΕΜΠ
Γ. Μπατής, Καθηγητής ΕΜΠ
Α. Καραντώνης, Επικ. Καθηγητής ΕΜΠ

Ημερομηνία έγκρισης: 16/7/2014

Η έγκριση της διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα.
(Ν. 5343/1932, άρθρο 202)

*Αφιερώνεται στη Φωτεινή, στη γυναίκα μου,
στους γονείς μου και στον αδερφό μου,
χωρίς τη σιωπηρή συμπαράσταση των οποίων
δεν θα μπορούσα να ολοκληρώσω αυτή την έρευνα...*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στα εργαστήρια του Τομέα ΙΙΙ, Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου κατά το διάστημα 2008-2014.

Αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην υλοποίηση και ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους:

- Δ.Κ. Υφαντή, Καθηγητή της Σχολής των Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, για την ανάθεση του θέματος, τις καθοριστικές συμβουλές και την πολύτιμη υποστήριξη σε σημαντικά σημεία της έρευνας.
- Ι. Αναστασοπούλου, Καθηγήτρια της Σχολής των Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, μέλους της Συμβουλευτικής Επιτροπής, για τις πολύτιμες συμβουλές της κατά τη διεξαγωγή της παρούσας διατριβής.
- Μ. Κουή, Καθηγήτρια της Σχολής των Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, μέλους της Συμβουλευτικής Επιτροπής, για τις πολύτιμες συμβουλές της κατά τη διεξαγωγή της παρούσας διατριβής.
- Δ. Δημοτίκαλη, Καθηγήτρια ΕΜΠ και μέλος της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, για τη βοήθεια της στην τελική διαμόρφωση του κειμένου.
- Χ. Σ. Καραγιάννη, Καθηγήτρια ΕΜΠ και μέλος της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, για τη βοήθεια της στην τελική διαμόρφωση του κειμένου.
- Γ. Μπατή, Καθηγητή ΕΜΠ και μέλος της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, για τη βοήθεια του στην τελική διαμόρφωση του κειμένου.
- Α. Καραντώνη, Επικ. Καθηγητή ΕΜΠ και μέλος της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, για τη βοήθεια του στην τελική διαμόρφωση του κειμένου.
- Α. Υφαντή, Χημικό Μηχανικό ΕΜΠ και Διδάκτωρ Μηχανικός του Βρανδεβούργειου Πολυτεχνείου του Cottbus, για την πολύτιμη συμβολή του στα αρχικά σημαντικά στάδια της έρευνας.
- Ν. Δ. Υφαντή, Χημικό Μηχανικό και Διδάκτορα του ΕΜΠ για την πολύτιμη συμβολή του στη διεξαγωγή της έρευνας.
- Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον Π. Παπανδρεόπουλο, Χημικό Μηχανικό ΕΜΠ και Διδάκτορα του ΕΜΠ για τη σημαντική βοήθεια του στη διεξαγωγή ορισμένων μετρήσεων και την υποστήριξη του καθ' όλη τη διάρκεια της έρευνας.

Σπυρίδων Ι. Κάκος

Αθήνα, 2014

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	5
Περίληψη.....	9
Summary.....	11
I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	13
1. Αγώγιμα Πολυμερή.....	13
1.1 Αγωγιμότητα πολυμερών.....	13
1.2 Πολυαιθυλένιο.....	14
1.3 Trans-πολυακετυλένιο.....	15
1.4 Πολυπυρρόλη.....	16
1.4.1 Εμβολιασμός της πολυπυρρόλης.....	17
1.4.2 Παρασκευή της πολυπυρρόλης.....	19
1.4.3 Μοριακές δομές πολυπυρρόλης.....	25
2. Τυπωμένα Κυκλώματα.....	27
Τυπωμένα Κυκλώματα – Γενικά.....	27
2.1 Κατασκευή Τυπωμένων Κυκλωμάτων (Γενική περιγραφή).....	28
2.2 Στάδιο Through-Hole Plating.....	36
2.2.1 Χημική προσβολή των οπών των PCBs.....	38
2.2.2 Τεχνικές επιχάλκωσης οπών (Through-Hole Plating).....	42
2.2.3 Τεχνικές Through-Hole Plating με Πολυπυρρόλη.....	52
II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	61
1. Πειραματικός σχεδιασμός.....	61
2. Αριστοποίηση της διαδικασίας επιχάλκωσης.....	61
2.1 Παράμετροι βελτιστοποίησης μεθόδου επιχάλκωσης μονωτών με χρήση πολυπυρρόλης.....	61
2.2 Μέθοδος επιχάλκωσης μονωτών, που αναπτύχθηκε και αριστοποιήθηκε κατά την παρούσα έρευνα – Γενική Περιγραφή.....	63
2.2.1 Αντιδραστήρια.....	63
2.2.2 Κάλυψη των δοκιμών με πολυπυρρόλη.....	63
2.2.3 Επιχάλκωση.....	64
2.3 Αριστοποίηση της διαδικασίας.....	65
2.3.1 Χημική προσβολή και προκατεργασία του υποστρώματος.....	66

2.3.2 Πολυμερισμός της πυρρόλης.....	66
2.3.3 Ξήρανση του δοκιμίου	67
2.3.4 Ηλεκτραπόθεση χαλκού	67
2.4 Η εξέλιξη των χημικών συνθέσεων	71
2.5 Μέθοδοι Ανάλυσης	73
3. Πειράματα αριστοποίηση διαδικασίας επιχάλκωσης μονωτών	75
3.1 Πειράματα διερεύνησης παραμέτρων επιχάλκωσης	76
3.1.1 Σειρά πειραμάτων Α.....	76
3.1.2 Σειρά πειραμάτων Β.....	77
3.2 Πειράματα αριστοποίησης διαδικασίας.....	78
3.2.1 Σειρά πειραμάτων Γ.....	79
3.2.2 Σειρά πειραμάτων Δ.....	95
3.2.3 Σειρά πειραμάτων Ε	106
3.3 Συνολικά συμπεράσματα πειραμάτων	114
4. Αποτελέσματα πειραμάτων – Σύνθεση πολυπυρρόλης	115
4.1 Αριστοποίηση αγωγιμότητας πολυπυρρόλης.....	115
4.2 Αριστοποίηση χημικής σταθερότητας πολυπυρρόλης	116
4.3 Αριστοποίηση ικανότητας πολυπυρρόλης να ανάγει ιόντα χαλκού	117
4.4 Αύξηση χημικής συγγένειας – Δυνατότητες για μελλοντική διερεύνηση	126
5. Αποτελέσματα πειραμάτων – Διαδικασία επιχάλκωσης.....	127
5.1 Γεωμετρία της επιχάλκωσης	127
5.2 Αριστοποίηση σταδίου προκατεργασίας υποστρώματος	136
5.3 Αριστοποίηση σταδίου απόθεσης χαλκού.....	148
6. Αριστοποίηση διαδικασίας επιχάλκωσης οπών τυπωμένων κυκλωμάτων	149
6.1 Παράμετροι έρευνας στα Τυπωμένα Κυκλώματα	149
6.1.1 Προδιαγραφές Τυπωμένων Κυκλωμάτων	150
6.1.2 Πιθανά προβλήματα επιχάλκωσης οπών – Παραδείγματα	151
6.2 Πειράματα σε πολυστρωματικά PCB	157
6.2.1 Σειρά πειραμάτων Ζ	157
6.2.2 Σειρά πειραμάτων Η.....	176
6.3 Αποτελέσματα πειραμάτων - Αριστοποίηση της διαδικασίας επιχάλκωσης οπών τυπωμένων κυκλωμάτων	184
6.3.1 Ανάλυση και βελτίωση του μηχανισμού απόθεσης του χαλκού.....	184
6.3.2 Λοιποί παράγοντες.....	193

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	196
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	198
ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ/ ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ.....	205

Περίληψη

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκαν τα αγώγιμα πολυμερή της πυρρόλης για εφαρμογές προηγμένης τεχνολογίας όπως π.χ. στην μετατροπή επιφανειών. Αναπτύχθηκε μέθοδος μετατροπής μη αγώγιμων επιφανειών σε αγώγιμες (επιμετάλλωση μονωτών) με χρήση πολυπυρρόλης. Εν συνεχεία η μέθοδος μελετήθηκε ώστε να εφαρμοστεί στη βιομηχανία των Τυπωμένων Κυκλωμάτων κατά το στάδιο της επιχάλκωσης οπών (PTH – Plating Through Hole). Η μελέτη περιλάμβανε τη σύνθεση της πολυπυρρόλης, την ανάπτυξη μεθόδων απόθεσης μετάλλων σε μονωτές και την ανάλυση των χημικών μηχανισμών της ηλεκτροχημικής απόθεσης χαλκού (copper electrodeposition) στην τροποποιημένη με πολυπυρρόλη επιφάνεια με τελικό στόχο την ανάπτυξη νέων μεθόδων για την επιμετάλλωση μονωτών και την κατασκευή τυπωμένων κυκλωμάτων.

Η καινοτόμος σύνθεση πολυπυρρόλης βασίστηκε στον *in situ* χημικό πολυμερισμό της πυρρόλης. Το τελικό πολυμερές που παράχθηκε εμφάνιζε ιδιότητες οι οποίες αποδείχθηκαν κατάλληλες για μετατροπές μονωτικών υποστρωμάτων αλλά και σε βιομηχανικές εφαρμογές Τυπωμένων Κυκλωμάτων (PCBs).

Η μελέτη επικεντρώθηκε σε τρία σημεία:

- Στην αριστοποίηση των ιδιοτήτων της πολυπυρρόλης
- Στη χρήση της πολυπυρρόλης για την τροποποίηση επιφανειών (επιμετάλλωση μονωτών)
- Στη χρήση της πολυπυρρόλης (PPy) στο στάδιο της επιχάλκωσης οπών (PTH – Plating Through-Hole) πολυστρωματικών Τυπωμένων Κυκλωμάτων (multi-layer PCB).

Οι κύριοι στόχοι της έρευνας ήταν η ανάλυση του μηχανισμού της επιχάλκωσης επιφανειών μονωτών και οπών τυπωμένων κυκλωμάτων, η καταγραφή των παραμέτρων αριστοποίησης της διαδικασίας, η έρευνα για την αριστοποίηση της και η ανάπτυξη μεθόδων ειδικά για την επιχάλκωση οπών πολυστρωματικών τυπωμένων κυκλωμάτων (plating through hole) οι οποίες να μπορούν να εφαρμοστούν σε βιομηχανικό επίπεδο.

Αποδείχθηκε ότι η πολυπυρρόλη, που παρασκευάστηκε με τη συγκεκριμένη χημική μέθοδο, που αναπτύχθηκε από το εργαστήριο μας, μπορεί επιτυχώς να αποτεθεί σε μονωτικές επιφάνειες ή στα τοιχώματα οπών πολυστρωματικών τυπωμένων κυκλωμάτων και να οδηγήσει στη δημιουργία νέων ηλεκτροδίων (FR4/PPy, ABS/PPy electrodes) ως βάση για τη μετέπειτα επιχάλκωση των επιφανειών ή των οπών αυτών. Φάνηκε ότι ο αποτιθέμενος υμένας της πολυπυρρόλης (PPy film) έχει επαρκή αγωγιμότητα για την υποστήριξη της ηλεκτροχημικής επιχάλκωσης δίνοντας σαν αποτέλεσμα ένα συνεχές και ομοιόμορφο στρώμα χαλκού (χωρίς ατέλειες που θα ήταν απαγορευτικές για την εμπορική τους χρήση). Η μέθοδος ήταν ικανή να οδηγήσει σε πλήρη επιχάλκωση των μονωτικών επιφανειών μέσα σε δύο μόλις βήματα και χωρίς τη χρήση τοξικών ή επιβλαβών για το περιβάλλον διαλυτών, όπως συμβαίνει με άλλες βιομηχανικές μεθόδους.

Τα δοκίμια που επιχάλκώθηκαν αναλύθηκαν με τη βοήθεια οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και σάρωση EDS. Μετρήθηκε η αγωγιμότητα της

αποτιθέμενης πολυπυρρόλης και του αποτιθέμενου χαλκού. Αναλύθηκε η πρόσφυση της πολυπυρρόλης πάνω στο υπόστρωμα όσο και του χαλκού πάνω στο στρώμα της πολυπυρρόλης. Διεξήχθησαν επίσης αναλύσεις των δοκιμίων και σε συνεργασία με το εργαστήριο τυπωμένων κυκλωμάτων της εταιρίας Intracom όσο και με εξειδικευμένο σε Τυπωμένα Κυκλώματα εργαστήριο στις ΗΠΑ (Trace Laboratories). Ποτενσιοστατικές μετρήσεις κατά την εξέλιξη της ηλεκτροχημικής απόθεσης του χαλκού οδήγησαν σε συμπεράσματα σχετικά με το μηχανισμό της απόθεσης. Τα πειράματα έδειξαν το σημαντικό ρόλο της χημικής προσβολής του υποστρώματος στην πρόσφυση της πολυπυρρόλης πάνω σε αυτό. Τα αποτελέσματα αναφορικά με το μηχανισμό της επιχάλκωσης των επιφανειών έδειξαν πως η απόθεση του χαλκού ακολουθεί αγώγιμα μονοπάτια δένδριτικής ανάπτυξης, αλλά αν αυξηθεί η ανάδευση ακολουθείται διαδικασία ομοιόμορφης πυρήνωσης στην επιφάνεια των τοιχωμάτων της οπής οδηγώντας σε ποιοτικότερη απόθεση.

Επιπλέον έγινε ανάπτυξη και δοκιμή μιας εναλλακτικής μεθόδου απόθεσης της πολυπυρρόλης στα τοιχώματα των οπών των PCB με διαδικασία ψεκασμού (spraying). Τα αρχικά αποτελέσματα ήταν ενθαρρυντικά, παρουσιάζοντας ωστόσο και ορισμένα μειονεκτήματα της μεθόδου, τα οποία χρήζουν περαιτέρω μελέτης.

Συμπερασματικά φαίνεται ότι η μέθοδος που αναπτύχθηκε είναι ικανή για επιμετάλλωση μονωτών και για χρήση σε βιομηχανικό επίπεδο. Έχει πολλά πλεονεκτήματα συγκριτικά με άλλες συμβατικές μεθόδους, οι οποίες ήδη χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικό επίπεδο. Είναι περισσότερο απλή, πιο φτηνή και πολύ πιο φιλική προς το περιβάλλον.

Summary

In the context of this thesis I investigated the use of conductive polymers of pyrrole in high-technology applications and more specifically in surface modification. We developed a method for the use of polypyrrole in the conversion of non-conductive surfaces to conductive (metallization of insulators). Then the same method was studied for its applicability to the Printed Circuit Board industry in the Through-Hole copper plating stage.

The study included the development of the synthesis of polypyrrole, the development of methods to deposit metals on insulators' surfaces and the analysis of the electrochemical deposition mechanism of copper (copper electrodeposition) on polypyrrole-modified surface, with the ultimate goal of developing new methods for the metallization of insulators and the Through-Hole Plating during construction of printed circuit boards (PCB).

An innovative composition of polypyrrole (based on the chemical polymerization of pyrrole) was developed. The final polymer produced had properties which proved suitable for use in the transformation of insulating substrates but also suitable for use in Printed Circuits (PCBs) industrial applications.

The study focused on three major points:

- The optimization of the properties of polypyrrole
- The use of polypyrrole for modifying surfaces (plating insulators)
- The use of polypyrrole (PPy) in the process of copper plating holes (PTH - Plating Through-Hole) of multilayer Printed Circuit Boards (multi-layer PCB).

The experiments conducted showed that the deposited film of polypyrrole (PPy film) creates a new electrode (FR4/PPy, ABS / PPy electrodes) and has sufficient conductivity to allow the conversion of the surface of the insulator at a later stage. The research also showed that the polypyrrole which was prepared with the recipe developed by our laboratory can successfully be deposited on the walls of holes of multilayer printed circuit boards (usually a substrate made from the epoxy material known as FR4) and can support the subsequent copper plating of these holes. The method resulted to the full copper plating of the walls in just two steps, and with good quality (without any problems that could be prohibitive for commercial use).

The specimens were analyzed with the help of optical and electronic microscope (SEM) and EDS scanning method. Measurements of the conductivity of the deposited polypyrrole and copper were also made. We analyzed the adhesion of the polypyrrole on the substrate (e.g. ABS, PCB FR4) and the adhesion of copper on the layer of polypyrrole. We conducted analysis of samples in collaboration with the laboratory of printed circuit boards company Intracom SA and with a specialized in PCB laboratory in the USA (Trace Laboratories). Potentiostatic measurements during the electrochemical deposition of copper led to conclusions about the mechanism of deposition.

The experiments conducted showed the important role of chemical etching to the adhesion of the deposited copper on the FR4 substrate. The results regarding the

mechanism of copper plating the walls showed that the deposition of copper followed conductive paths (resulting in dendritic growth of the copper front) while if stirring was applied the mechanism changed to a more uniform nucleation mechanism, resulting in better copper deposition quality.

Further development and testing for an alternative method of deposition of polypyrrole on the walls of the holes in the PCB process with spraying was conducted. The initial results were encouraging, albeit with some drawbacks of the method which call for further study.

The main conclusion is that the method developed is sufficient to support the metallization of insulators. It has several advantages compared with other conventional methods already used at an industrial level. It is more simple, cheaper and more environmentally friendly.

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Αγώγιμα Πολυμερή

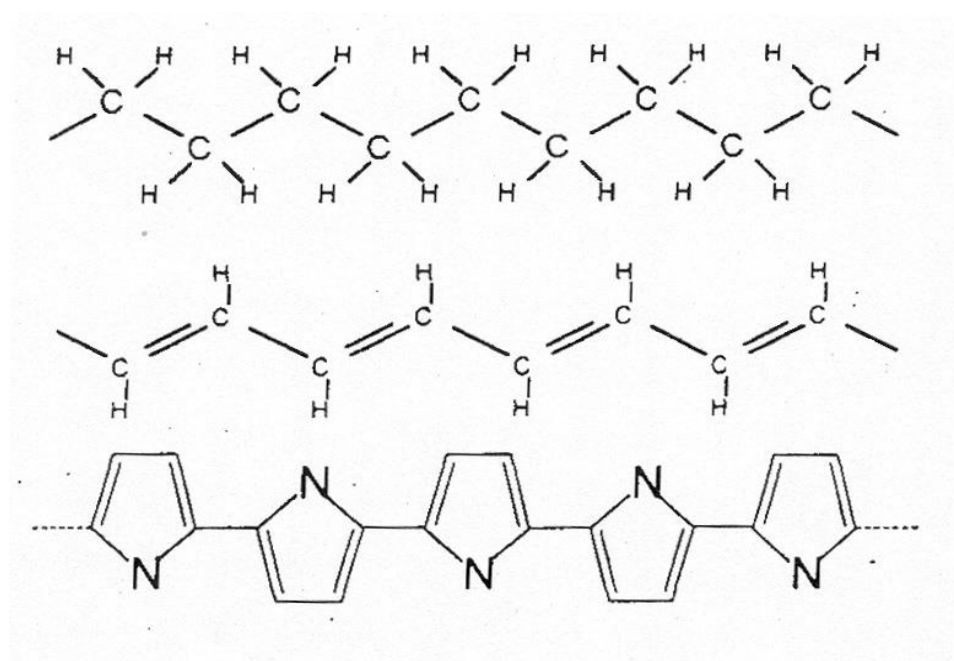
1.1 Αγωγιμότητα πολυμερών

Κατά γενικό κανόνα τα πολυμερή υλικά συμπεριφέρονται ως μονωτές. Παρ' όλα αυτά αναφορές για ελαφρώς ημιαγώγιμα (semi-conductive) ή και αγώγιμα (conductive) πολυμερή υλικά υπάρχουν στη βιβλιογραφία εδώ και δεκαετίες. Τα πολυμερή αυτά αποκτούν ουσιαστικά εξαιρετικό ενδιαφέρον όταν εμβολιάζονται με διάφορα ιόντα, τα οποία αυξάνουν την αγωγιμότητά τους ⁽¹⁾. Ο Πίνακας 1 δείχνει την αγωγιμότητα ορισμένων γνωστών πολυμερών ^(2,3).

Πίνακας 1 –Αγωγιμότητα Πολυμερών

Πολυμερές	Αγωγιμότητα (S/cm)
Πολυαιθυλένιο	10^{-15}
Κυταρρινούχα πολυμερή	$10^{-12} - 10^{-16}$
Πολυτετραφθοροαιθυλένιο	10^{-18}
Πολυστυρόλιο	$10^{-17} - 10^{-19}$
Πολυεστερικά πολυμερή	$10^{-15} - 10^{-6}$
Εποξειδικά πολυμερή	$10^{-12} - 10^{-17}$
Πολυπυρρόλη	$10^2 - 10^4$
Πολυφθαλοκυανίνη	$10^{-10} - 10^4$

Σήμερα η ερμηνεία της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των οργανικών πολυμερών φαίνεται να έχει ολοκληρωθεί ⁽⁴⁾. Το φαινόμενο της αγωγιμότητας ερμηνεύεται επαρκώς αν ληφθούν υπόψη οι μοριακές δομές των υλικών (Σχήμα 1).

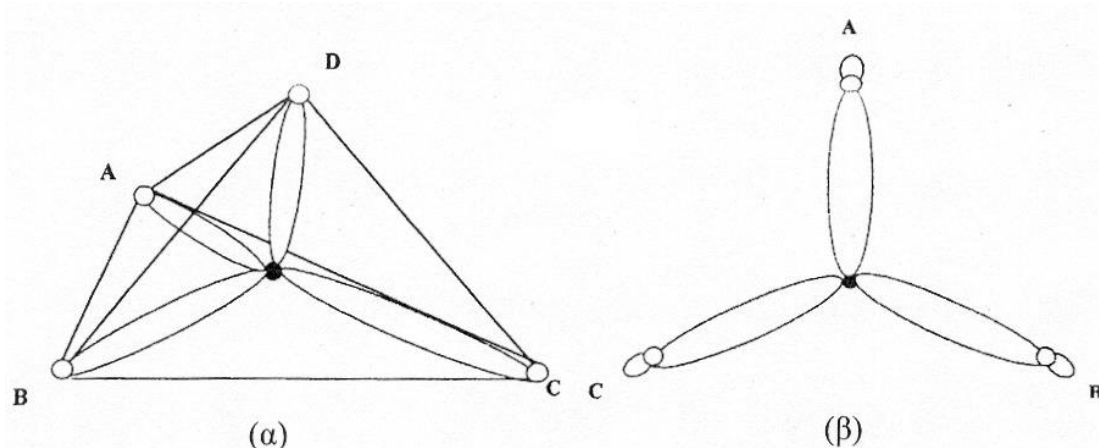


Σχήμα 1 – Αγώγιμα πολυμερή

Αναλυτικότερα, ο τύπος του δεσμού κατά μήκος της αλυσίδας διαφορετικών πολυμερών καθορίζει τον διαφορετικό τρόπο υβριδισμού των ατόμων άνθρακα στους χημικούς δεσμούς (σ-δεσμός ή π-δεσμός ή συνύπαρξη και των δύο στους διπλούς δεσμούς) ⁽⁵⁾, δηλαδή τη διαφορετική διάταξη στο χώρο των ατόμων του άνθρακα και έχει άμεση σχέση με τη δυνατότητα μετατροπής του πολυμερούς σε αγώγιμο ⁽⁶⁾.

1.2 Πολυαιθυλένιο

Στο πολυαιθυλένιο, το οποίο δεν είναι αγώγιμο, λόγω του υβριδισμού sp^3 , κατά τον οποίο προκύπτουν τέσσερα τροχιακά, που κατευθύνονται στις ισάριθμες κορυφές ενός κανονικού τετραέδρου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2, κάθε άτομο άνθρακα σχηματίζει τέσσερις κορεσμένους σ-δεσμούς με δύο πλευρικές ομάδες (δηλαδή με δύο άτομα υδρογόνου) και με δύο άτομα άνθρακα.



Σχήμα 2 – Υβριδισμός sp^3

Σε κάθε τέτοιο χημικό δεσμό συμμετέχουν δύο ηλεκτρόνια και η απόσπαση ενός απ' αυτά απαιτεί σημαντική ενέργεια. Είναι φανερό ότι δεν υπάρχει εκτεταμένο σύστημα π-τροχιακών μη εντοπισμένο κατά μήκος της αλυσίδας. Η σ-ηλεκτρονική δομή του πολυαιθυλενίου οδηγεί σε μια απαγορευμένη ενεργειακή ζώνη (όριο οπτικής απορρόφησης), η οποία βρίσκεται ανάμεσα σε πλήρεις και κενές ηλεκτρονικές καταστάσεις στην αλυσίδα του πολυαιθυλενίου και η οποία έχει εύρος 8.5 eV περίπου, πράγμα που καθιστά αυτό το μονομερές καλό μονωτή. Πολυμερή αυτού του τύπου ονομάζονται κορεσμένα (saturated), λόγω των κορεσμένων χημικών δεσμών που περιέχουν και δεν είναι δυνατόν να γίνουν αγώγιμα. Θα πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι η προσθήκη στη θέση του υδρογόνου του πολυαιθυλενίου άλλων πλευρικών ομάδων, όπως φαινυλομάδες και νιτροομάδες, που διαθέτουν π-τροχιακά, δεν παρέχουν τη δυνατότητα εμφάνισης αγωγιμότητας, καθώς οι εν λόγω π-καταστάσεις είναι σαφώς εντοπισμένες ^(1, 4, 6).

1.3 *Trans*-πολυακετυλένιο

Στην αλυσίδα του *trans*-πολυακετυλενίου περιέχονται π -τροχιακά που είναι μη εντοπισμένα (συζευγμένα) κατά μήκος της αλυσίδας και έχουν τη δυνατότητα με τον κατάλληλο εμβολιασμό (η μέθοδος του εμβολιασμού θα αναλυθεί εκτενέστερα παρακάτω) να εμφανίσουν ηλεκτρική αγωγιμότητα. Ο υβριδισμός του ατόμου άνθρακα είναι τύπου sp^2 . Από αυτόν προκύπτουν τρία τροχιακά, των οποίων οι άξονες κείνται στο ίδιο επίπεδο και σχηματίζουν μεταξύ τους γωνίες 120° , ενώ το τροχιακό p_z του άνθρακα, που δε συμμετέχει στον υβριδισμό, εκτείνεται εκατέρωθεν αυτού του επιπέδου με τον άξονά του κάθετο σε αυτό. Τα τρία υβριδικά τροχιακά σχηματίζουν τρεις κορεσμένους σ -δεσμούς. Τα δύο είναι με άλλα άτομα άνθρακα, το τρίτο με ένα άτομο υδρογόνου, ενώ το τροχιακό p_z σχηματίζει π -δεσμούς με όμοια τροχιακά γειτονικών ατόμων άνθρακα, κάθετα στο επίπεδο των σ -δεσμών. Καθένα από τα p_z τροχιακά έχει ένα ηλεκτρόνιο, ενώ θα ήταν πλήρες αν είχε δύο. Έτσι οι π -δεσμοί δεν είναι κορεσμένοι και τα ηλεκτρόνια των τροχιακών p_z έχουν τη δυνατότητα να μεταβαίνουν από το ένα τροχιακό p_z στο άλλο κατά μήκος της αλυσίδας του πολυμερούς. Επομένως έχουμε συνύπαρξη σ - με π -δεσμό ανάμεσα στα άτομα του άνθρακα, δηλαδή ένα διπλό δεσμό ο οποίος δεν είναι εντοπισμένος ⁽⁵⁾. Αυτός ο μη εντοπισμένος δεσμός είναι που προσδίδει τη μικρή αλλά μεγάλη προς αυτή του πολυαιθυλενίου αγωγιμότητα του *trans*-πολυακετυλενίου, η οποία όμως μπορεί να αυξηθεί με τη βοήθεια της μεθόδου του εμβολιασμού ⁽²⁾.

Τα οργανικά πολυμερή, τα οποία διαθέτουν μη εντοπισμένα π -ηλεκτρόνια, ονομάζονται συζυγή (conjugated) και είναι δυνατόν να μετατραπούν σε αγώγιμα με την προσθήκη προσμίξεων, οι οποίες αφαιρούν ή προσθέτουν ηλεκτρόνια (κάτι το οποίο είναι εύκολο, καθώς τα μη εντοπισμένα π -ηλεκτρόνια αφαιρούνται ή προστίθενται εύκολα) στις π -καταστάσεις ⁽¹⁾. Η προαναφερθείσα μέθοδος της προσθήκης προσμίξεων καλείται εμβολιασμός και αναλύεται παρακάτω.

Συνεχίζοντας την ανάλυση του *trans*-πολυακετυλενίου πρέπει να επισημανθούν τα εξής: Εφόσον το καθένα από τα p_z τροχιακά φέρει ένα αντί δύο p_z ηλεκτρόνια θα περίμενε κανείς ότι τα π -ηλεκτρόνια θα γέμιζαν κατά το μισό μια ενεργειακή ζώνη, οπότε το *trans*-πολυακετυλένιο θα έπρεπε να εμφανίζει μεταλλική ενδογενή αγωγιμότητα χωρίς να απαιτείται η προσθήκη προσμίξεων σε αυτό. Αυτή θα ήταν η κατάσταση αν οι διπλοί δεσμοί ήταν διάχυτοι και τα μήκη των δεσμών του άνθρακα ήταν παντού τα ίδια. Όμως λόγω της σύζευξης ηλεκτρονίου-πλέγματος κάτι τέτοιο δε συμβαίνει ^(1, 4, 6).

Οι συζευγμένες (conjugated) μοριακές αλυσίδες εμφανίζουν μια σχετικά μικρού εύρους απαγορευμένη ζώνη, που κυμαίνεται από 1.5-3 eV ανάλογα με το πολυμερές. Συνεπώς οι μη εντοπισμένες π -καταστάσεις των πολυμερικών αλυσίδων (και όχι η ακορεστότητα των εν λόγω δεσμών) είναι αυτές που προκαλούν τις ασυνήθιστες και εξαιρετικά ενδιαφέρουσες ιδιότητες των αγώγιμων πολυμερών, καθώς η μετακίνηση ηλεκτρικών φορτίων είναι ευκολότερη από τη στιγμή που οι δεσμοί (άρα και τα ηλεκτρόνιά τους) δεν είναι ισχυρά εντοπισμένοι ^(1, 4).

Η κίνηση των φορέων ηλεκτρικού ρεύματος (οπών ή ηλεκτρονίων) υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου προς κενές ενεργειακές στάθμες μπορεί να εξηγηθεί/αναλυθεί με τη βοήθεια διαφόρων μοντέλων αγωγιμότητας.

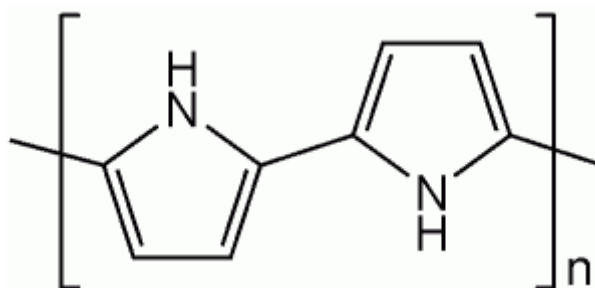
1.4 Πολυπυρρόλη

Πρώτος ο Angeli το 1916 παρέλαβε ένα μαύρο ίζημα από όξινα διαλύματα που περιείχαν πυρρόλη (Py) και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Το προϊόν ήταν αδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες και ονομάστηκε μαύρη πυρρόλη (black pyrrole) ⁽⁷⁾. Αυτή είναι και η πρώτη αναφορά που υπάρχει για παρασκευή (μη-εμβολιασμένης) πολυπυρρόλης. Οι McNeil et al πρώτοι αναφέρθηκαν στις ημιαγώγιμες ιδιότητες της πολυπυρρόλης, το 1963 ⁽⁸⁾. Η πολυπυρρόλη παρασκευάστηκε για πρώτη φορά ηλεκτροχημικά από τους Dall' Olio et al. το 1968 χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα θειϊκού οξέως ⁽⁹⁾.

Το πολυμερές λαμβανόταν ως απόθεση υπό τη μορφή σκόνης και επιτεύχθηκε αγωγιμότητα 8 S/cm. Το 1979 παρήχθησαν λεπτά φιλμ πολυπυρρόλης με καλές ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες. Οι εργασίες αυτές προκάλεσαν τεράστιο ενδιαφέρον όσον αφορά την πολυπυρρόλη. Η πολυπυρρόλη μπορούσε εύκολα να παραχθεί και πολύ γρήγορα έγινε φανερό ότι η ηλεκτροχημική μέθοδος διευκόλυνε την ενσωμάτωση ενός σημαντικού αριθμού αντι-ιόντων (counterions) μέσα στο πολυμερές (οπότε παρασκευαζόταν εμβολιασμένη πολυπυρρόλη) ⁽⁹⁾.

Έκτοτε η πολυπυρρόλη είναι ένα από τα πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενα πολυμερή όχι μόνο στη βιομηχανία τυπωμένων κυκλωμάτων, αλλά και σε άλλους τομείς.

Η πολυπυρρόλη (βλ. Σχήμα 3) είναι ένα πολυμερές του οποίου η κύρια αλυσίδα αποτελείται από μονομερή της πυρρόλης. Η πυρρόλη είναι ένα οργανικό μόριο και ανήκει στην κατηγορία των ετεροκυκλικών ενώσεων με πενταμελή δακτύλιο που αποτελείται από τέσσερα άτομα άνθρακα και ένα άτομο αζώτου ⁽¹⁰⁾.



Σχήμα 3 – Πολυπυρρόλη

Η πολυπυρρόλη είναι ένα από τα πιο σταθερά αγώγιμα πολυμερή με εύκολη σχετικά σύνθεση. Έχει γίνει αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας, επειδή οι αγώγιμοι υμένες της παρουσιάζουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες και μεγάλη σταθερότητα στον αέρα σε σχέση με τα υπόλοιπα πολυμερή, καθώς και επειδή είναι εύκολη η ανάπτυξη της πολυπυρρόλης σε μορφή υμένα (φιλμ/film). Οι υμένες αυτοί παρασκευάζονται με οξειδωτικό πολυμερισμό του μονομερούς της πυρρόλης ^(11, 12).

Πάλι, εξαιτίας των μη-εντοπισμένων π-ηλεκτρονίων, το πολυμερές καθίσταται αγώγιμο με εμβολιασμό.

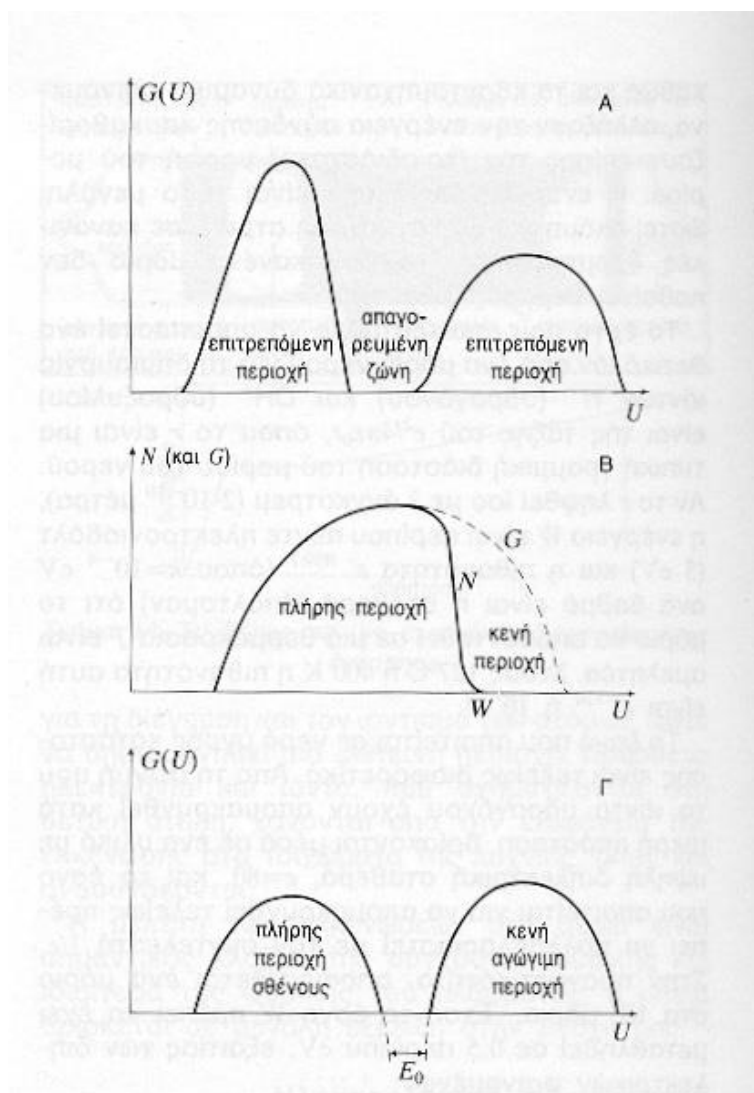
1.4.1 Εμβολιασμός της πολυπυρρόλης

Η μέθοδος του εμβολιασμού (doping) συνίσταται στην προσθήκη προσμίξεων σε ένα υλικό με τελικό στόχο την αύξηση της αγωγιμότητάς του.

Σε ένα συνηθισμένο ημιαγωγό η προσθήκη ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας ή η απόσπαση ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους δεν συνοδεύεται από παραμόρφωση του πλέγματος του υλικού. Απλώς αυξάνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων ή των οπών αντίστοιχα, που είναι διαθέσιμες για το φαινόμενο της αγωγιμότητας με αποτέλεσμα την ενίσχυση της τελευταίας.

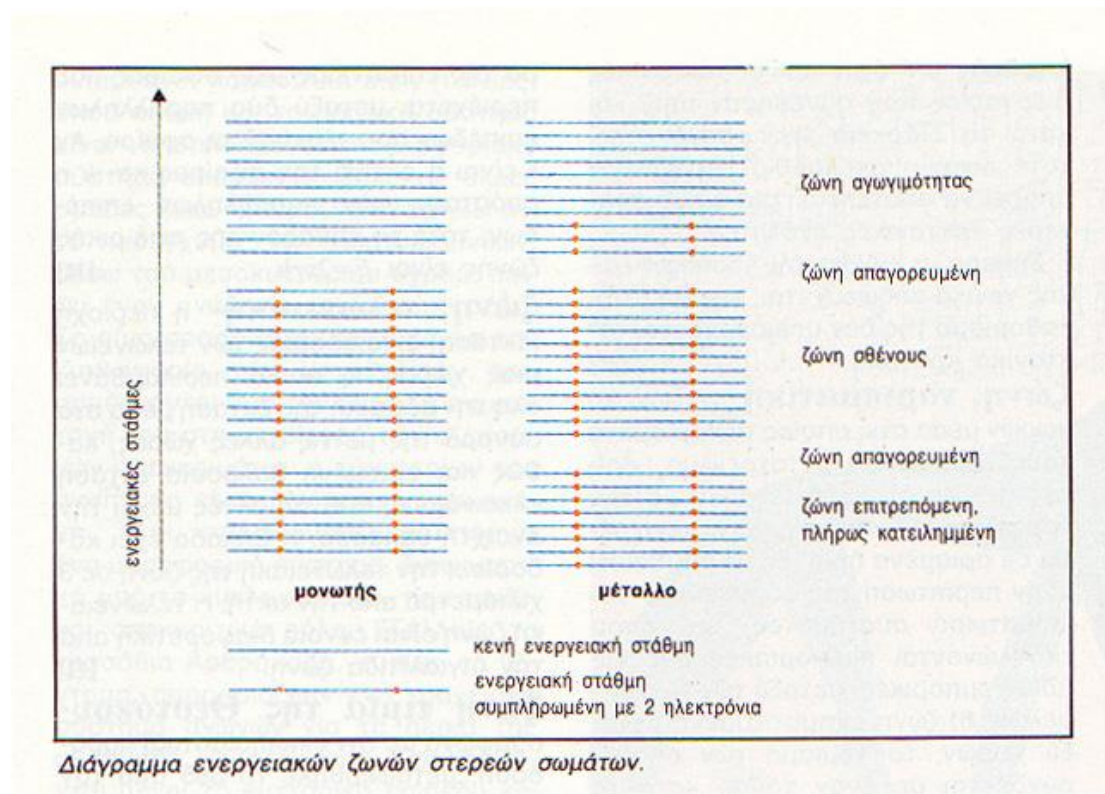
Αντίθετα με τους ημιαγωγούς, η απόσπαση ή η προσθήκη ενός ηλεκτρονίου στις π-καταστάσεις ενός συζυγούς πολυμερούς, αντί απλώς να δημιουργήσει έναν ελεύθερο φορέα ηλεκτρικού ρεύματος (ηλεκτρόνιο ή οπή) μέσα στην αδιατάραχτη αλυσίδα, είναι ενεργειακά πιο συμφέρον, αφού δημιουργήσει το νέο φορέα, στη συνέχεια να περιορίσει τη δυνατότητα κίνησής του, δημιουργώντας γύρω του μια παραμορφωμένη περιοχή με αποτέλεσμα η δημιουργία του ελεύθερου φορέα να συνοδεύεται και από παραμόρφωση του υλικού. Η περιοχή αυτή εκτείνεται σε μήκος μερικών μονάδων της αλυσίδας ⁽¹⁾. Ο νέος φορέας είναι ευκίνητος και βοηθάει τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος από το πολυμερές.

Οι προσμίξεις (οι οποίες δε συμμετέχουν στη δομή της αλυσίδας, αλλά απλά παρεμβάλλονται ανάμεσα στις αλυσίδες του πολυμερούς) αποσπών ή προσφέρουν ηλεκτρόνια στις αλυσίδες του πολυμερούς. Η δημιουργία οπών γίνεται συνήθως με προσμίξεις, που δρουν ως οξειδωτικά μέσα (οπότε αυτές οι προσμίξεις αναφέρονται ως προσμίξεις p-τύπου), ενώ η προσθήκη ηλεκτρονίου γίνεται συνήθως με προσμίξεις, που δρουν ως αναγωγικά μέσα (οπότε στην περίπτωση αυτή οι προσμίξεις αναφέρονται ως προσμίξεις n-τύπου) ⁽¹¹⁾.



Σχήμα 4 – Ζώνες αγωγιμότητας

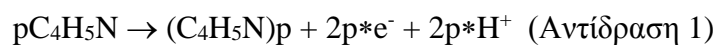
Η παραμόρφωση εξαιτίας των προσμίξεων συνίσταται στη μεταβολή των χημικών δεσμών και έχει ως συνέπεια την εμφάνιση συγκεκριμένων νέων επιτρεπτών ενεργειακών σταθμών μέσα στο ενεργειακό χάσμα (βλ. Σχήμα 4). Αυτές οι στάθμες εντοπίζονται στην περιοχή της διαταραχής, απέχουν σχεδόν εξίσου από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας και από την κορυφή της ζώνης σθένους, ενώ προέρχονται από την απόσπαση ενεργειακών σταθμών από τις αντίστοιχες γειτονικές ζώνες ^(1, 6). Με τις νέες στάθμες γίνεται προφανώς περισσότερο εύκολη η μεταφορά ρεύματος διαμέσου του πολυμερούς (αφού είναι πλέον πιο εύκολη η μετακίνηση των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος εξαιτίας της εμφάνισης νέων επιτρεπτών ενεργειακών σταθμών κοντά στη ζώνη σθένους) (βλ. Σχήμα 5).



Σχήμα 5 – Ενεργειακές ζώνες στερεών σωμάτων

1.4.2 Παρασκευή της πολυπυρρόλης

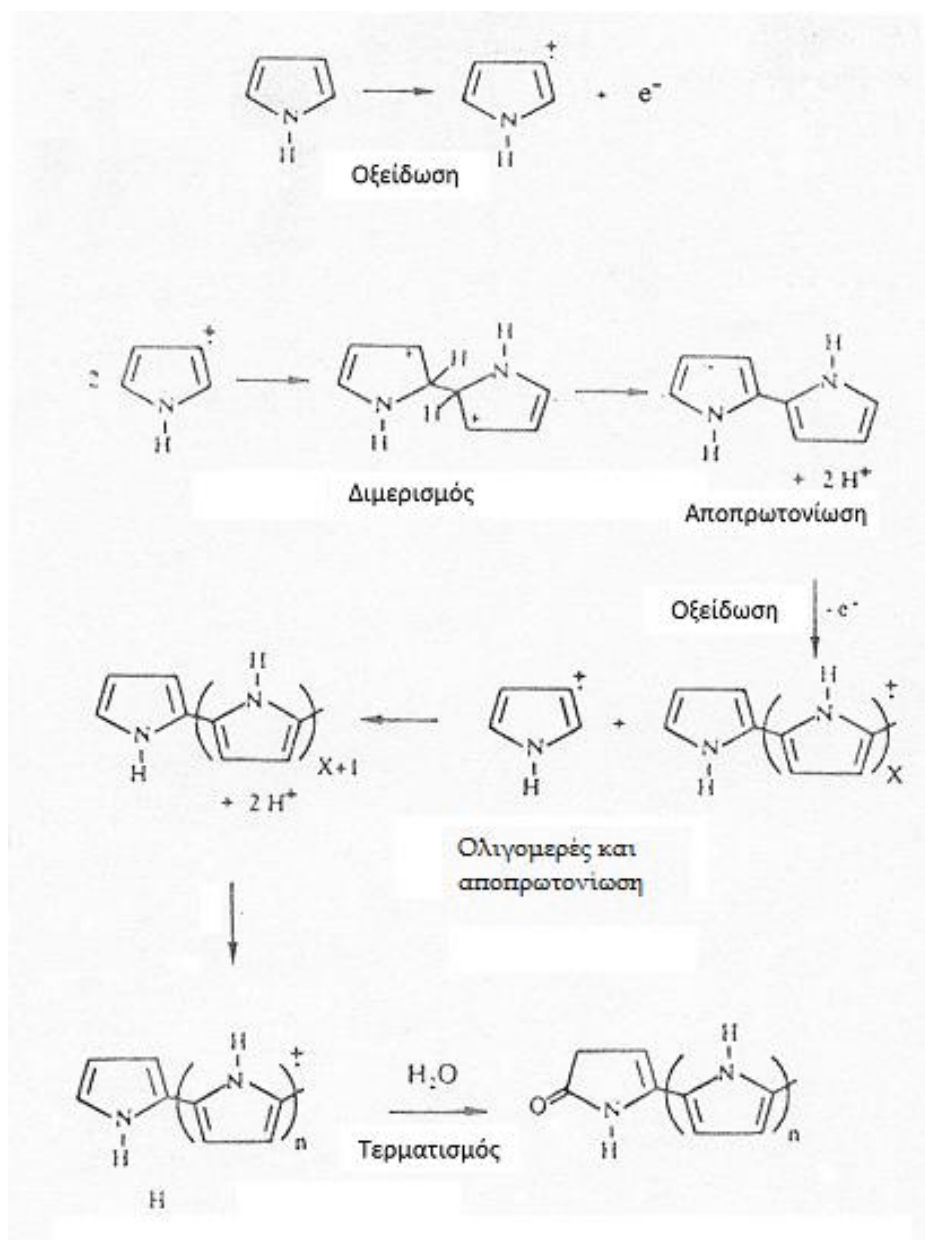
Η πολυπυρρόλη (Polypyrrole – PPy) παράγεται με αλυσωτό πολυμερισμό, ο οποίος μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο χημικά (οξειδοαναγωγικά), όπως στα πειράματά της παρούσας έρευνας, όσο και ηλεκτροχημικά. Η εξίσωση που περιγράφει τον πολυμερισμό της πυρρόλης είναι η ακόλουθη :



Πολυμερισμός πυρρόλης

όπου 'p' είναι ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων πυρρόλης που αντιδρούν για να δώσουν την πολυπυρρόλη ⁽¹¹⁾.

Ο μηχανισμός της αντίδρασης περιγράφεται στο παρακάτω Σχήμα 6.



Σχήμα 6 – Μηχανισμός πολυμερισμού πυρρόλης

Σε κάθε στάδιο προσθήκης ενός νέου δακτυλίου πυρρόλης στην αλυσίδα του πολυμερούς, απελευθερώνονται δύο πρωτόνια, τα οποία προκύπτουν από τα α, α'-υδρογόνα της πυρρόλης, καθώς και δύο ηλεκτρόνια ^(2,9).

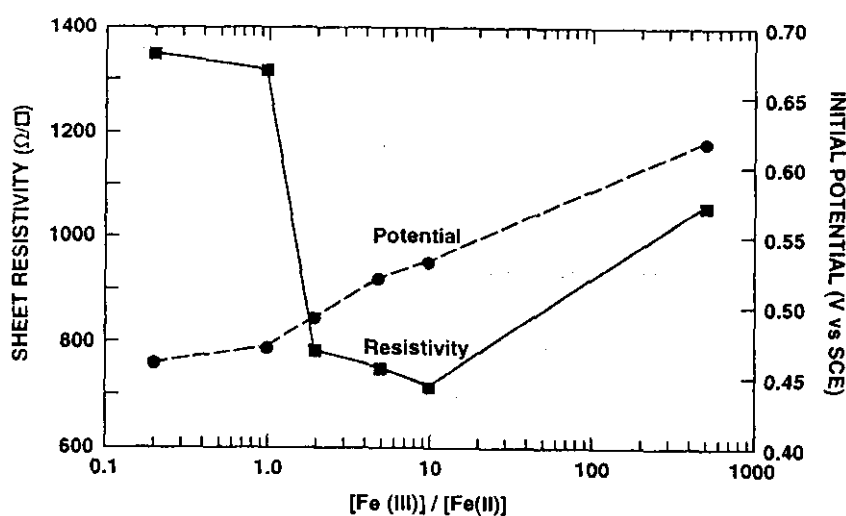
Στη χημική παρασκευή σε διάλυμα πυρρόλης προστίθεται διάλυμα οξειδωτικού υπό ανάδευση. Τα πιο συνηθισμένα άλατα είναι του τριχλωριούχου σιδήρου (FeCl_3) και τα υπερθειικά $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$. Η πολυπυρρόλη απομακρύνεται υπό διήθηση με τη μορφή μαύρου ιζήματος ⁽¹⁰⁾.

Στην περίπτωση της χρήσης πολυπυρρόλης σε επιφάνειες μονωτών ή σε τυπωμένα κυκλώματα (PCBs), το υπό επεξεργασία υπόστρωμα (επιφάνεια μονωτή ή PCB με οπές) τοποθετείται μέσα στο διάλυμα του πολυμερισμού και η πυρρόλη πολυμερίζεται *in situ* σε πολυπυρρόλη.

Ένας σημαντικός παράγοντας, που επηρεάζει την ειδική αντίσταση των film πολυπυρρόλης σε PCB, είναι το δυναμικό οξείδωσης του διαλύματος. Παρά το ότι ο FeCl_3 (συνηθισμένο οξειδωτικό στην περίπτωση της πολυπυρρόλης, μαζί με το $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ που χρησιμοποιούμε εμείς) είναι ένα μέτριο οξειδωτικό που δε θα οξειδώσει υπερβολικά την πολυπυρρόλη, το δυναμικό του μπορεί περαιτέρω να μετριασθεί σε μια άριστη τιμή, ώστε να πάρουμε τις πιο αγώγιμες επικαλύψεις πολυπυρρόλης με το να αρχίσουμε την αντίδραση παρουσία μερικών ιόντων Fe^{2+} (FeCl_2).

Έρευνες έδειξαν, ότι για ίσους χρόνους πολυμερισμού οι πιο αγώγιμες επικαλύψεις πολυπυρρόλης πάρθηκαν, όταν ο λόγος $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ήταν 10/1, με ένα αρχικό δυναμικό στο διάλυμα ίσο με 0.53 V (βλ. Σχήμα 7).

Αυτό το δυναμικό είναι 100 mV μικρότερο από ότι το αρχικό δυναμικό σε ένα παρόμοιο διάλυμα, που δεν περιέχει FeCl_2 ⁽¹³⁾.



Σχήμα 7

Αντίσταση φύλλου PPy ως προς δυναμικό οξείδωσης διαλύματος (ως προς SCE)

Κατά παρόμοιο τρόπο, στη μέθοδο που αναπτύχθηκε από το εργαστήριο μας και η οποία ακολουθείται στο Πειραματικό Μέρος, μαζί με το οξειδωτικό $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ προστίθεται καιθειικό οξύ (ήτοι μαζί με τα υπερθειικά ιόντα προστίθενται καιθειικά, μια πιο ανηγμένη μορφή των πρώτων) για να ρυθμιστεί το δυναμικό οξείδωσης του οξειδωτικού προς μια άριστη τιμή η οποία δίνει καλύτερη απόθεση πολυπυρρόλης.

Ηλεκτροχημική παρασκευή

Κατά την ηλεκτροχημική παρασκευή, το διάλυμα βρίσκεται σε ηλεκτρολυτικό κελί και ο υμένας πολυπυρρόλης σχηματίζεται στην άνοδο ⁽¹⁴⁾.

Αναλυτικότερα, η πυρρόλη και ένα ηλεκτρολυτικό άλας διαλύονται σε κατάλληλο διαλύτη και το διάλυμα υποβάλλεται σε ανοδική οξείδωση. Ένα από τα πλεονεκτήματα της ηλεκτροχημικής μεθόδου είναι το ότι ο ρυθμός ανάπτυξης και το πάχος του φιλμ ελέγχονται εύκολα. Ο ρυθμός ανάπτυξης είναι ανάλογος της πυκνότητας ρεύματος και το πάχος εξαρτάται από το ολικό φορτίο (χρόνος πολυμερισμού x ένταση ρεύματος). Ένα μειονέκτημα είναι ότι οι ιδιότητες της

πολυπυρρόλης επηρεάζονται από μεγάλο αριθμό μεταβλητών (π.χ. σύνθεση του διαλύματος, συγκέντρωση του μονομερούς, επιβαλλόμενη τάση, πυκνότητα ρεύματος, θερμοκρασία της παρασκευής και φύση του υλικού του ηλεκτροδίου). Έχει μεγάλη σημασία να παραχθεί φιλμ με αναπαραγωγίσιμες ιδιότητες, οι οποίες να μπορούν να συγκριθούν διεργαστηριακά ^(1, 15).

Εισαγωγή των ιόντων εμβολιασμού και πως αυτά επηρεάζουν τη δομή και τις ιδιότητες της PPy

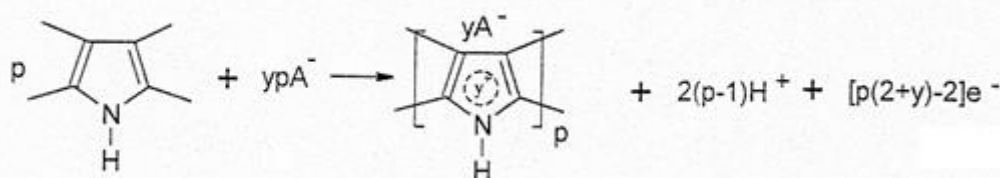
Το δυναμικό οξειδωσης της πολυπυρρόλης είναι χαμηλότερο από αυτό του μονομερούς και επομένως το πολυμερές ταυτόχρονα οξειδώνεται κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Επομένως τα ιόντα εμβολιασμού (τα οποία προέρχονται από τον ηλεκτρολύτη, αν έχουμε ηλεκτροχημική παρασκευή ή από την ουσία που προσθέτουμε στο διάλυμα πολυμερισμού, αν έχουμε χημική παρασκευή) είναι ενσωματωμένα μέσα στο αναπτυσσόμενο πολυμερές για να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα ⁽¹⁾.

Οι παραγόμενοι υμένες λοιπόν αποτελούνται ουσιαστικά από «κατιόντα» του πολυμερούς και ανιόντα (τα οποία καλούνται και counter-ions) του μέσου εμβολιασμού, όπως για παράδειγμα ClO_4^- , σουλφονικό οξύ της παρατολουόλης (PTS ή αναλυτικότερα p-toluene sulfonate acid), SO_4^- , TiF_6^{-2} , ZrF_6^{-2} , και άλλα με αναλογία μονάδων πυρρόλης/ανιόντων περίπου 3/1 (δηλαδή η τυπική συγκέντρωση των mole των αντιϊόντων στην πολυπυρρόλη είναι περίπου 20% με 40%) ⁽¹⁰⁾. Έτσι είναι λογικό να αναμένεται ότι οι φυσικές ιδιότητες του υλικού μπορούν να επηρεαστούν από τη φύση των ενσωματωμένων αντιϊόντων ⁽¹⁵⁾.

Ο αριθμός των δακτυλίων της πυρρόλης, που θεωρείται ότι υπάρχουν σε μια θετικά φορτισμένη κατάσταση (+1) (δηλαδή η έκταση της οξειδωσης) συνήθως εξάγεται από το βαθμό ενσωμάτωσης του αντι-ϊόντος στο πολυμερές ⁽¹⁵⁾.

Τα ιόντα εμβολιασμού είναι απαραίτητα, ώστε το πολυμερές να είναι αγώγιμο, καθώς προσθέτουν μία επιπλέον ζώνη αγωγιμότητας.

Στην αντίδραση πολυμερισμού, που αναφέρθηκε παραπάνω, παραβλέπεται η παράλληλη προσθήκη ανιόντων A^- , τα οποία βρίσκονται μέσα στο διάλυμα πολυμερισμού, ως μέσα εμβολιασμού και εισέρχονται στη δομή του πολυμερούς μόνο όταν υπάρχει η δημιουργία εκτεταμένων αλυσίδων, δηλαδή όταν το 'p' τείνει στο άπειρο. Έτσι, όταν εμβολιάζουμε την PPy, η Αντίδραση 1 μπορεί να γραφτεί πληρέστερα ως εξής ⁽¹⁶⁾:



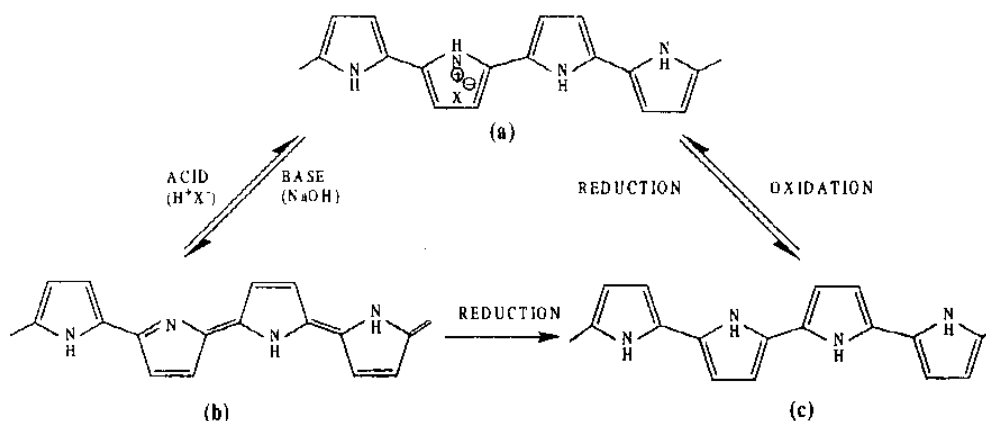
Αντίδραση 2 – Προσθήκη ιόντων εμβολιασμού στην πολυπυρρόλη

όπου y είναι ο βαθμός προσθήκης ανιόντων και p ο βαθμός πολυμερισμού.

Οι προσμίξεις αυτές (δηλαδή τα ανιόντα) δε συμμετέχουν στη δομή της αλυσίδας, αλλά απλά παρεμβάλλονται ανάμεσα στις αλυσίδες του πολυμερούς και αποσπών ή προσφέρουν ηλεκτρόνια σε αυτές, δρώντας αντίστοιχα ως οξειδωτικά ή αναγωγικά μέσα. Η οξείδωση αντιστοιχεί σε προσθήκη πρόσμιξης p-τύπου και η αναγωγή σε προσθήκη πρόσμιξης n-τύπου. Η συμπεριφορά της PPy κατά την διαδικασία αυτή καθορίζει και τη διαφορά της πολυπυρρόλης σε σχέση με τους ημιαγωγούς, όπου η προσθήκη πρόσμιξης προκαλεί απλή προσθήκη ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα (αντίθετα με τους ημιαγωγούς, στην πολυπυρρόλη η προσθήκη ανιόντων προκαλεί επιπλέον και παραμόρφωση της αλυσίδας του πολυμερούς) ⁽¹¹⁾ και δημιουργία μιας ευρύτερης δομής.

Καταστάσεις οξείδωσης της πολυπυρρόλης

Η εμβολιασμένη πολυπυρρόλη μπορεί να υπάρχει σε πολλά στάδια οξείδωσης. Παλαιότερες μελέτες για την PPy έχουν δείξει ότι επεξεργασία με μια βάση NaOH παρέχει ένα κατά 25% εμβολιασμένο (ντοπαρισμένο - doped) άλας πολυπυρρόλης, όπως π.χ. το άλας PPy-τολουενοσουλφονικό οξύ (PPy-toluenesulfonic acid / PPy-TSA), μπορεί να υποστεί αποπρωτονίωση (deprotonation)/ απεμβολιασμό (undoping) προς δημιουργία μιας κατά 25% αποπρωτονιωμένης βάσης PPy (DP-PPy), όπως απεικονίζεται από τη μεταβολή (a)→(b) στο Σχήμα 8. Το πολυμερές μπορεί να επανεμβολιαστεί (redoped) με επεξεργασία με ένα οξύ (π.χ. HX, όπου X το ιόν εμβολιασμού).



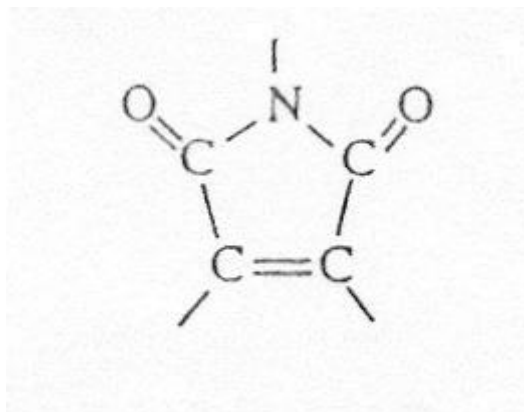
Σχήμα 8

Εναλλαγή μεταξύ των διάφορων ενδογενών οξειδοαναγωγικών σταδίων της PPy:
 (α) Το άλας PPy-SA (PPy-Sulfonic Acid) (το X^ο δείχνει το ανιόν toluene-sulfonate),
 (β) DP-PPy και
 (γ) PPy^ο

Το πλήρως ανηγμένο (reduced) film PPy (PPy^ο) μπορεί να ληφθεί από την επεξεργασία του αποπρωτονιωμένου film με υδραζίνη (hydrazine), όπως φαίνεται από τη μεταβολή (b)→(c) στο Σχήμα 8, το οποίο απεικονίζει συνοπτικά απλές και αποτελεσματικές μεθόδους για αλλαγές στις ενδογενείς καταστάσεις οξείδωσης και στο επίπεδο πρωτονίωσης της PPy ⁽¹⁷⁾.

Υπεροξειδωση

Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης της πολυπυρρόλης με τη βοήθεια της υγρής και αέριας χρωματογραφίας έχουν ανιχνευτεί κάτω από διάφορες πειραματικές συνθήκες διαλυτά παραπροϊόντα. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη σύνθεση αυτή το βασικό παραπροϊόν, που προκύπτει, αναγνωρίζεται ως ιμίδιο του μηλεϊνικού οξέος (maleimide formation) και η μορφή του φαίνεται στο Σχήμα 9.



Σχήμα 9 – Ιμίδιο του μηλεϊνικού οξέος

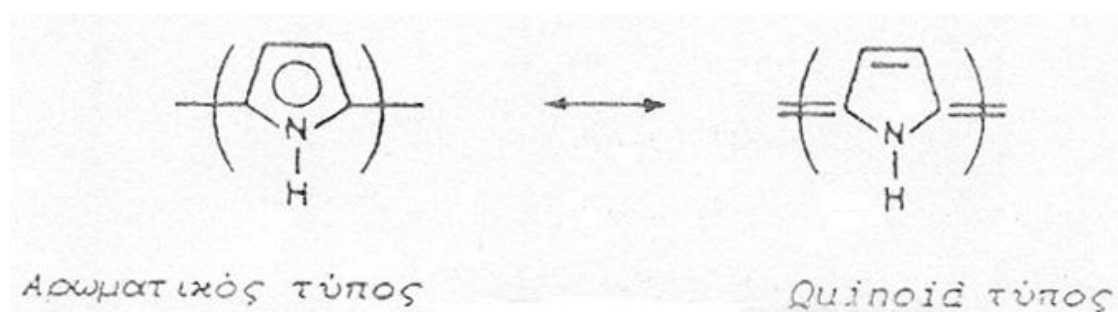
Ο σχηματισμός του ιμιδίου του μηλεϊνικού οξέος κατά τη διάρκεια της σύνθεσης της πολυπυρρόλης συνεπάγεται την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του πολυμερούς, που είναι γνωστή ως «υπεροξειδωση» (overoxidation). Η υπεροξειδωση θεωρείται (για ουδέτερα ή όξινα υδατικά διαλύματα της PPy) ως πυρηνόφιλη προσβολή της κατιοντικής πλευράς του πολυμερούς από το νερό, που οδηγεί σε σχηματισμό υδροξυλίων, τα οποία στη συνέχεια έχουν τη δυνατότητα να οξειδωθούν σε ομάδες καρβονυλίου. Αυτή η προσθήκη καρβονυλίου στο πολυμερές οδηγεί σε θραύσεις της αλυσίδας και σε σχηματισμό δυσδιάλυτων προϊόντων, όπως για παράδειγμα είναι το ιμίδιο του μηλεϊνικού οξέος ⁽¹⁾.

Το ιμίδιο του μηλεϊνικού οξέος είναι δυνατόν να σχηματισθεί σε υψηλές συγκεντρώσεις και μερικές φορές μάλιστα να ξεπερνάει το 10% του αρχικού ποσού της πυρρόλης. Κατ' αυτή τη διαδικασία το παραγόμενο προϊόν επιτυγχάνεται στην αρχή της αντίδρασης σύνθεσης. Ο μηχανισμός υπεροξειδωσης αποτελείται, αρχικά από μια περαιτέρω οξείδωση της θετικής ρίζας του κατιόντος (την οποία λαμβάνουμε κατά το πρώτο στάδιο του μηχανισμού παρασκευής της PPy, όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως) σε δικατιόντα (dications) και κατά δεύτερον από την πυρηνόφιλη προσβολή αυτών των δικατιόντων από το νερό.

Γενικότερα ο πολυμερισμός της πυρρόλης, ο οποίος συνήθως οδηγεί σε μάλλον υψηλά ποσοστά σύνθεσης, είναι γνωστό ότι οδηγεί στην παραγωγή οξειδωμένων πολυπυρρολών και έχει ως πιθανό αποτέλεσμα την τελική παραγωγή υπεροξειδωμένων προϊόντων ^(1, 18).

1.4.3 Μοριακές δομές πολυπυρρόλης

Εξετάζοντας την αλυσίδα των ατόμων του άνθρακα της πυρρόλης παρατηρούμε ότι μπορεί να προκύψει μια μορφή μεσομέρειας, που ονομάζεται κινουειδής (quinoid) μορφή ^(1,6). Δηλαδή το μόριο της πολυπυρρόλης μπορεί να υφίσταται σε ένα συντονισμό δομών (Σχήμα 10) και είναι σταθερότερο από κάθε μια από αυτές ^(5, 19).

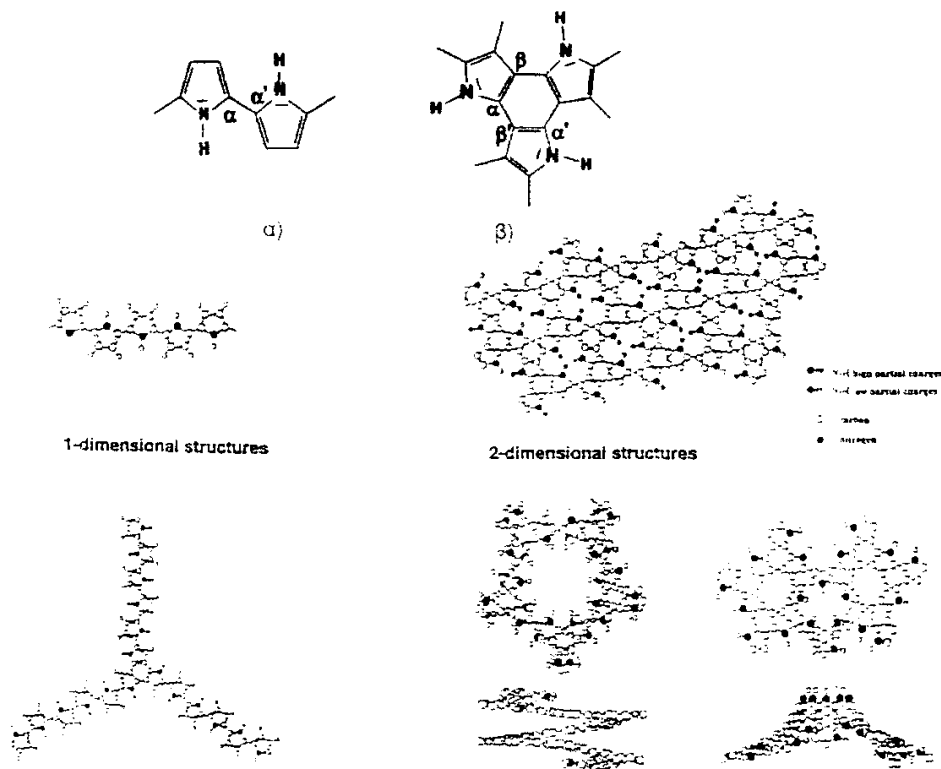


Σχήμα 10 – Κινουειδής μεσομέρεια πολυπυρρόλης

Η εμφάνιση δακτυλίων κινουειδούς μορφής αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη ενέργεια της αλυσίδας. Το γεγονός αυτό εξηγεί γιατί οι παραμορφωμένες περιοχές της αλυσίδας, που δημιουργούνται γύρω από τα ηλεκτρικά φορτία που εισάγονται με τις προσμίξεις, περιλαμβάνουν δακτυλίους με κινουειδή μορφή ^(1, 6). Με άλλα λόγια, αν στο δακτύλιο υπάρχει πρόσμιξη ιόντος, τότε δημιουργείται τοπικά η κινουειδής (quinoid) μορφή, κυρίως εκεί που έχουμε παραμόρφωση. Όμως, αν και σε μια ορισμένη χρονική στιγμή κάθε μεσομερής μορφή κυριαρχεί σε ξεχωριστό τμήμα του μορίου, υπάρχει μια συνεχής αλλαγή αυτών των περιοχών με αποτέλεσμα να έχουμε τον συντονισμό που παρουσιάζει το Σχήμα 10. Έτσι το όλο μόριο θα παριστάνεται από τις δύο μονομερείς μορφές, που αναφέρονται παραπάνω.

Σε πρόσφατες έρευνες και όπως προαναφέρθηκε, έχει διατυπωθεί η άποψη ότι εμφανίζει δύο δομές (Σχήμα 11) ⁽¹¹⁾:

- Η αλυσωτή, χαρακτηριζόμενη και ως μονοδιάστατη (δεσμοί στις θέσεις α, α') και
- Η χαρακτηριζόμενη ως δισδιάστατη (δεσμοί στις θέσεις α, β).



Σχήμα 11 – Μονοδιάστατη και δισδιάστατη δομή της πολυπυρρόλης ⁽¹¹⁾

Στη βιβλιογραφία επικρατεί η σύνθεση της πολυπυρρόλης με ηλεκτροχημικό πολυμερισμό. Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν πολλές αναφορές για παρασκευή με χημική οξείδωση (ο πολυμερισμός που αναφέρθηκε παραπάνω), καθώς και για συνδυασμένη ηλεκτροχημική-χημική οξείδωση μονομερών πυρρόλης παρουσία ελευθέρων ριζών νιτροσουλίου ⁽²⁰⁾. Σύμφωνα με τη έρευνες η μορφολογία της πολυπυρρόλης γίνεται τρισδιάστατη (αναφέρεται σαν “columnar”) όταν το δυναμικό κατά την ηλεκτροχημική παρασκευή είναι μεγαλύτερο των 0.8 V ($V > 0.8V$) ⁽²¹⁾. Η βιβλιογραφία επίσης αναφέρει ότι η δομή της πολυπυρρόλης μετατρέπεται σε ελικοειδή όταν έχουμε ένα ιόν εμβολιασμού ⁽²²⁾.

Άλλες λεπτομέρειες της σύνθεσης της πολυπυρρόλης έχουν κατά καιρούς μελετηθεί με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων της. Ορισμένα ειδικά θέματα της χημείας της πολυπυρρόλης μεταξύ άλλων περιλαμβάνουν:

- Την επίδραση συγκέντρωσης οξέος στη σύνθεση της πολυπυρρόλης έχει έντονα μελετηθεί. Η ομάδα του Van den Schoor έχει οδηγηθεί σε μερικά συμπεράσματα σχετικά με τις εξισώσεις που διέπουν την αγωγιμότητα της τελικά παρασκευασμένης πολυπυρρόλης, σε σχέση με τη συγκέντρωση του οξειδωτικού $FeCl_3$ που χρησιμοποιείται ^(23, 24).
- Το πως οι αποπρωτονιωμένες/ ανηγμένες (reduced) μορφές της πολυπυρρόλης σε συνδυασμό με έντονα καθοδικά ρεύματα οδηγούν σε μεγάλη αγωγιμότητα λόγω της παγίδευσης ιόντων εμβολιασμού κατά τη διαμόρφωση της δομής του στρώματος του στρώματος του χαλκού ⁽²⁵⁾.
- Σε παλαιότερες έρευνες μελέτησα την επίδραση διαφόρων ιόντων εμβολιασμού στην αγωγιμότητα της πολυπυρρόλης και στη χημική της σταθερότητα κατά τη θερμική γήρανση ⁽⁹⁾.

2. Τυπωμένα Κυκλώματα

Τυπωμένα Κυκλώματα – Γενικά

Τα Τυπωμένα Κυκλώματα (Printed Circuit Boards-PCBs) αποτελούν ηλεκτρονικό υλικό υψηλής τεχνολογίας, που χρησιμοποιείται ως υλικό (hardware) σε διάφορες συσκευές και κυρίως σε συστήματα ηλεκτρονικών υπολογιστών. Είναι άκαμπτες πλακέτες (boards) διαφόρων μεγεθών, κατασκευασμένες από αλληπάλλληλα στρώματα πολυμερών σύνθετων υλικών, στις εξωτερικές επιφάνειες των οποίων, αλλά και σε εσωτερικές τους στοιβάδες, τυπώνονται διαφόρων ειδών ηλεκτρονικά κυκλώματα. Οι αγωγοί τους είναι, ως επί το πλείστον, χάλκινοι και οι στρώσεις των κυκλωμάτων συνδέονται μεταξύ τους μέσω ειδικών οπών, (vias) των boards, το μέγεθος και η διάταξη των οποίων διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο του κυκλώματος, που θα αποτυπωθεί στην πλακέτα ⁽²⁶⁾.

Τα είδη τυπωμένων κυκλωμάτων (PCBs) ταξινομούνται με διάφορους τρόπους. **Βάσει του αριθμού των στρώσεων** κυκλωμάτων, που έχει κάθε board, έχουν διαμορφωθεί τρεις βασικές κατηγορίες PCBs ^(27, 28):

- Μονοστρωματικά τυπωμένα κυκλώματα (single-sided PCBs).
- Διστρωματικά τυπωμένα κυκλώματα (double-sided PCBs).
- Πολυστρωματικά τυπωμένα κυκλώματα (multilayer PCBs).

Τα μονοστρωματικά PCBs (single-sided) έχουν μόνο μια τυπωμένη διάταξη κυκλώματος σε μια στρώση και η διαδικασία κατασκευής τους είναι απλή, υποσύνολο αυτής που ακολουθείται στα multilayer PCB.

Τα διστρωματικά PCBs (double-sided boards), αποτελούνται από δύο αλληλοσυνδεδεμένα στρώματα χαλκού πάνω στα οποία έχουν τυπωθεί τα κυκλώματα. Μεταξύ των στρωμάτων παρεμβάλλεται μονωτική στοιβάδα επόξει-ρητίνης ενισχυμένης συνήθως με ίνες γυαλιού (υπόστρωμα) και η επικοινωνία των κυκλωμάτων επιτυγχάνεται με τη διάνοιξη κατάλληλων εγκάρσιων οπών. Η διαδικασία κατασκευής διστρωματικών PCBs είναι ένα υποσύνολο της διαδικασίας που ακολουθείται για τα πολυστρωματικά ⁽²⁷⁾.

Τα πολυστρωματικά PCBs περιέχουν περισσότερες από δύο στρώσεις κυκλωμάτων (υπάρχει δηλαδή τουλάχιστον ένα στρώμα κυκλώματος μεταξύ των δύο εξωτερικών στρώσεων). Τα πολυστρωματικά (multilayer) PCBs είναι συνήθως 4-10 στρωμάτων ⁽²⁷⁾.

Όλα τα πολυστρωματικά PCBs χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία επιχάλκωσης οπών (through hole plating) για να καταστεί δυνατή η ηλεκτρική επικοινωνία μεταξύ των διαφόρων στρωμάτων και μια ολόκληρη βιομηχανία έχει εξελιχθεί με βάση αυτή την ανάγκη. Εγγενώς αγώγιμα πολυμερή, όπως η πολυανιλίνη και η πολυπυρρόλη, έχουν χρησιμοποιηθεί από τη βιομηχανία PCB προς αυτή την κατεύθυνση για πολλά χρόνια. Η εφαρμογή του αγώγιμου πολυμερούς στους τοίχους των οπών του PCB, που επιτρέπει την επιμετάλλωση τους σε μεταγενέστερο στάδιο ⁽²⁹⁾, είναι ο κύριος στόχος της παρούσας έρευνας ⁽²⁶⁾.

Επίσης τα PCBs ταξινομούνται **σύμφωνα με τον τύπο του υποστρώματος** που χρησιμοποιείται, δηλαδή του μονωτικού σύνθετου υλικού, που παρεμβάλλεται μεταξύ

των στοιβάδων, που τυπώνονται τα κυκλώματα. Έτσι διαμορφώνονται πάλι τρεις βασικές κατηγορίες ⁽²⁷⁾:

- Τα άκαμπτα PCBs.
- Τα εύκαμπτα PCBs.
- Τα άκαμπτα-εύκαμπτα PCBs.

Τα άκαμπτα PCBs κατασκευάζονται με υλικά από επόξει-ρητίνη ενισχυμένη συνήθως με ίνες γυαλιού, τα οποία δημιουργούν μια άκαμπτη πλακέτα (board) πάχους λιγότερο από 0.1 in.

Τα εύκαμπτα PCBs κατασκευάζονται με βάση υποστρώματα πολυεστέρα, που παραμένουν ελαστικά και εύκαμπτα μέχρι τη διαμόρφωση του τελικού πάχους.

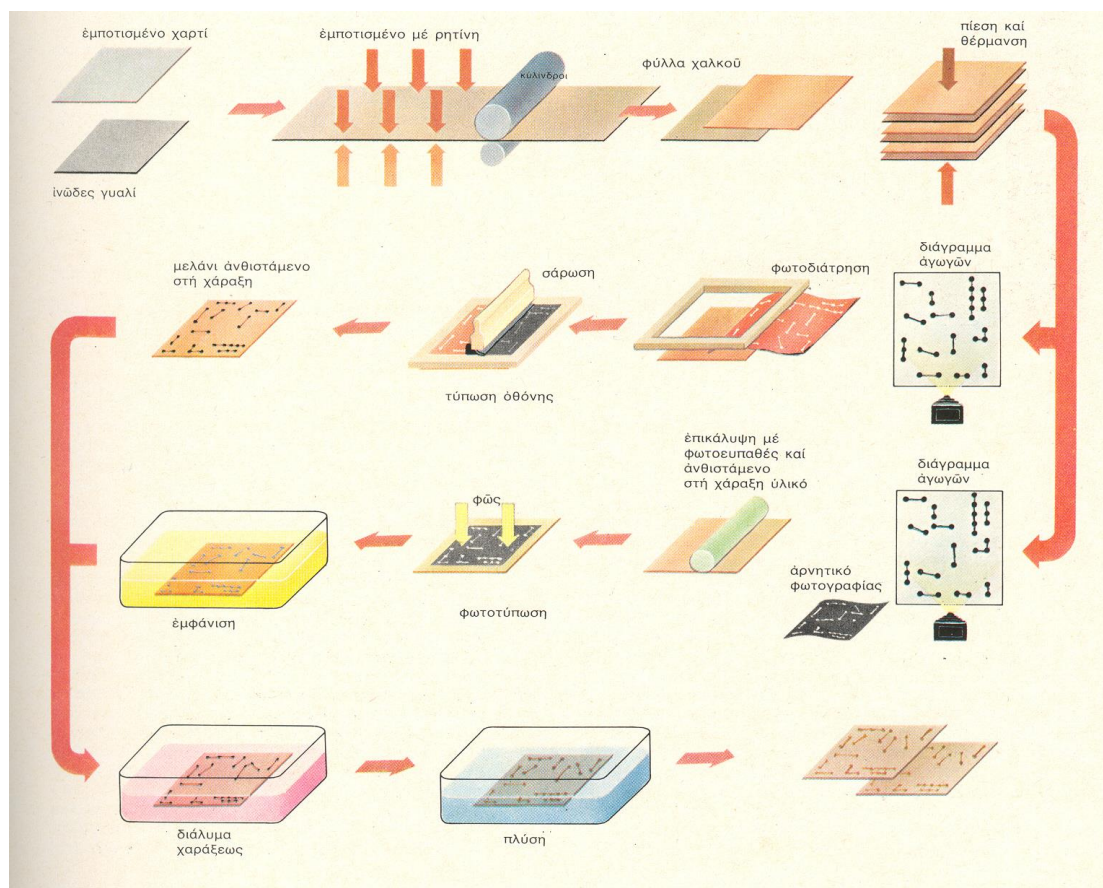
Τα άκαμπτα-εύκαμπτα PCBs αποτελούν ένα συνδυασμό άκαμπτων και εύκαμπτων πλακετών, οι οποίες συμπιέζονται και συγκολλούνται μεταξύ τους κατά τη διάρκεια της κατασκευής τους ⁽²⁷⁾.

2.1 Κατασκευή Τυπωμένων Κυκλωμάτων (Γενική περιγραφή)

Μια πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος αποτελείται από "τυπωμένα ίχνη χαλκού" (traces ή tracks) σε ένα φύλλο μονωτή. Ο μονωτής ονομάζεται «υπόστρωμα». Μερικές πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων γίνεται με την προσθήκη ιχνών στο υπόστρωμα. Η συντριπτική πλειοψηφία κατασκευάζονται με απόθεση (μέσω cladding) ενός στρώματος χαλκού πάνω σε όλο το υπόστρωμα, μερικές φορές και στις δύο πλευρές του, (δημιουργώντας ένα "τυφλό PCB"), κατόπιν απομάκρυνση του ανεπιθύμητου χαλκού, αφήνοντας μόνο τα ίχνη χαλκού που θέλουμε για να σχηματίσουμε το «κύκλωμα». Μερικά PCBs έχουν ένα στρώμα ιχνών χαλκού μέσα στο PCB («πολλαπλών στρωμάτων»). Αφού το κύκλωμα έχει κατασκευαστεί, διάφορα εξαρτήματα συνδέονται με τα ίχνη χαλκού με συγκόλληση. Υπάρχουν τρεις κοινές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των τυπωμένων κυκλωμάτων: Φωτοχαρακτική (photoengraving), η χρήση μιας φωτομάσκας (photomask) και η χημική χάραξη (chemical etching) για να απομακρυνθεί ο χαλκός από το υπόστρωμα. Η φωτομάσκα εφαρμόζεται συνήθως με photoplotter από τα δεδομένα που παράγονται από έναν τεχνικό με τη βοήθεια λογισμικού σχεδιασμού PCB ⁽³⁰⁾.

Η γενική μέθοδος κατασκευής τυπωμένων κυκλωμάτων αποτελείται από τα βήματα που περιγράφονται παρακάτω. Τα τυπωμένα κυκλώματα κατασκευάζονται με δύο βασικές μεθόδους: την αφαιρετική και την προσθετική ⁽²⁷⁾.

Δύο τυπικές αφαιρετικές μέθοδοι για την κατασκευή τυπωμένων κυκλωμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 12.



Σχήμα 12 – Αφαιρετικές μέθοδοι δημιουργίας τυπωμένων κυκλωμάτων

Κατά την **αφαιρετική μέθοδο**, ο χαλκός απομακρύνεται επιλεκτικά από ένα καλυμμένο με χαλκό υλικό (υπόστρωμα ρητίνης) και αυτός που απομένει σχηματίζει το θέμα του κυκλώματος. Η αφαιρετική μέθοδος περιλαμβάνει μεν κάποια προσθετικά στάδια (όπως π.χ. η ηλεκτρολυτική απόθεση χαλκού), ωστόσο η βασική διαδικασία διαμόρφωσης της διάταξης του κυκλώματος πάνω στο υπόστρωμα ρητίνης πραγματοποιείται αφαιρώντας χαλκό (με χημική προσβολή/ etching, αφαιρώντας δηλαδή ένα πολύ λεπτό στρώμα μετάλλου) ^(27, 31).

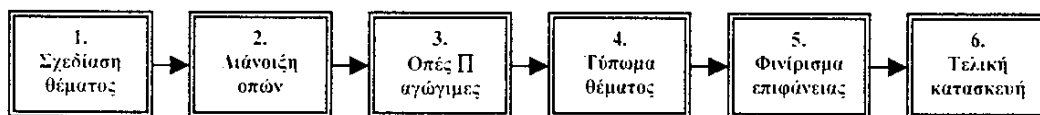
Κατά την **προσθετική μέθοδο** το κύκλωμα μορφοποιείται πάνω στο υπόστρωμα (board) μέσω επιλεκτικής απόθεσης μετάλλου πάνω σε αυτό, δημιουργώντας κατά αυτόν τον τρόπο ένα στρώμα τυπωμένου κυκλώματος (circuit layer). Στην πλήρως προσθετική μέθοδο δε λαμβάνει χώρα κανένα αφαιρετικό στάδιο (etching).

Ακόμα, έχουν αναπτυχθεί **υβριδικές μέθοδοι**, που αναφέρονται ως μερικώς προσθετικές (ημι-προσθετικές) και οι οποίες στην ουσία είναι αφαιρετικές, αλλά ο χαλκός που αφαιρείται από τις πλακέτες είναι λιγότερος από εκείνον που αφαιρείται κατά την αμιγώς αφαιρετική διαδικασία ⁽²⁷⁾.

Τα παραπάνω ισχύουν για τα μονοστρωματικά PCB. Τα διστρωματικά PCB απαντώνται πολύ συχνά και για την κατασκευή τους ακολουθούνται όμοια με τα προαναφερθέντα στάδια, με την προσθήκη της δημιουργίας και της κατάλληλης επεξεργασίας των οπών οι οποίες εξασφαλίζουν την επικοινωνία των δύο εκατέρωθεν εξωτερικών στρωμάτων του PCB μεταξύ τους.

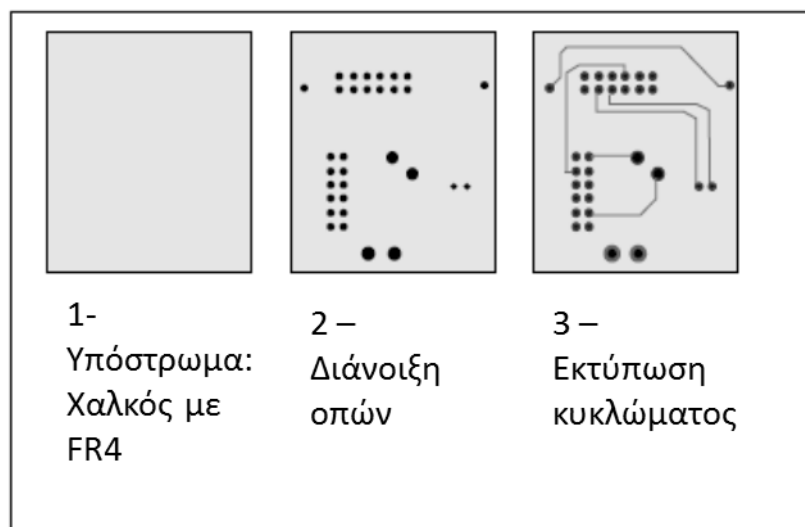
Διστρωματικά PCB

Παρακάτω παραθέτονται συνοπτικά τα στάδια κατασκευής των άκαμπτων **διστρωματικών PCBs** (βλ. Σχήμα 13). Οι επιμέρους-ειδικές διαδικασίες έχουν ομαδοποιηθεί, ώστε να περιγραφεί μια ακολουθία σταδίων, που να δίνει μια γενική εικόνα της μεθόδου. ⁽³²⁾



Σχήμα 13 – Στάδια κατασκευής διστρωματικών PCBs (double-sided PCBs)

Το Σχήμα 14 δείχνει τα πρώτα στάδια κατασκευής ενός Τυπωμένου Κυκλώματος ⁽³³⁾.



Σχήμα 14 – Τα πρώτα βήματα κατασκευής ενός τυπωμένου κυκλώματος (PCB)

I. Κατασκευή του Υποστρώματος (Subtractive Process)

Το υπόστρωμα (Substrate) αποτελεί το υλικό πάνω στο οποίο αποτίθεται ο χαλκός του τυπωμένου κυκλώματος.

Όπως προαναφέρθηκε, το FR4 είναι το πιο κοινά χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα στα τυπωμένα κυκλώματα. Κατασκευάζεται από επόξει ρητίνη με υαλοβάμβακα και ενισχυτικές ίνες γυαλιού. Σε αυτό προστίθεται και επιβραδυντικό καύσης (fire retardant) ώστε να μπορούν να γίνουν συγκολλήσεις (soldering) επάνω σε αυτό σε μετέπειτα στάδια.

Μερικά άλλα υποστρώματα είναι τα:

- Πολυϊμίδιο/ fiberglass, το οποίο μπορεί να αντέξει υψηλότερες θερμοκρασίες και είναι πολύ πιο σκληρό από το FR4
- Φαινολικό υλικό/ χαρτί καλυμμένο με επιβραδυντικό καύσης FR2 (FR2-fire retardant coated phenolic/paper), που είναι φθηνό και χρησιμοποιείται κυρίως σε χαμηλού κόστους ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης
- Εύκαμπτα υλικά (flex), συνήθως πολυαμίδια (σε ορισμένες περιπτώσεις από πολυεστέρα), που χρησιμοποιούνται στην αυτοκινητοβιομηχανία και άλλες εφαρμογές όπου ο χώρος και το βάρος είναι ένας περιορισμός. Νέες τεχνολογίες επιτρέπουν τη δημιουργία ακόμα λεπτότερων εύκαμπτων κυκλωμάτων. Προβλήματα που προκύπτουν κατά την παραγωγή του υποστρώματος συνήθως έχουν μικρό αντίκτυπο στην δυνατότητα για συγκόλληση (solderability) κατά τη διάρκεια της συναρμολόγησης SMT ⁽³³⁾.

Λεπτομέρειες της βιομηχανίας τύπων κυκλωμάτων/υλικών

Τα **χαμηλής ποιότητας** καταναλωτικά PCB κατασκευάζονται από χαρτί εμποτισμένο με φαινολική ρητίνη (paper impregnated with phenolic resin). Φέρνουν ονομασίες όπως XXXP, XXXPC και FR-2. Το υλικό είναι φθηνό, εύκολο στη διάτρηση και διάτμηση με μηχανή και προκαλεί λιγότερη φθορά στα εργαλεία υποστρώματα ενισχυμένο με ίνες γυαλιού. Τα γράμματα "FR" στην ονομασία υποδεικνύουν το χαρακτηρισμό Fire Retardant (ανθεκτικό σε φωτιά).

Τα **υψηλών προδιαγραφών** (high-end) καταναλωτικών και βιομηχανικών εφαρμογών τυπωμένα κυκλώματα τυπικά κατασκευάζονται από ένα υλικό που χαρακτηρίζεται ως FR-4. Αυτή αποτελείται από ένα υφαντό υπόστρωμα υαλοβάμβακα (woven fiberglass) εμποτισμένο με ανθεκτική στη φωτιά εποξική ρητίνη. Μπορεί να διατρηθεί για τη δημιουργία των οπών, αλλά λόγω των ινών γυαλιού που περιέχει απαιτεί εργαλεία από καρβίδιο του βολφραμίου για μεγάλη παραγωγή. Λόγω του οπλισμού fiberglass, το υλικό αυτό έχει περίπου πέντε φορές υψηλότερη αντοχή κάμψης και αντίσταση σε ρωγμές από φαινολικούς τύπους υλικών βασισμένους σε χαρτί (paper-phenolic types), αν και με υψηλότερο κόστος.

Σε PCB για εφαρμογές **υψηλής ραδιοσυχνότητας** (RF) χρησιμοποιούνται πλαστικά με χαμηλή διηλεκτρική σταθερά (διαπερατότητα - permittivity) και συντελεστή διάχυσης, όπως τα Rogers® 4000, Rogers Duroid®, DuPont® Teflon® (τύποι GT και GX), πολυαμίδια, πολυστυρένιο και cross-linked πολυστυρένιο. Συνήθως έχουν χειρότερες μηχανικές ιδιότητες, αλλά αυτό θεωρείται αποδεκτό ενόψει της ανώτερης ηλεκτρικής τους απόδοσης.

PCBs που έχουν σχεδιαστεί για χρήση σε κενό ή σε συνθήκες **μηδενικής βαρύτητας**, όπως σε διαστημικό σκάφος, δεν είναι σε θέση να βασίζονται στην απαγωγή της θερμότητας και έχουν συχνά πυκνούς πυρήνες από χαλκό ή αλουμίνιο για να απομακρύνουν τη θερμότητα από τα ηλεκτρικά εξαρτήματα.

Δε χρησιμοποιούν όλα τα κυκλώματα άκαμπτα υλικά. Μερικά έχουν σχεδιαστεί να είναι εντελώς εύκαμπτα ή μερικώς **εύκαμπτα**, χρησιμοποιώντας φιλμ πολυϊμιδίου Kaptan® της DuPont και άλλα. Αυτή η κατηγορία των τυπωμένων κυκλωμάτων, που μερικές φορές ονομάζεται εύκαμπτα κυκλώματα (flex circuits) ή μερικώς εύκαμπτα κυκλώματα (rigid-flex), αντίστοιχα, είναι δύσκολο να δημιουργηθούν αλλά έχουν πολλές εφαρμογές. Μερικές φορές τα κυκλώματα κατασκευάζονται εύκαμπτα

για να χωράνε σε μικρό χώρο (PCBs μέσα σε κάμερες και ακουστικά βαρηκοΐας σχεδόν πάντα κατασκευάζονται από εύκαμπτα – flex – κυκλώματα έτσι ώστε να μπορεί να διπλωθεί για να χωρέσουν στον περιορισμένο διαθέσιμο χώρο). Μερικές φορές, το εύκαμπτο τμήμα του τυπωμένου κυκλώματος στην πραγματικότητα χρησιμοποιείται ως ένα καλώδιο ή σαν μια κινούμενη σύνδεση με ένα άλλο σκάφος ή συσκευή. Ένα τέλειο παράδειγμα της τελευταίας εφαρμογής είναι το καλώδιο που συνδέεται με την κεφαλή σε έναν εκτυπωτή inkjet που φαίνεται στο Σχήμα 15 ⁽³⁰⁾.



Σχήμα 15 – Εικόνα κεφαλής εκτυπωτή inkjet με τυπωμένο εύκαμπτο κύκλωμα

Τα στάδια κατασκευής ενός τυπωμένου κυκλώματος περιγράφονται στη συνέχεια.

II. Σχεδίαση του Τυπωμένου Κυκλώματος (PCB Design)

Συνήθως ένας ηλεκτρολόγος μηχανικός σχεδιάζει το κύκλωμα και ένας τεχνικός σχεδιάζει το PCB. Υπάρχουν πολυάριθμες τεχνικές και πρότυπα που χρησιμοποιούνται για να σχεδιάσουν μια πλακέτα. Το πλάτος και η απόσταση των αγωγών σε μια πλακέτα PCB είναι πολύ σημαντικό. Εάν οι αγωγοί (ίχνη του χαλκού) στην επιφάνεια του PCB είναι πάρα πολύ κοντά, η συγκόλληση εξαρτημάτων σε αυτό μπορεί να προκαλέσει τη βραχυκύκλωση δύο γειτονικών ιχνών χαλκού και το PCB θα είναι μετά δύσκολο να αποκατασταθεί. Εάν είναι υπερβολικά μακριά, η κατασκευή του PCB μπορεί να είναι υπερβολικά δαπανηρή (και το board μεγάλο σε διαστάσεις). Αφαίρεση μεγάλων περιοχών του χαλκού δημιουργεί απόβλητα από το διαβρωτικό και αυξάνει τη ρύπανση. Επίσης ένα PCB χαράζεται με μεγαλύτερη ομοιομορφία αν όλες οι επιφάνειες έχουν την ίδια μέση αναλογία πάχους αποτιθέμενου χαλκού προς πάχος υποστρώματος. Ανομοιομορφία σε αυτά τα πάχη μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στις συνδέσεις του κυκλώματος αλλά και να αφήσει μεμονωμένες περιοχές με χαλκό που δεν συνδέονται με άλλες πάνω στην επιφάνεια.

Τα περισσότερα PCB έχουν από 1 έως 16 αγωγή στρώματα ενωμένα μαζί συνήθως με θερμομηχανική συγκόλληση (laminated/ glued together). Εμείς χρησιμοποιήσαμε 16-στρωματικά PCB στα περισσότερα πειράματα που διεξήγαμε. Στα πιο περίπλοκα PCB, δύο ή περισσότερα από τα στρώματα χρησιμοποιούνται για την παροχή γείωσης και ισχύος στο υπόλοιπο κύκλωμα. Ειδικά τμήματα του κυκλώματος χρησιμοποιούνται επίσης για να διαχέουν τη θερμότητα από την επιφάνεια του.

Τα πολυστρωματικά PCB έχουν επίσης στην επιφάνεια τους σημάδια ευθυγράμμισης (alignment marks) και οπές (fiducials) για την ευθυγράμμιση των στρωμάτων μεταξύ τους έτσι ώστε να μπορέσει να γίνει η ενσωμάτωση εξαρτημάτων (solder components) σε μια αυτοματοποιημένη γραμμή παραγωγής. Σε μερικές περιπτώσεις τα σημάδια αυτά αφαιρούνται πριν την ενσωμάτωση των εξαρτημάτων. Τα στρώματα ενώνονται μεταξύ τους μέσω επιχαλκωμένων οπών (vias) (ή οπών στις οποίες εισέρχεται κάποιο αγώγιμο μεταλλικό τμήμα). Μερικές από αυτές τις οπές μπορεί να είναι «τυφλές» (blind vias), οι οποίες είναι ορατές μόνο στην επιφάνεια ή «θαμμένες» οπές (buried vias), οι οποίες ενώνουν εσωτερικά στρώματα (αυτές οι οπές μπορεί να είναι ορατές από την επιφάνεια ή όχι και είναι πολύ δύσκολο να επιθεωρηθούν μετά την κατασκευή του κυκλώματος).

III. Διάνοιξη οπών

Η διάνοιξη των οπών πραγματοποιείται με τη βοήθεια συνήθως laser βάσει αρχείων σχεδιασμού τυπωμένων κυκλωμάτων τα οποία περιγράφουν τη θέση όλων των οπών (numerically controlled drill – NCD – files) ^(30, 32, 33). Στη συνέχεια διάφορα εξαρτήματα αναρτώνται στο τυπωμένο κύκλωμα (στις οπές του ή με συγκόλληση).

IV. Εκτύπωση του σχεδίου

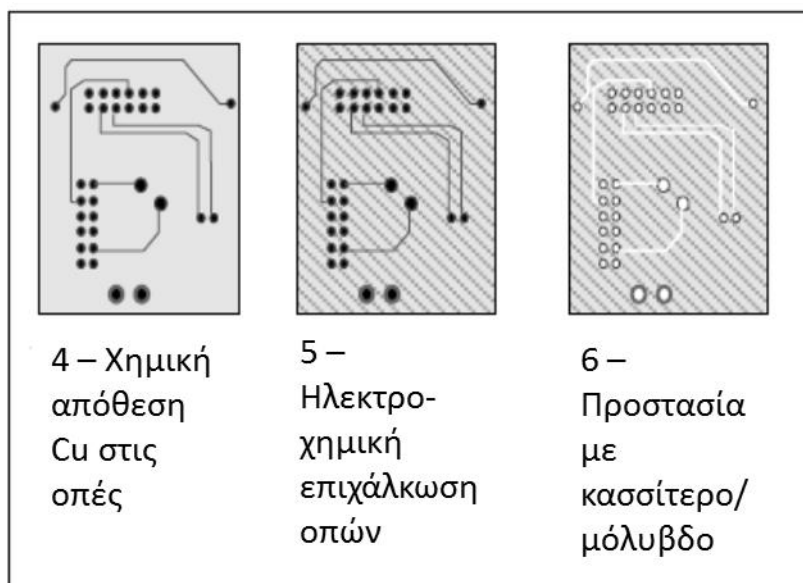
Η εκτύπωση του σχεδίου του κυκλώματος αποτελεί το επόμενο στάδιο της διαδικασίας. Όπως προαναφέρθηκε, ανάλογα με το αν χρησιμοποιείται η προσθετική ή η αφαιρετική μέθοδος ακολουθούνται δύο διαφορετικά μονοπάτια.

Στην *προσθετική μέθοδο* αποτίθεται χαλκός απευθείας πάνω σε μια επιφάνεια (που δεν έχει χαλκό) για την εκτύπωση του σχεδίου πάνω σε αυτή.

Στην *αφαιρετική μέθοδο* μια εικόνα του κυκλώματος μεταφέρεται στην επιφάνεια μέσω ενός υμένα που είναι ανθεκτικός σε UV ακτινοβολία (UV photoresist film) ή μέσω μιας διαδικασίας ink screening. Στη διαδικασία UV, απαιτείται ένα νέο στάδιο για την αφαίρεση του φωτοανθεκτικού υμένα. Η μη καλή αφαίρεση αυτού του υλικού μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στη συγκόλληση εξαρτημάτων αργότερα. Η μη πλήρης αφαίρεση του εν λόγω υλικού μπορεί να προκαλέσει και προβλήματα στη σύνδεση της συγκόλλησης με τα ίχνη του χαλκού της πλακέτας ^(32, 33).

V. Επιχάλκωση οπών

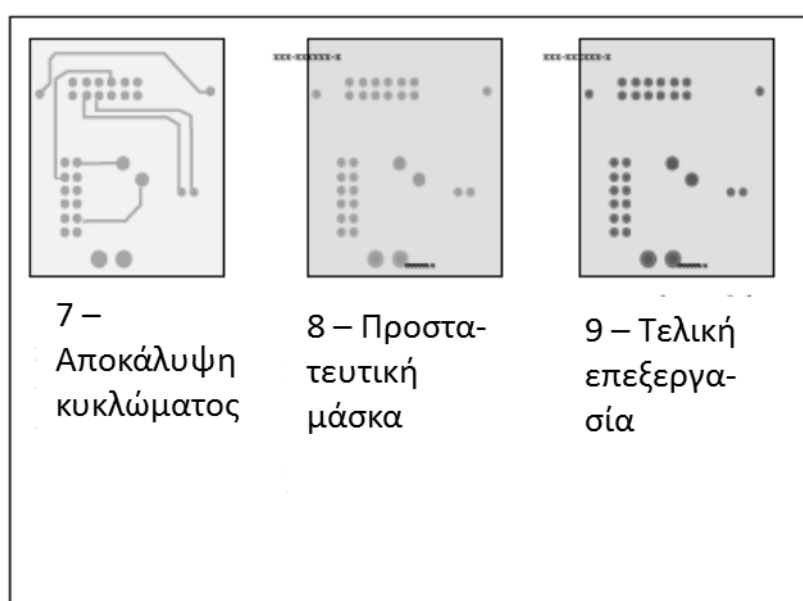
Η χημική απόθεση χαλκού χρησιμοποιείται κυρίως για τη διασύνδεση διαφόρων στρωμάτων των τυπωμένων κυκλωμάτων μέσω της επιχάλκωσης των οπών του (through-hole plating stage) ^(13, 34, 35, 36). Με την κλασική μέθοδο, περίπου 0.0000150 - 0.000020 in χαλκού αποτίθενται **χημικά** (electroless plating) στις οπές και αυτή η επιχάλκωση επιτρέπει και τη μετέπειτα ηλεκτροχημική απόθεση χαλκού. Στην περίπτωση της μεθόδου που αναπτύχθηκε από το εργαστήριο μας η πολυπυρρόλη χρησιμοποιείται αντί για το χημικά αποτιθέμενο χαλκό (βλ. Σχήμα 16) ^(32, 33).



Σχήμα 16 – Τα στάδια απόθεσης χαλκού στα τοιχώματα των οπών στο PCB

Σε επόμενο βήμα χαλκός πάχους 0.0010 - 0.0020 in αποτίθεται **ηλεκτροχημικά** στις επιφάνειες που έχουν ήδη τροποποιηθεί με χημική απόθεση χαλκού. Ένα επιπλέον στρώμα κασσίτερου ή μολύβδου (Tin/lead) αποτίθεται για να **προστατεύσει** το χαλκό αυτό από την οξείδωση στο επόμενο στάδιο της χημικής προσβολής που διενεργείται για την αποκάλυψη του σχεδίου που είχε εκτυπωθεί στην επιφάνεια (σε προγενέστερο στάδιο) ⁽³³⁾.

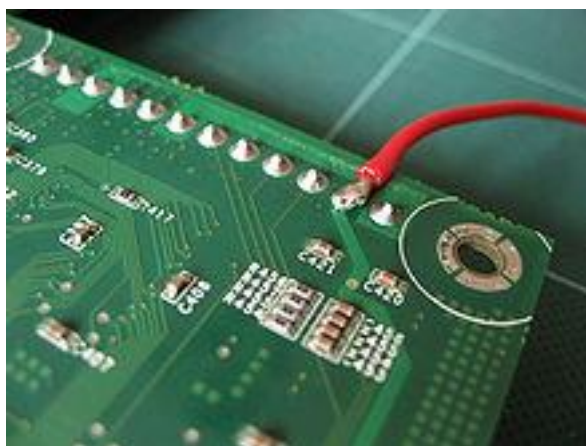
Στη συνέχεια είναι απαραίτητη η χημική αφαίρεση (etch off) του υλικού που είχε αποθεθεί πριν (UV φωτοανθεκτικό υλικό) για την εκτύπωση του σχεδίου (Σχήμα 17). Με αυτό τον τρόπο αποκαλύπτεται πάλι ο χαλκός στην επιφάνεια του κυκλώματος. Στη συνέχεια αφαιρείται και ο κασσίτερος/ μολύβδος, που είχε αποθεθεί στις επιφάνειες των οπών σε προηγούμενο στάδιο ^(32, 33).



Σχήμα 17 – Τα τελικά στάδια παραγωγής ενός PCB

VI. Προστατευτική διαδικασία (Protective Process)

Αφού αφαιρεθεί και ο κασσίτερος το κύκλωμα είναι ολοκληρωμένο. Μετά την κατασκευή στο κύκλωμα αποτίθεται μια προστατευτική μάσκα (solder mask), η οποία είναι ένα πλαστικό στρώμα που εμποδίζει τη διαβροχή (wetting) του υλικού συγκόλλησης (solder), που έχει χρησιμοποιηθεί στην πλακέτα (ο όρος "bead up" χρησιμοποιείται για αυτή τη διαβροχή) και εμποδίζει τις διάφορες νησίδες συγκολλητικού υλικού να ενωθούν. Επιπλέον προστατεύει από τη διάβρωση και τη φθορά. Τα περισσότερα υλικά που χρησιμοποιούνται ως προστατευτικές μάσκες είναι πράσινα σε χρώμα (εξ' ου και το πράσινο χρώμα των motherboard των υπολογιστών - Σχήμα 18) ⁽³³⁾.



Σχήμα 18 – Τυπωμένο κύκλωμα με προστατευτικό στρώμα (σε αυτό οφείλεται το πράσινο χρώμα), το οποίο προστατεύει τις συγκολλήσεις (όπως αυτή του καλωδίου που φαίνεται) από φθορά

PCBs που προορίζονται για χρήση σε ακραία περιβάλλοντα προστατεύονται από ένα υμένα προστατευτικού υλικού μέσω ψεκασμού. Αρχικά κερι χρησιμοποιούνταν για αυτό το σκοπό, ενώ τώρα χρησιμοποιούνται διαλύματα πλαστικού σιλικόνης ή επόξει (dilute solutions of silicone rubber or epoxy) ⁽³⁰⁾. Η εφαρμογή του υλικού γίνεται με μεθόδους όπως η Hot Air Surface Leveling (HASL). Το προστατευτικό στρώμα μπορεί να είναι ένας υμένας στερεής ή υγρής μορφής. Και τα δύο μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε φωτολιθογραφία και απαιτούν πολύ καθαρό περιβάλλον. Αφού προστεθεί το στρώμα (solder mask) σε όλη την επιφάνεια, ανθεκτικό σε ακτινοβολία UV υλικό αποτίθεται στα σημεία που στη συνέχεια θέλουμε να αφαιρέσουμε το προστατευτικό στρώμα για να ενσωματώσουμε στο τυπωμένο κύκλωμα εξαρτήματα.

Εν συνεχεία ακτινοβολία UV εφαρμόζεται και όλη η επιφάνεια σκληρύνεται μέσω πολυμερισμού, για να προστατέψει την επιφάνεια του κυκλώματος από φθορές. Τα σημεία που είχαν εκτυπωθεί με ανθεκτικό σε UV ακτινοβολία υλικό παραμένουν μαλακά. Το υλικό αυτό αφαιρείται στη συνέχεια με νερό (high pressure water spray) σε μια μηχανή που καλείται developer. Μετά το κύκλωμα θερμαίνεται για την τελική σταθεροποίηση του προστατευτικού στρώματος στην τελική του μορφή. Σε επόμενο στάδιο τα κυκλώματα πρέπει να καλυφθούν με ένα ακόμα προστατευτικό στρώμα που θα αποτρέψει την οξείδωση του χαλκού.

2.2 Στάδιο *Through-Hole Plating*

Γενικά

Το στάδιο της επιχάλκωσης των οπών των τυπωμένων κυκλωμάτων (*plating through-hole – PTH*) είναι ένα πολύ σημαντικό στάδιο, δεδομένου ότι αυτό διασφαλίζει τη σωστή ηλεκτρική επικοινωνία μεταξύ των διαφόρων στρωμάτων του κυκλώματος. Επειδή το στάδιο αυτό δεν μπορεί να εκτελεστεί με θερμομηχανική επιμετάλλωση (*copper cladding*) όπως η κατασκευή του σώματος του υποστρώματος, αλλά πρέπει να εκτελεστεί με χημική επιχάλκωση, οι τεχνολογικές απαιτήσεις και οι δυσκολίες είναι μεγαλύτερες.

Το υπόστρωμα επόξει-ρητίνης (ενισχυμένης με ίνες γυαλιού) των PCBs είναι μη αγώγιμο. Για να επιτευχθεί η λειτουργία του θα πρέπει πρώτα η επιφάνεια να γίνει αγώγιμη (η επιφάνεια των τυπωμένων κυκλωμάτων συνήθως είναι επιχάλκωμένη με θερμομηχανική συγκόλληση φύλλων χαλκού στην επιφάνεια του υποστρώματος) και στη συνέχεια να υπάρξει σύνδεση των διαφορετικών στρωμάτων/επιπέδων χαλκού της πλακέτας με επιχάλκωση των οπών. Αναλυτικότερα, συνήθως τα τοιχώματα των οπών καθίστανται αρχικά αγώγιμα με μια μη ηλεκτρολυτική μέθοδο απόθεσης κάποιου αγώγιμου υλικού (π.χ. πολυπυρρόλης) και ακολουθεί η διαδικασία επιλεκτικής ηλεκτροπόθεσης χαλκού σε ορισμένο πάχος για την ολοκλήρωση της αλληλοσύνδεσης των στρωμάτων (*layers*). Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι, αν αρχικά η εσωτερική επιφάνεια των οπών δεν επιστρωθεί με υλικό το οποίο έχει καλή πρόσφυση στη ρητίνη και ικανοποιητική αγωγιμότητα, τότε δεν είναι δυνατή η ηλεκτρολυτική επιχάλκωση του επόμενου σταδίου⁽³⁷⁾.

Στο στάδιο αυτό έχουν επικεντρωθεί οι προσπάθειες που έγιναν στα πλαίσια της παρούσης έρευνας για την αριστοποίηση της σχετικής διαδικασίας.

Η διαδικασία της επιχάλκωσης των οπών (*through-hole plating stage – PTH*) περιλαμβάνει δύο στάδια:

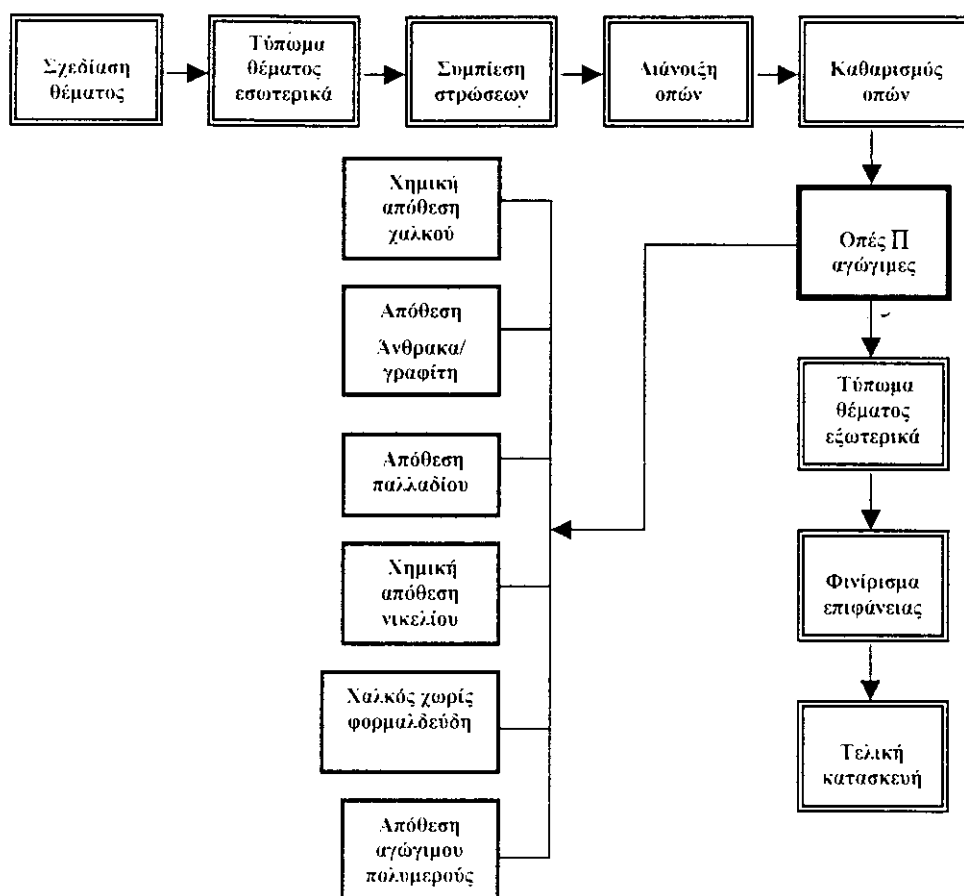
- Την εφαρμογή ενός στρώματος (*precoat*) στα τοιχώματα των οπών για να τα κάνει αγώγιμα και
- Την επιχάλκωση των οπών μέσω ηλεκτροχημικής επιμετάλλωσης.

Δύο από τις πιο κοινά χρησιμοποιούμενες ουσίες για προκατεργασία είναι ο γραφίτης (*graphite*) και αγώγιμα πολυμερή (*conductive polymers*) όπως η πολυπυρρόλη (*polypyrrole*), την οποία χρησιμοποιήσαμε στην έρευνα αυτή. Υβριδικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τη χημική απόθεση ενός στρώματος χαλκού στο FR-4 και τη μετέπειτα ηλεκτροχημική επιχάλκωση των οπών του PCB μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος⁽²⁶⁾.

Μέθοδοι επιχάλκωσης οπών

Μέχρι πρόσφατα για την απευθείας επιμετάλλωση των οπών εφαρμοζόταν σχεδόν αποκλειστικά η χημική (μη ηλεκτρολυτική) απόθεση χαλκού (*electroless copper*) στην επόξει επιφάνεια. Στη μέθοδο αυτή όμως χρησιμοποιείται φορμαλδεΰδη ως αναγωγικό μέσο, η οποία θεωρείται καρκινογόνος και για αυτό έχουν προταθεί εναλλακτικές λύσεις έναντι της χημικής απόθεσης χαλκού.

Οι εναλλακτικές προτάσεις περιλαμβάνουν μεθόδους βασισμένες σε παλλάδιο (palladium-based systems), σε συστήματα άνθρακα/ηλεκτρογραφίτη, στη μη ηλεκτρολυτική (χημική) προαπόθεση νικελίου, στη χρησιμοποίηση αγωγικού πολυμερούς αλλά και στη χημική απόθεση χαλκού χωρίς τη χρήση φορμαλδεΐδης. Σε μεγάλο ποσοστό στην κατασκευή PCB εφαρμόζεται η μέθοδος της χημικής (μη ηλεκτρολυτικής) επιχάλκωσης, ενώ σε πολύ μικρότερο ποσοστό χρησιμοποιούνται εναλλακτικές μέθοδοι βασισμένες σε συστήματα παλλαδίου και άνθρακα/ηλεκτρογραφίτη. Η μέθοδος άνθρακα/ηλεκτρογραφίτη εφαρμόζεται συχνά στην ελληνική βιομηχανία. Στο Σχήμα 19 φαίνονται οι εναλλακτικές λύσεις για να καταστούν οι οπές αγωγικές ⁽²⁷⁾.



Σχήμα 19 – Εναλλακτικές μέθοδοι ώστε να καταστούν οι οπές αγωγικές σε πολυστρωματικό τυπωμένο κύκλωμα (multilayer PCB)

Συνοψίζοντας, στη βιομηχανία κατασκευής τυπωμένων κυκλωμάτων (PCB-Printed Circuit Boards) αρχίζουμε από ένα υπόστρωμα (π.χ. ABS, FR2, FR4 κλπ) με χαλκό στην επιφάνεια του, διανοίγονται σε αυτό οπές και εν συνεχεία οι οπές αυτές επικαλύπτονται με χαλκό με τέτοιο τρόπο ώστε τελικά, μετά από ορισμένες ακόμα διαδικασίες επεξεργασίας, να παραχθεί το επιθυμητό λειτουργικό τυπωμένο κύκλωμα ^(17, 38).

Γενικά, η επιχάλκωση αυτή μπορεί να γίνει με τους παρακάτω δύο βασικούς τρόπους (28, 39).

- Επιχάλκωση απουσία ρεύματος (electroless copper plating).
- Ηλεκτρολυτική επιχάλκωση (electrolytic copper plating).

Όλες οι μέθοδοι που προαναφέρθηκαν έχουν ορισμένα **κοινά στάδια**, τα οποία είναι απαραίτητα για την επιτυχή ολοκλήρωση της επιχάλκωσης. Τα στάδια αυτά είναι τα εξής:

- Καθαρισμός της επιφάνειας: Η επιφάνεια καθαρίζεται από οργανικές και ανόργανες ακαθαρσίες έτσι ώστε να είναι δυνατή στη συνέχεια η απόθεση του χαλκού.
- Χημική προσβολή (etching) της επιφάνειας: Η επιφάνεια της οπής κατεργάζεται με κατάλληλα χημικά (π.χ. CrO_3 , H_2SO_4), έτσι ώστε να αυξηθεί η τραχύτητά της και να αυξηθεί η πρόσφυση του χαλκού, που θα αποτεθεί στη συνέχεια πάνω στην επιφάνεια.
- (Χημική) Ενεργοποίηση της επιφάνειας: Η επιφάνεια καθίσταται αγωγίμη ή καταλυτικά ενεργή έτσι, ώστε να μπορεί στη συνέχεια να γίνει η ηλεκτρολυτική απόθεση του χαλκού. Πιο συγκεκριμένα, δημιουργείται πάνω στην επιφάνεια είτε ένα film αγωγίμου πολυμερούς (π.χ. πολυπυρρόλη), είτε ορισμένες καταλυτικά ενεργές περιοχές (πυρήνες Pd), οι οποίες επιτρέπουν την εν συνεχεία απόθεση του χαλκού πάνω της.
- Απόθεση χαλκού: Στη συνέχεια αποτίθεται χημικά ή ηλεκτρολυτικά χαλκός πάνω στην επιφάνεια.

Παρακάτω παρουσιάζονται τόσο οι τυπικές μέθοδοι επιχάλκωσης οπών, όσο και η μέθοδος της ομάδος μας.

2.2.1 Χημική προσβολή των οπών των PCBs

Κατά την κατασκευή διστρωματικών PCBs, αρχικά δημιουργείται το κατάλληλο κύκλωμα στις δύο πλευρές του υλικού, το οποίο αποτελεί τη βάση για το PCB με την κατάλληλη απόθεση χαλκού. Στη συνέχεια και μέσω οπών, οι οποίες διανοίγονται, τα δύο αυτά κυκλώματα επικοινωνούν μεταξύ τους.

Ωστόσο, κατά τη διάνοιξη των οπών δημιουργούνται στα τοιχώματά τους υπολείμματα (smear), τα οποία προέρχονται από τη διαδικασία της διάνοιξής τους. Έτσι στη συνέχεια γίνεται χημική προσβολή (etching) στις οπές αυτές, η οποία προσβολή έχει διπλό σκοπό. Αφ' ενός την απομάκρυνση των προαναφερθέντων υπολειμμάτων από τα τοιχώματα της οπής (desmear) και αφ' ετέρου τη διευκόλυνση της μετέπειτα επιχάλκωσης των οπών αυτών. Η επιχάλκωση αυτή είναι απαραίτητη για το κλείσιμο του όλου κυκλώματος του PCB ⁽²⁷⁾.

Δύο κυρίως διαδικασίες χρησιμοποιούνται στη διαδικασία χημικής προσβολής (etching) των οπών: η etchback και η Plasma desmear/etchback, οι οποίες μαζί με μερικές άλλες θα αναλυθούν στη συνέχεια.

Η επιφάνεια που πρόκειται να επιχάλκωθεί συνήθως είναι αρκετά λεία με αποτέλεσμα ο υμένος (film) του χαλκού, που αποτίθεται σε επόμενο στάδιο, να μην έχει την απαραίτητη πρόσφυση με αυτήν.

Η διαδικασία της χημικής προσβολής (etching) έχει το στόχο να αυξήσει την τραχύτητα της επιφάνειας, έτσι ώστε να καταστεί ευκολότερη η μετέπειτα απόθεση του χαλκού πάνω σε αυτήν, αλλά και να αυξήσει την πρόσφυση αυτού του στρώματος στην επιφάνεια ⁽²⁷⁾. Η σημασία της χημικής προσβολής και η επίδραση στην πρόσφυση του στρώματος χαλκού στην επιφάνεια που επιμεταλλώνεται, φαίνεται και από πειραματικά δεδομένα. Για παράδειγμα, οι S. Gottesfeld, F.A. Uribe και S.P. Armes εφαρμόζοντας χημική προσβολή στο δοκίμιο πριν τον επιφανειακό πολυμερισμό μπόρεσαν σε πολλές περιπτώσεις να αυξήσουν τη δύναμη πρόσφυσης (peel strength) χαλκού/πολυμερούς υποστρώματος σε περίπου 1158 N/m, ενώ το peel strength του χαλκού, που αποτίθεται σε PCB καλυμμένο με πολυπυρρόλη χωρίς etching, είναι της τάξεως των 200 N/m ⁽⁴⁰⁾. Δηλαδή η χημική προσβολή παρατηρήθηκε ότι προκάλεσε μια αύξηση στη δύναμη πρόσφυσης της τάξης του 579%.

Διαδικασία Etchback

Κατά τη διαδικασία etchback εκτός του καθαρισμού των οπών από τις ακαθαρσίες, που δημιουργήθηκαν κατά τη διάνοιξή τους, το υλικό που υπάρχει μεταξύ των δύο εξωτερικών επιφανειών χαλκού «τρώγεται». Ο στόχος είναι να αφαιρεθεί περίπου 0.5 mm υλικού, έτσι ώστε ο χαλκός που υπάρχει ανάμεσα στις δύο πλευρές της επιφάνειας να εξέχει μέσα στο τοίχωμα της τρύπας. Αυτό δημιουργεί τρεις επιφάνειες πάνω στις οποίες μπορεί να αρχίσει η μετέπειτα απόθεση του χαλκού στο τοίχωμα της οπής (three-point connection), διευκολύνοντας έτσι την απόθεση αυτή.

Οι ουσίες (etchants), που χρησιμοποιούνται για αυτή τη διαδικασία, περιλαμβάνουν το υδροχλωρικό οξύ, το φθοριούχο αμμώνιο (ammonium bifluoride) και το υδροφθορικό οξύ (αν και αυτό χρησιμοποιείται σπάνια). Το etchback μπορεί να πραγματοποιηθεί και με πλάσμα χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα αντιδρώντα αέρια στην κατάλληλη αναλογία ⁽²⁷⁾.

I. Χημικές μέθοδοι προσβολής

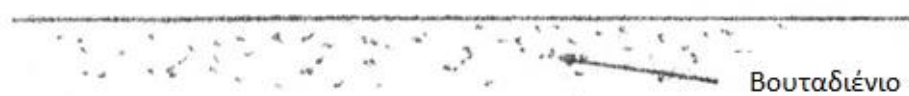
Η διαδικασία της χημικής προσβολής (etching) συνήθως γίνεται με τη βοήθεια χημικών ενώσεων, οι οποίες ερχόμενες σε επαφή με την υπό καταργασία επιφάνεια αυξάνουν την τραχύτητά της, δημιουργώντας ανωμαλίες σε αυτήν (βλ. Σχήμα 20).

Τα συνηθέστερα χημικά, τα οποία χρησιμοποιούνται για etching επιφανειών, είναι τα εξής:

- Διάλυμα χρωμοθειϊκών CrO_3 και H_2SO_4 ⁽⁴¹⁾.
- Θειϊκό οξύ (H_2SO_4)-υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) (το οποίο περιέχει 5% θειϊκό οξύ και 1-3% υπεροξειδίου) ⁽²⁷⁾.
- Θειϊκό οξύ-υπεροξειδίου του καλίου (ή του νατρίου) [sulfuric acid-potassium/sodium persulfate] (5% θειϊκό οξύ, 8 με 16 συγγιές οξέος/γαλόνι υπεροξειδίου) ⁽²⁷⁾.
- Υπεροξειδίου του αμμωνίου (ammonium persulfate) ⁽²⁷⁾.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΠΡΟΣΒΟΛΗΣ

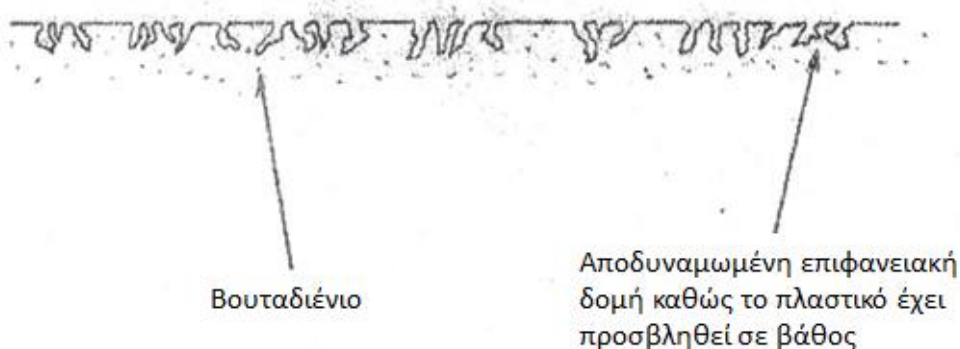
Υπό χημική προσβολή – Κακή πρόσφυση



Σωστή χημική προσβολή – Καλή πρόσφυση



Υπερβολική χημική προσβολή – Κακή πρόσφυση



Σχήμα 20

Επίδραση της χημικής προσβολής (etching) σε επιφάνεια ABS

(α) Επιφάνεια ABS πριν το etching,

(β) Επιφάνεια ABS μετά το etching και

(γ) Επιφάνεια ABS μετά από υπερβολικό etching (over-etching), το οποίο οδηγεί σε αποδυνάμωση της δομής της επιφάνειας του ABS

Πυκνό θειικό οξύ

Το πυκνό θειικό οξύ (sulfuric acid) [συνήθως 93%] βρίσκεται ακόμα σε χρήση, αλλά γενικά οι διαδικασίες που το χρησιμοποιούν απαιτούν ένα επιπλέον στάδιο επεξεργασίας με άλας υπερμαγγανικού οξέος για το τελικό καθάρισμα των οπών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η διαδικασία αυτή να είναι και πιο χρονοβόρα και πιο ακριβή από τη διαδικασία που χρησιμοποιεί μόνο το άλας υπερμαγγανικού οξέος. Επιπλέον, η διαχείριση και ο έλεγχος του πυκνού οξέος έχει αποδειχθεί προβληματικός σε πολλά εργοστάσια. Το ποσό του υλικού που απομακρύνεται με το

etching ελέγχεται με στενή παρακολούθηση του χρόνου παραμονής μέσα στο θεϊκό οξύ⁽²⁷⁾.

Πλεονέκτημα της μεθόδου μας: Το στάδιο χημικής προσβολής διαρκεί πολύ λίγο χωρίς απαιτήσεις ξεχωριστού σταδίου καθαρισμού. Χρησιμοποιούμε θεϊκό οξύ σε ένα βήμα, χωρίς επιπλέον στάδιο καθαρισμού (desmear) μετά και η διαδικασία προχωράει με πολύ καλά αποτελέσματα – τελικά έχουμε λιγότερα στάδια και μεγαλύτερη απλότητα μεθόδου.

II. Εναλλακτικές μέθοδοι προσβολής των οπών

Υπάρχουν πολλές εναλλακτικές μέθοδοι για τη διαδικασία καθαρισμού (desmear) και etching των οπών.

Προσβολή με Laser

Το etching μιας επιφάνειας είναι δυνατόν να γίνει και με τη βοήθεια laser, το οποίο προσβάλλει την επιφάνεια και αυξάνει την τραχύτητά της κατά τον επιθυμητό βαθμό⁽⁴²⁾.

Plasma Desmear/ Etchback

Η χρησιμοποίηση πλάσματος για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων υπολειμμάτων από τις οπές μπορεί να καταργήσει τη χρήση ρευστών διαλυμάτων αντιδρώντων στη διαδικασία με αποτέλεσμα τη μείωση των χημικών αποβλήτων, του χρησιμοποιούμενου νερού και του κόστους της διαδικασίας σαν σύνολο. Ταυτόχρονα μειώνει και τα εργατικά κόστη μια και δεν υπάρχουν πια λουτρά, τα οποία πρέπει να επιτηρούνται και να ελέγχονται.

Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, το υλικό εισέρχεται σε έναν θάλαμο κενού, στον οποίο στη συνέχεια εισάγεται κατάλληλο αέριο, το οποίο μετά μετατρέπεται σε πλάσμα με τη βοήθεια εκκένωσης. Το πλάσμα αντιδρά με το υπό επεξεργασία υλικό και τα υπολείμματα απομακρύνονται από αντλία κενού. Η προσθήκη αδρανούς αερίου, όπως αζώτου ή αργού, σταθεροποιεί το πλάσμα και ελέγχεται ο ρυθμός ιονισμού του αερίου. Τα άτομα οξυγόνου δρουν ως αναγωγικοί παράγοντες οξειδώνοντας τις οργανικές ακαθαρσίες των οπών, δημιουργώντας πτητικά προϊόντα, τα οποία απομακρύνονται από την αντλία κενού. Ο ρυθμός etching αυξάνεται με την προσθήκη περισσότερο ενεργών χημικών ουσιών, όπως F₂, CF₄ ή CHF₂⁽²⁷⁾.

Διαδικασία Plate forward

Η διαδικασία αυτή έχει μικρές εφαρμογές (χρησιμοποιείται μόνο για PCB 4 στρωμάτων με ενδιάμεσα στρώματα γείωσης), αποτελεί ωστόσο μια σημαντική μέθοδο για την κατασκευή πολυστρωματικών PCBs. Για να διασφαλιστεί η ηλεκτρική επαφή μεταξύ των στρωμάτων, τα τοιχώματα των οπών επιχάλκωνονται ηλεκτρολυτικά μαζί με την υπόλοιπη επιφάνεια. Στη συνέχεια, μετά το etching των τοιχωμάτων αυτών, αυτά επιχάλκωνονται πάλι απουσία ρεύματος.

Αυτή η διαδικασία «διπλής» επιχάλκωσης των οπών οδηγεί σε πιο λείες επιφάνειες των τοιχωμάτων των οπών σε σύγκριση με τη διαδικασία etchback, στην οποία η τραχύτητα των τοιχωμάτων είναι αυξημένη⁽²⁷⁾.

Διαδικασία Condensed desmear/Metallization

Η μέθοδος αυτή συνδυάζει τον καθαρισμό (desmear) και την ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση των τοιχωμάτων των οπών σε ένα στάδιο. Αναλυτικότερα, η εν λόγω διαδικασία αποτελείται από μία μόνο δεξαμενή και κάποιες δεξαμενές ξεπλύματος και κατά τη διάρκειά της τα τοιχώματα των οπών καθαρίζονται και ταυτόχρονα ευαισθητοποιούνται και υπόκεινται σε microetching (για τη μετέπειτα επιχάλκωση). Η μείωση των απαιτούμενων δεξαμενών μειώνει το λειτουργικό κόστος της όλης διαδικασίας. Εργοστάσια στην Ευρώπη και την Ασία, που χρησιμοποιούν αυτή την τεχνική, αναφέρουν άριστα αποτελέσματα ^(8, 27).

Αυτή τη διαδικασία ακολουθούμε και στη συγκεκριμένη έρευνα, στην οποία χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα επιτυγχάνουμε τόσο τον πολυμερισμό της πυρρόλης όσο και τη χημική προσβολή του υποστρώματος.

2.2.2 Τεχνικές επιχάλκωσης οπών (Through-Hole Plating)

Παρακάτω περιγράφονται ορισμένες μέθοδοι (πατέντες - patents) επιχάλκωσης μονωτών (copper plating of insulators) για την κατασκευή τυπωμένων κυκλωμάτων ⁽⁴³⁾.

I. Χημική

Μέθοδοι χημικής επιμετάλλωσης (electroless plating) χρησιμοποιούν υδατικά διαλύματα, τα οποία περιέχουν, τόσο ένα ιόντα μετάλλων, όσο και έναν αναγωγικό παράγοντα (reducing agent) για την αναγωγή των ιόντων χαλκού σε χαλκό. Αυτό το διάλυμα οδηγεί την απόθεση χαλκού στην επιφάνεια με τη βοήθεια και ενός καταλύτη. Ωστόσο τέτοιου είδους διαλύματα είναι ασταθή και μπορούν να οδηγήσουν στην απόθεση μετάλλου και στα τοιχώματα των εγκαταστάσεων παραγωγής. Επιπλέον, τέτοιου είδους διαλύματα χρησιμοποιούν συμπλοκοποιητικές ουσίες (complexing agent) για να κρατήσουν το μέταλλο διαλυμένο στο διάλυμα. Τα απόβλητα των συμπλοκοποιητών είναι δύσκολο να διαχειριστούν. Τέλος ο αναγωγικός παράγοντας είναι συνήθως η φορμαλδεΰδη (formaldehyde) η οποία και αυτή παράγει επικίνδυνα για το περιβάλλον απόβλητα ⁽⁴³⁾.

Η μέθοδος επιχάλκωσης με παλλάδιο και SnCl_2 αποτελείται από δύο βασικά στάδια: αρχικά αποτίθεται παλλάδιο με τη βοήθεια χλωριούχου κασσίτερου και στη συνέχεια ο χαλκός αποτίθεται πάνω στην επιφάνεια χημικά.

Αναλυτικότερα τα στάδια της μεθόδου περιγράφονται παρακάτω.

(i) Καθαρισμός/διαμόρφωση

Το στάδιο καθαρισμού αρχίζει με κατάλληλο διάλυμα καθαρισμού-διαμόρφωσης (cleaner-conditioner) στην υπό επεξεργασία επιφάνεια με σκοπό την αφαίρεση από την επιφάνεια εναπομεινουσών οργανικές ουσίες και να τη διαμορφώσει για την επερχόμενη λήψη του καταλύτη. Μετά από αυτό ακολουθεί ένα βήμα microetch. Οι

ουσίες καθαρισμού-διαμόρφωσης (cleaners-conditioners) αποτελούνται συνήθως από κοινά αλκαλικά διαλύματα ⁽²⁷⁾.

Στη βιομηχανία παραγωγής PCB και πιο συγκεκριμένα στη γραμμή της απουσίας ρεύματος (electroless) επιχάλκωσης, της οξειδωσης (oxide line), της σχεδιαστικής επιμετάλλωσης (pattern plate) ή στη γραμμή χημικού καθαρισμού, μπορεί να υπάρχει και ένα βήμα microetch (πριν από κάθε μια από αυτές τις διαδικασίες).

Για το βήμα αυτό υπάρχουν πολλές χημικές εναλλακτικές λύσεις⁽²⁷⁾.

- Το θειϊκό οξύ-υπεροξειδίου του υδρογόνου (sulfuric acid-hydrogen peroxide) (αποτελούμενο από 5% θειϊκό οξύ και 1%-3% υπεροξειδίου) (το πιο κοινό),
- Το θειϊκό οξύ-υπερθειϊκό κάλιο (sulfuric acid-persulfate potassium) (ή υπερθειϊκό νάτριο [persulfate sodium]) (5% θειϊκό οξύ, 8 με 16 ουγγιές/γαλόνι υπερθειϊκό κάλιο/νάτριο) και
- Το υπερθειϊκό αμμώνιο (ammonium persulfate).

Σε κάθε περίπτωση, το λουτρό microetch ακολουθείται από μια εμφύσηση σε θειϊκό οξύ, η οποία χρησιμεύει για να αφαιρεθεί οποιοδήποτε υπόλοιπο του οξειδωτικού ⁽²⁷⁾.

(ii) Ευαισθητοποίηση

Ο Cu αποτίθεται σε καταλυτικά ενεργές επιφάνειες οι οποίες συνήθως συνίστανται σε πυρήνες παλλάδιου που αποτέθηκαν στην επιφάνεια από κατάλληλο διάλυμά του ⁽¹⁷⁾. Μια διαδικασία δύο σταδίων, που αποτελείται από τη διαδοχική επεξεργασία με αραιά διαλύματα SnCl₂ και PdCl₂, μπορεί να επιτύχει τη δημιουργία αυτών των καταλυτικών περιοχών στην επιφάνεια του πολυμερούς ⁽¹⁷⁾.

Μια διαδικασία ενός σταδίου, που χρησιμοποιεί ένα μικτό διάλυμα SnCl₂-PdCl₂, έχει επίσης προταθεί ⁽¹⁷⁾.

Και στις δύο περιπτώσεις, το SnCl₂ απαιτείται ως ευαισθητοποιός ουσία (sensitizer) / αναγωγικό για την προαγωγή της απορρόφησης του καταλύτη (Pd) στην επιφάνεια, λόγω της αδράνειας της επιφάνειας των περισσότερων συμβατικών πολυμερών. Αναλυτικότερα, τα ιόντα Sn⁺² οξειδώνονται προς ιόντα Sn⁺⁴ και αποφορτίζουν τα ιόντα Pd⁺² σε Pd (ήτοι τα ιόντα παλλαδίου ανάγονται), τα οποία έτσι αποτίθενται στην επιφάνεια ⁽²⁷⁾.

Με αυτό τον τρόπο αποτίθεται πάνω στην επιφάνεια το παλλάδιο (Pd) από διάλυμα PdCl₂. Οι περιοχές στις οποίες έχει προσροφηθεί το παλλάδιο είναι και αυτές στις οποίες αρχίζει να αποτίθεται ο χαλκός στο επόμενο στάδιο της επιχάλκωσης, καθώς το παλλάδιο είναι καταλύτης της απόθεσης αυτής (βλ. μέρος (iii) του παρόντος υποκεφαλαίου).

Άλλες μέθοδοι ενεργοποίησης

Πρόσφατα προτάθηκε η παράκαμψη του σταδίου της ευαισθητοποίησης με SnCl₂ με επεξεργασία του υποστρώματος με πλάσμα ή με UV-laser σε ατμόσφαιρα που περιέχει άζωτο (υπό μορφή N₂ ή NH₃). Η μέθοδος βασίζεται στην ισχυρή συγγένεια του παλλάδιου προς το άζωτο: το άζωτο που προσροφάται στην επιφάνεια βοηθάει τη μετέπειτα προσρόφηση και του παλλαδίου πάνω σε αυτή ⁽¹⁷⁾.

Επομένως για τα πολυμερή, που διαθέτουν ενεργές επιφάνειες αζώτου, όπως η πολυπυρρόλη (polypyrrole) και η πολυανιλίνη (polyaniline), το βήμα αναγωγής («ευαισθητοποίησης») με SnCl₂ κρίνεται περιττό. Πράγματι, έχει αποδειχθεί ότι πολλά πολυμερή, όπως η πολυπυρρόλη και η πολυανιλίνη με το ευρύ φάσμα των ενδογενών σταδίων οξειδωσης τους, μπορούν να υποβληθούν την αυθόρμητη

προσρόφηση Pd μέσω της αποφόρτισης των ιόντων του παλλαδίου (Pd^{2+}), που βρίσκονται σε διάλυμα οξέος του παλλαδίου στη στοιχειώδη μορφή τους (Pd) ⁽¹⁷⁾. Η χρήση της πολυπυρρόλης στην electroless απόθεση χαλκού συζητείται περαιτέρω σε παρακάτω υποκεφάλαιο.

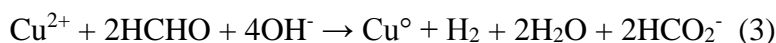
Η απαλοιφή του σταδίου ενεργοποίησης με SnCl_2 οδηγεί σε μείωση των ρευστών αποβλήτων της διαδικασίας, η οποία έτσι γίνεται φιλικότερη προς το περιβάλλον ⁽¹⁷⁾.

Λεπτομέρειες βιομηχανίας κατασκευής PCB

Στη βιομηχανία κατασκευής PCB, η ενεργοποίηση μέσω της χρήσης ενός καταλύτη γίνεται από δύο δεξαμενές ⁽²⁷⁾. Αρχικά γίνεται μια προ-εμβάπτιση για την προστασία του ακριβού λουτρού ενεργοποίησης (επίσης αποκαλούμενου λουτρού καταλύτη) σε δεξαμενή, που περιέχει συνήθως υδροχλωρικό οξύ και ενδεχομένως χλωριούχο κασσίτερο ή χλωριούχο νάτριο ⁽²⁷⁾. Αυτό καθ' αυτό το λουτρό ενεργοποίησης αποτελείται από υδροχλωρικό οξύ, χλωρίδιο κασσίτερου και χλωρίδιο παλλάδιου. Τα ιόντα Sn^{+2} αποφορτίζουν τα ιόντα Pd^{+2} σε Pd, τα οποία αποτίθενται στην επιφάνεια.

(iii) Απόθεση του χαλκού

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται κυρίως στη χημική (electroless) απόθεση χαλκού είναι το υδροξείδιο του νατρίου, η φορμαλδεΰδη, το EDTA (ή άλλος συμπλοκοποιητής [chelator]), και ένα άλας χαλκού ⁽²⁷⁾. Κατά τη μέθοδο αυτή, στη σύνθετη αντίδραση της επιχάλκωσης (βλ. αντίδραση 3), η οποία καταλύεται από το παλλάδιο, η φορμαλδεΰδη αποφορτίζει τα ιόντα χαλκού σε μεταλλικό χαλκό, ενώ αυτή υφίσταται οξείδωση και μετατρέπεται σε μυρμηκικό οξύ.



Κατά τη διαδικασία, η φορμαλδεΰδη (που οξειδώνεται), το υδροξείδιο του νατρίου (που διασπάται), και ο αποτιθέμενος χαλκός (που ανάγεται) πρέπει να ανανεώνονται στο διάλυμα συχνά ⁽²⁷⁾.

Τα λουτρά χαλκού μπορούν να διαιρεθούν σε δύο τύπους: βαριά λουτρά απόθεσης (με σκοπό να παράγουν 75 έως 125 μm απόθεσης χαλκού) και ελαφριά λουτρά απόθεσης (20 έως 40 μικροϊντσες απόθεσης χαλκού) ⁽²⁷⁾.

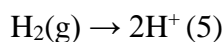
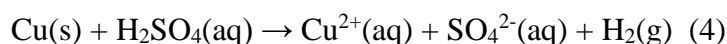
Στη βιομηχανία παραγωγής PCB η ελαφριά απόθεση εφαρμόζεται σαν προστάδιο πριν από την ηλεκτρολυτική επιχάλκωση. Αντίθετα, η πιο συχνά εφαρμοζόμενη βαριά απόθεση μπορεί να επιζήσει της εξωτερικής διαδικασίας «χάραξης» (etching) του επιθυμητού σχεδίου ηλεκτρικού κυκλώματος στην επιφάνεια. Στη δεύτερη αυτή περίπτωση ακολουθεί πάλι ηλεκτρολυτική επιχάλκωση για την ολοκλήρωση της κατασκευής του PCB ⁽²⁷⁾.

Στα περισσότερα βαριά λουτρά απόθεσης η ανανέωση αυτή γίνεται αυτόματα με διαδικασίες επαναπλήρωσης με χρωματόμετρα (colorimeters) ελέγχου μέσα στις δεξαμενές. Οι διαδικασίες ελαφριάς απόθεσης μπορούν να ελεγχθούν με συνεχή χημική ανάλυση του διαλύματος. Η φορμαλδεΰδη είναι παρούσα στα ελαφριά λουτρά απόθεσης σε μια συγκέντρωση 3 έως 5 g/l και περίπου 10 g/l στα βαριά λουτρά απόθεσης ⁽²⁷⁾.

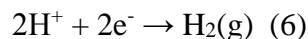
Όταν εφαρμόζεται η ελαφριά απόθεση, το επόμενο βήμα στη διαδικασία πρέπει να είναι η ηλεκτρολυτική απόθεση χαλκού. Δηλαδή, αντί να γίνει μια πλήρης

επιχάλκωση της επιφάνειας από την αρχή (όπου συνήθως αποτίθεται 1 mm χαλκού τόσο στις οπές του PCB όσο και στην επιφάνεια του), γίνεται μια στιγμιαία (flash) επιχάλκωση σχεδιασμένη μόνο για να προσθέσει αρκετό χαλκό στις οπές για να «επιζήσει η επιφάνειά τους (των οπών) της διαδικασίας απεικόνισης/«χάραξης» του σχεδίου του ηλεκτρονικού κυκλώματος. Οι καλυμμένες με στιγμιαία επικάλυψη επιφάνειες επιστρέφουν στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση χαλκού μετά από την απεικόνιση για να καλυφθούν με χαλκό μέχρι το απαραίτητο πάχος. Αυτό το διπλό βήμα επιχάλκωσης και το συνεπαγόμενο υψηλότερο κόστος σε χρόνο και χρήμα έχει κάνει τη βαριά απόθεση την πιο κοινή electroless διαδικασία απόθεσης χαλκού ⁽²⁷⁾.

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο διάλυμα της επιχάλκωσης περιγράφονται παρακάτω.



Δυνατότητες για μελλοντική διερεύνηση: Ίσως η αλλαγή του pH αλλάζει ευνοϊκά και την ισορροπία των αντιδράσεων.



Δυνατότητες για μελλοντική διερεύνηση: Πιθανό πρόβλημα καθώς το αέριο Γ2 παρεμποδίζει την απόθεση στρώματος χαλκού καλής πρόσφυσης – εμφανίζεται στην περίπτωση μεγάλης έντασης ρεύματος.

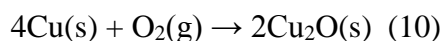
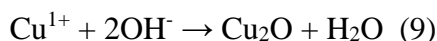
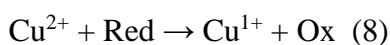
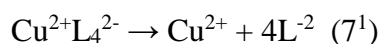
Μια άλλη αντίδραση η οποία αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι λαμβάνει χώρα είναι η αναγωγή του οξυγόνου ⁽⁴⁴⁾, όπου αναφέρεται η χρήση της Kelvinprobe για να δει κανείς την εξέλιξη των αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της επιχάλκωσης. Σύμφωνα με αυτή την πηγή, η μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου μειώνει την ανάπτυξη χημικών ουσιών, που παρεμβαίνουν στη διεπιφάνεια μεταξύ επόξει και πολυμερούς.

Σχηματισμός πυρήνων Cu₂O

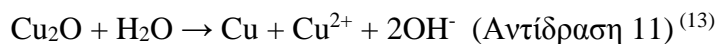
Ορισμένοι ερευνητές αναφέρουν πως ο χαλκός αποτίθεται πάνω στο υπόστρωμα με μια διαδικασία πυρήνωσης. Πράγματι και σε δικά μας πειράματα παρατηρήσαμε τη δημιουργία παρόμοιων πυρήνων στην αρχή της διαδικασίας επιχάλκωσης (κυρίως σε περιπτώσεις επιχάλκωσης με ανάδευση, ενώ απουσία ανάδευσης ήταν πιο έντονος ο σχηματισμός δενδριτικών δομών του χαλκού στην επιφάνεια – βλ. παρακάτω).

Οι Nawafune et al. έχουν αναφέρει το σχηματισμό Cu_2O στο ηλεκτρολυτικό στρώμα χαλκού. Κατά συνέπεια, με βάση παρατηρήσεις είναι δυνατό να γίνει αποδεκτός ο σχηματισμός Cu_2O κοντά στο μεταναστεύον μέτωπο του χαλκού⁽⁴⁵⁾.

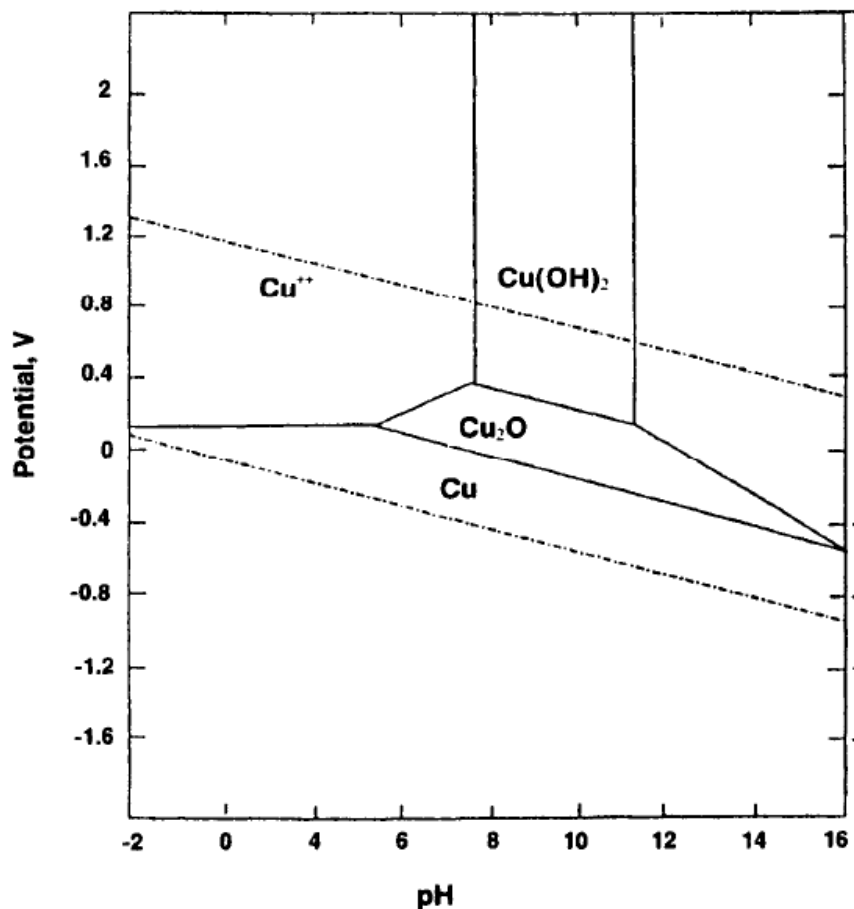
Οι αιτίες του σχηματισμού των μορίων Cu_2O και της μετέπειτα αύξησης των κρυστάλλων του χαλκού πάνω σε αυτά είναι οι εξής: Όταν η σταθερότητα του συμπλόκου του Cu^{2+} είναι σχετικά χαμηλή, το Cu_2O μπορεί να σχηματιστεί παρουσία Cu^{+1} σε ένα αλκαλικό διάλυμα. Τα ιόντα Cu^{+1} σχηματίζονται παρουσία μιας αναγωγικής ουσίας (Red). Οι πυρήνες χαλκού θεωρείται ότι σχηματίζονται με βάση τις παρακάτω αντιδράσεις.



Στη συνέχεια, η αντίδραση μπορεί να προχωρήσει όπως προτείνεται από τον Lukes, ως εξής:

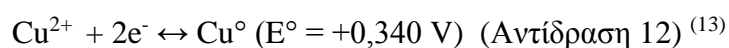


¹ Το γράμμα “L” (Ligant) δείχνει ότι ο χαλκός βρίσκεται υπό τη μορφή συμπλόκου.

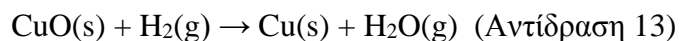


Σχήμα 21 – Διάγραμμα Pourbaix για τον χαλκό ⁽⁴⁶⁾

Η τελική απόθεση χαλκού είναι μία αναγωγή των ιόντων του προς ατομικό χαλκό.



Κατά τη διάρκεια αυτής της αντίδρασης μπορεί να λαμβάνει χώρα και η αντίδραση μεταξύ CuO και αερίου υδρογόνου προς ατομικό πάλι χαλκό.



Χρήση διαλύματος επιτάχυνσης

Με τη μέθοδο αυτή, ο κασσίτερος αφαιρείται από τα μόρια του καταλύτη Pd/Sn με εμφύσηση σε ένα διάλυμα επιτάχυνσης (accelerating solution), που περιέχει ιόντα χαλκού. Έτσι τα ιόντα του χαλκού ανάγονται προς μεταλλικό χαλκό (ο οποίος

αποτίθεται μαζί με το παλλάδιο), ενώ ταυτόχρονα τα ανεπιθύμητα ιόντα Sn^{2+} οξειδώνονται σε Sn^{4+} .

Τα παραμένοντα στο διάλυμα ιόντα Sn^{+2} και Sn^{+4} αφαιρούνται επιλεκτικά από την επιφάνεια από τον επιταχυντή (accelerator) (επίσης αποκαλούμενο μετα-ενεργοποιητή post-activator) δημιουργώντας κolloειδές διάλυμα με αυτά. Το φθοροβορικό οξύ είναι ένας κοινός επιταχυντής, όπως είναι άλλωστε και τοθειικό οξύ με την υδραζίνη⁽²⁷⁾. Η απομάκρυνση αυτών των ιόντων γίνεται διότι τα ιόντα Sn^{2+} δημιουργούν κolloειδές $\text{Sn}(\text{OH})_2$ με τα ιόντα OH^- του διαλύματος επιχάλκωσης, κάτι που τελικά μειώνει την ταχύτητα της όλης αντίδρασης απόθεσης του χαλκού (καθώς τα ιόντα OH^- βρίσκονται στο αριστερό σκέλος της αντίδρασης απόθεσης χαλκού και μείωση της συγκέντρωσής τους κατευθύνει την αντίδραση προς τα «αριστερά», ήτοι προς τα προϊόντα της).

Στην πράξη, συνήθως μετά από το βήμα της ενεργοποίησης, η επιφάνεια ξεπλένεται με καυστικό νάτριο (accelerator ή enhancer).

Αυτή η μέθοδος αναφέρθηκε αρχικά από τον Okabayashi. Η διαδικασία επιταχύνει εντυπωσιακά τη διάδοση του μετώπου της απόθεσης μετάλλων με άμεση επιμετάλλωση. Για την επιχάλκωση για παράδειγμα, σύμφωνα με τον Dietz, θεωρείται ότι με την εμφάνιση σε διάλυμα επιτάχυνσης το οποίο περιέχει ιόντα χαλκού, ο χαλκός αποτίθεται στον καταλύτη (Pd), και ότι ο κατατεθειμένος αυτός (κατά το βήμα της επιτάχυνσης) χαλκός βελτιώνει ακόμα περισσότερο την αγωγιμότητα της επιφάνειας και την ομοιομορφία της διάδοσης του μετώπου του χαλκού. Εντούτοις, δεν υπάρχει κανένα άμεσο στοιχείο που να υποστηρίζει το μηχανισμό αυτό μέσω της λεπτομερούς παρατήρησης της δομής της επιφάνειας, που παράγεται μετά από κάθε βήμα της διαδικασίας. Μια εξήγηση στην αξιοπρόσεκτη επίδραση των ιόντων χαλκού, που προστέθηκαν στο διάλυμα επιτάχυνσης στην ταχύτητα διάδοσης του μετώπου επιχάλκωσης, εξηγήθηκε από έναν τροποποιημένο μηχανισμό σταδιακής διάδοσης του μετώπου μέσω των διασκορπισμένων ατόμων χαλκού στην επιφάνεια. Η προνομιακή απόθεση ατόμων χαλκού κοντά στα ήδη αποτεθειμένα (κατά την ενεργοποίηση) άτομα χαλκού θεωρείται ότι συνδέεται με το σχηματισμό πυρήνων Cu_2O , οι οποίοι ενεργούν ως περιοχί έναρξης της απόθεσης του χαλκού στην επιφάνεια⁽⁴⁵⁾.

Πιθανοί μηχανισμοί απόθεσης χαλκού

Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί για την απόθεση του χαλκού στην επιφάνεια, μερικοί από τους οποίους αναλύονται στη συνέχεια.

(i) Μηχανισμός των Weng και Landau

Οι Weng και Landau πρότειναν ένα σταδιακό μηχανισμό διάδοσης του «μετώπου» του χαλκού που αποτίθεται, στον οποίο οι πυρήνες παλλάδιου θεωρούνται απλώς ως «σκαλοπάτια», τα οποία χρησιμεύουν ως διαδοχικώς ενεργοποιημένα μικροηλεκτρόδια: δηλαδή, οι διασκορπισμένοι πυρήνες παλλάδιου «τραβούν» την άκρη του μετώπου απόθεσης μπροστά, διαμορφώνοντας την αιχμηρή γεωμετρία ακίδων που παρατηρείται. Αυτός ο μηχανισμός εξηγεί επαρκώς τη διαδικασία της άμεσης επιχάλκωσης, όπως κάνουν και άλλοι μηχανισμοί που έχουν προταθεί για τις περιπτώσεις, που η επιφάνεια καλύπτεται με παλλάδιο ή άλλα αγώγιμα υλικά υπό μορφή πυρήνων. Σε αυτούς συμπεριλαμβάνονται ο μηχανισμός, που βασίζεται στην

προνομιακή δυνατότητα πρόσβασης του χαλκού, που βρίσκεται στο διάλυμα στην αιχμηρή άκρη του μετώπου του χαλκού αλλά και ο μηχανισμός που βασίζεται στην κινητική της διάδοσης της άκρης του μετώπου ⁽⁴⁵⁾.

(ii) Μηχανισμός των Bladon et al.

Οι Bladon et al. προτείνουν το μηχανισμό της «σταδιακής διάδοσης με συνεχή ύπαρξη αγωγιμότητας». Υποστήριξαν ότι τα σταθερά μόρια του θειούχου παλλάδιου με διάμετρο 4.5 nm σε επαφή μεταξύ τους, διαμορφώνονται από την εμβάπτιση της επιφάνειας σε διάλυμα θειούχου παλλαδίου και την καλύπτουν ολόκληρη, παρέχοντας με αυτόν τον τρόπο ηλεκτρική αγωγιμότητα. Εν συνεχεία ο χαλκός αποτίθεται πάνω σε αυτό το αγώγιμο στρώμα. Οι ίδιοι ερευνητές θεωρούν επίσης σημαντική την αλλαγή του δυναμικού της επιφάνειας κατά τη διάρκεια της διάδοσης του μετώπου του χαλκού, κάτι το οποίο επηρεάζει την ταχύτητα της επιχάλκωσης ⁽⁴⁵⁾.

(iii) Μηχανισμός των Yang et al.

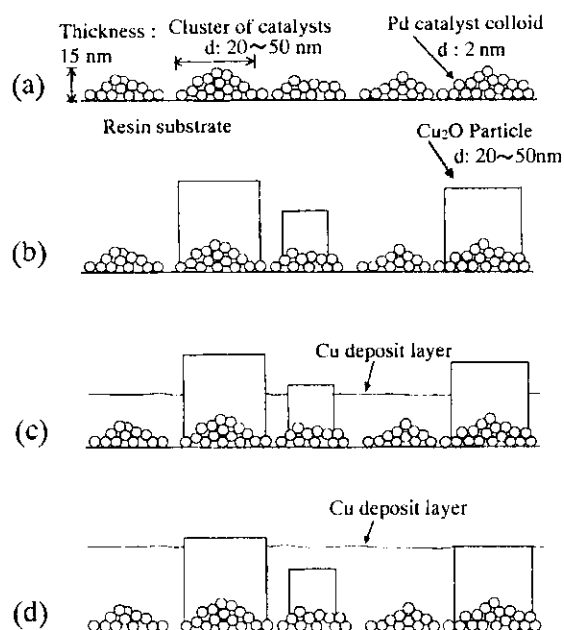
Ορισμένοι επιστήμονες θεωρούν ότι η διαδικασία της άμεσης επιχάλκωσης δεν μπορεί να εξηγηθεί απλώς από την άποψη της αλλαγής στην αγωγιμότητα της επιφάνειας (ήτοι ότι η αυξημένη αγωγιμότητα της επιφάνειας λόγω ύπαρξης του Pd, βοηθάει τη μετέπειτα απόθεση του χαλκού), καθώς αν και η αγωγιμότητα του αγώγιμου film πολυμερούς, που χρησιμοποιείται για την άμεση επιχάλκωση ως εναλλακτικός τρόπος να παρασχεθεί η αγωγιμότητα στο υπόστρωμα, είναι πολύ υψηλότερη από αυτή του υμένα (film) του θειούχου παλλάδιου, το πρώτο παρουσιάζει πολύ πιο μικρό ρυθμό επιχάλκωσης από το τελευταίο. Οι Yang et al. εξήγησαν το μεγάλο ρυθμό επιχάλκωσης στο σύστημα του θειούχου παλλάδιου από τη δυνατότητα που έχει το θείο να παίζει το ρόλο «γέφυρας» μεταξύ των ιόντων παλλάδιου και χαλκού, κάτι το οποίο προκαλεί την επιτάχυνση της αποφόρτισης των ιόντων χαλκού, όταν εφαρμόζεται ρεύμα στο σύστημα ⁽⁴⁵⁾.

(iv) Μηχανισμός των S. Ono, K. Naitoh and T. Osaka

Ένα σχηματικό μοντέλο του αρχικού σταδίου διάδοσης της επιχάλκωσης με βάση το μηχανισμό που πρότειναν οι Ono, Naitoh και Osaka δίνεται στο Σχήμα 22 ⁽⁴⁵⁾.

Μετά την ενεργοποίηση της επιφάνειας, τα προσροφημένα μόρια καταλύτη Pd, περίπου 2 nm στο μέγεθος και τα οποία συνθέτουν συστοιχίες 20-50 nm στο μέγεθος, καλύπτουν ένα μεγάλο τμήμα της επιφάνειας των υποστρωμάτων μετά από την επιτάχυνση (Σχήμα 22α).

Κατά το στάδιο της επιτάχυνσης σχηματίζονται άτομα οξειδίου του χαλκού (Cu₂O) στη συστάδα του καταλύτη Pd ακριβώς πριν από τη διάδοση του χαλκού (Σχήμα 22β). Πάνω σε αυτά τα άτομα Cu₂O σχηματίζεται χαλκός κατά το ίδιο στάδιο (της επιτάχυνσης). Τα ιόντα Cu⁺¹ θα μπορούσαν να διαμορφώνονται από την ηλεκτροχημική αποφόρτιση των ιόντων Cu²⁺ υπό την ιδιαίτερα πολωμένη κατάσταση, που επικρατεί στο διάλυμα της ηλεκτρόλυσης ή/και πιθανώς από την επιρροή άλλων σύνθετων ενώσεων.



Σχήμα 22 – Σχηματική αναπαράσταση της αρχικής διαδικασίας διάδοσης του μετάλλου του χαλκού σε υπόστρωμα ρητίνης, (α) προσροφημένες κolloειδείς συστοιχίες Pd που διαμορφώνονται μετά από την επιτάχυνση, (β) δημιουργία κυβικών μορίων Cu_2O πριν από την έναρξη της επιχάλκωσης, (γ) οι αρχικές αποθέσεις χαλκού γίνονται μεταξύ των κυβικών μορίων Cu_2O , (δ) Η απόθεση Cu ενσωματώνει τα άτομα Cu_2O μεταξύ των ατόμων του χαλκού

Μετά από το σχηματισμό των κρυστάλλων Cu_2O στις συστοιχίες του Pd, ο μεταλλικός χαλκός αποτίθεται σύμφωνα με την $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$ (Αντίδραση 11. Αμέσως μετά το μέτωπο χαλκού προωθείται για να καλύψει όλο το μόριο Cu_2O με γρήγορη ηλεκτραπόθεση (χαλκού). Η διαδικασία επιτάχυνσης (acceleration) παρουσία ιόντων χαλκού φαίνεται να παρέχει περιοχές ενεργοποίησης για το σχηματισμό φύτρων Cu_2O στο στρώμα των καταλυτών. Οι κρύσταλλοι Cu_2O φαίνεται να δρουν σαν απολύτως αποτελεσματικοί καταλύτες της επιχάλκωσης, μαζί με τον καταλύτη Pd⁽⁴⁵⁾.

Ο σχηματισμός των μορίων Cu_2O ακολουθείται αμέσως από την επίπεδη απόθεση του στρώματος χαλκού (στάδιο επιχάλκωσης), περίπου λιγότερο από 30 nm στο πάχος, το οποίο αποτελείται από μικροκρυστάλλους 10-20 nm στο μέγεθος (Σχήμα 22γ)⁽⁴⁵⁾. Αυτό το αρχικό στρώμα χαλκού εμφανίζεται να είναι μαύρο λόγω της κβαντικής επίδρασης του μεγέθους τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Όταν το στρώμα χαλκού γίνεται παχύτερο από το πάχος των μορίων Cu_2O , το χρώμα της επιφάνειας αλλάζει προς το μεταλλικό χρώμα του χαλκού.

Όταν ολόκληρη η επιφάνεια του υποστρώματος καλύπτεται με χαλκό, ένα ενδεικτικό πάχος του στρώματος είναι περίπου 2.5 μm , με το ρυθμό απόθεσης να είναι ενδεικτικά ίσος με $1.25 \times 10^{-4} \text{ mm/s}$ ⁽⁴⁵⁾.

Οι Ono, Naitoh και Osaka⁽⁴⁵⁾ βρήκαν ότι ο ρυθμός πλευρικής διάδοσης είναι 10.000 φορές μεγαλύτερος από το ρυθμό κάθετης αύξησης του χαλκού. Σε πειράματα που διεξήγαγαν οι Weng et al., ο ρυθμός πλευρικής διάδοσης ήταν 80 φορές μεγαλύτερος από το ρυθμό κάθετης αύξησης.

Αν και η επίδραση των πρόσθετων ουσιών (ήτοι τα ιόντα Cu^{2+} μέσα στο διάλυμα επιτάχυνσης/acceleration) μπορεί να είναι σημαντική στην παρούσα περίπτωση, είναι δύσκολο να εξηγηθεί η υψηλότερη ταχύτητα απόθεσης χαλκού μόνο από τις πρόσθετες αυτές ουσίες, καθώς αυτές δεν είναι ένας ουσιαστικός παράγοντας στην ταχύτητα διάδοσης, σύμφωνα με τον Weng ⁽⁴⁵⁾.

Με άλλα λόγια, η μεγάλη ταχύτητα διάδοσης του μετώπου του χαλκού είναι δύσκολο να εξηγηθεί μόνο από τη βελτίωση της αγωγιμότητας της επιφάνειας.

Ένας μηχανισμός σταδιακής διάδοσης του μετώπου, στον οποίο όλα τα παραπάνω λαμβάνονται υπόψη, θα είναι ένας μηχανισμός στον οποίο τόσο οι κρύσταλλοι Cu_2O , όσο και ο καταλύτης Pd και τα διασκορπισμένα στο στρώμα του καταλύτη μόρια χαλκού, διαδραματίζουν έναν κρίσιμο ρόλο για την απόθεση του χαλκού ⁽⁴⁵⁾.

II. Λοιπές μέθοδοι

Για λόγους απλοποίησης της διαδικασίας και μείωσης των αποβλήτων, έχουν γίνει προσπάθειες να εφαρμοστεί η άμεση διαδικασία επιμετάλλωσης (direct plating process), όπου ένα μέταλλο μπορεί να αποτίθεται απ' ευθείας πάνω σε ένα ηλεκτρικά μη-αγώγιμο υπόστρωμα καθιστώντας το ημι-αγώγιμο. Η μέθοδος περιλαμβάνει την κατεργασία της μη-αγώγιμης επιφάνειας με ένα *κολλοειδές διάλυμα παλλαδίου* (palladium colloid) που σχηματίζει ένα ημι-αγώγιμο φιλμ των κολλοειδών σωματιδίων του παλλαδίου πάνω στη μη αγώγιμη επιφάνεια ⁽⁴³⁾.

Άλλες μέθοδοι περιλαμβάνουν την απευθείας απόθεση πυρήνων μετάλλου με εμφύσηση της μη-αγώγιμης επιφάνειας σε ένα κολλοειδές διάλυμα κασσιτέρου-παλλαδίου, τη χρήση ενός καταλύτη ο οποίος υποβάλλεται σε επεξεργασία με ένα υδατικό διάλυμα ενός χαλκογόνου (chalcogenide) [όπως με θειικό του διάλυμα] για να μετατρέψει την καταλυτική επιφάνεια επικαλύπτοντας την με χαλκογόνο ώστε να επιτευχθούν ταχύτεροι ρυθμοί επιμετάλλωσης ή τη χρήση ενός σταθερού κολλοειδούς διαλύματος ενός προσχηματισμένου καταλυτικού χαλκογόνου στην υπό επιχάλκωση επιφάνεια. Σε επόμενα στάδια η μη-αγώγιμη επιφάνεια μπορεί να επιχάλκωθεί ηλεκτροχημικά (electroplated) ⁽⁴³⁾.

2.2.3 Τεχνικές Through-Hole Plating με Πολυπυρρόλη

Τα βασικά στοιχεία των μεθόδων χημικής επιχάλκωσης οπών με τη βοήθεια της πολυπυρρόλης περιγράφονται στο παρόν υποκεφάλαιο.

I. Πολυπυρρόλη και παλλάδιο απουσία ρεύματος

Η επιμετάλλωση μη-αγώγιμων επιφανειών με χαλκό μπορεί επίσης να επιτευχθεί απουσία ρεύματος (electrolessly), μέσω της δημιουργίας ενός στρώματος (film) αγώγιμου πολυμερούς, όπως πολυπυρρόλης (PPy) ή πολυανιλίνης, στην επιφάνεια και της εν συνεχεία επιμετάλλωσης αυτού του film πολυμερούς μέσω της διαδοχικής επένδυσης του με παλλάδιο και στη συνέχεια με χαλκό απουσία ρεύματος, απουσία του βήματος ευαισθητοποίησης με SnCl_2 ⁽¹⁷⁾. Παρακάτω αναλύεται η περίπτωση της χρήσης πολυπυρρόλης για την επιχάλκωση με παλλάδιο απουσία του βήματος ευαισθητοποίησης με SnCl_2 .

Στάδια της μεθόδου

(i) Σύνθεση του film PPy

Όπως αναφέρθηκε στην αρχή της παρούσας μελέτης, η πολυπυρρόλη (poly(pyrrrole-PPy)) είναι ένα από τα εκτενέστερα μελετημένα αγώγιμα πολυμερή, λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητάς της, της καλής περιβαλλοντικής της σταθερότητας, τις ενδιαφέρουσες οξειδοαναγωγικές ιδιότητες, που συνδέονται με τα ετεροάτομα στην αλυσίδα της και της ευκολίας της σύνθεσης της με χημικές ή ηλεκτροχημικές μεθόδους.

Η πολυπυρρόλη μπορεί να παρασκευαστεί με διάφορους τρόπους. Αν και οι χημικές και οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι σύνθεσης χρησιμοποιούνται συνήθως στο εργαστήριο με την ίδια συχνότητα, η ηλεκτροχημική μέθοδος σύνθεσης έχει ένα ιδιαίτερο πλεονέκτημα, ως προς τη χημική μέθοδο δεδομένου ότι τα υλικά μπορούν να παραχθούν επί τόπου (in situ) στο ηλεκτρόδιο με μορφή film χωρίς να υπάρχει ανάγκη για ενδιάμεση επεξεργασία. Η ηλεκτροχημική μέθοδος, επομένως, είναι μια απλή μέθοδος για την παραγωγή των ιδιαίτερα αγώγιμων film PPy ⁽¹⁷⁾. Ωστόσο η ηλεκτροχημική μέθοδος παρασκευής δεν μπορεί φυσικά να ακολουθηθεί στην περίπτωση της επιμετάλλωσης μονωτών, καθώς τότε το υπόστρωμα δεν είναι αγώγιμο και δεν επιτρέπει την ηλεκτρολυτική απόθεση της πολυπυρρόλης.

(ii) Αποπρωτονίωση και αναγωγή των film PPy

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2 (Πολυπυρρόλη), η εμβολιασμένη πολυπυρρόλη μπορεί να υπάρχει σε πολλά στάδια οξείδωσης.

Έχει διαπιστωθεί ότι μόνο το πλήρως ανηγμένο film PPy μπορεί να αποφορτίσει τα ιόντα παλλάδιου σε μέταλλο παλλάδιου (Pd) σε σημαντικές ποσότητες, από διαλύματα $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ή PdCl_2 ⁽¹⁷⁾. Έτσι, τα film της ντοπαρισμένης πολυπυρρόλης αποφορτίζονται πλήρως για να μπορέσουν να βοηθήσουν στη μετέπειτα απορρόφηση παλλαδίου πάνω τους. Η ίδια διαδικασία μπορεί να εφαρμοστεί και σε μη

εμβολιασμένη πολυπυρρόλη, η οποία επίσης είναι σε ανηγμένη κατάσταση (το μονομερές της πυρρόλης οξειδώνεται κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού).

Πρακτικά και όσον αφορά τα film PPy-TSA, αυτά αποπρωτονώνονται (αποντοπαρίζονται/ απεμβολιάζονται) με επεξεργασία με 1 M NaOH για 18 h. Μετά από την αποπρωτονίωση, τα film πλένονται με άφθονα ποσά αποσταγμένου νερού για να απαλλαγούν από υπόλοιπα του NaOH και στη συνέχεια ξηραίνονται υπό μειωμένη πίεση ⁽¹⁷⁾. Για να ληφθούν οι πλήρως ανηγμένες (reduced) επιφάνειες PPy, τα film επεξεργάζονται με περίσσεια υδραζίνης (hydrazine) για 1h. Στη συνέχεια τα film πλένονται με αποσταγμένο νερό και ξηραίνονται υπό μειωμένη πίεση.

Δεδομένου ότι τα ανηγμένα film PPy είναι ευαίσθητα στο οξυγόνο, χρησιμοποιούνται για την προσρόφηση παλλάδιου και την εν συνεχεία επιχάλκωση πολύ σύντομα μετά από την προετοιμασία τους ⁽¹⁷⁾.

(iii) Προσρόφηση παλλάδιου

Μετά την αποφόρτιση του film της πολυπυρρόλης, η επιφάνεια βυθίζεται σε κατάλληλο διάλυμα, που περιέχει ιόντα παλλάδιου. Το παλλάδιο είναι απαραίτητο για την κατάλυση της εν συνεχεία επιχάλκωσης της επιφάνειας απουσία ρεύματος (ωστόσο η μέθοδος του εργαστηρίου μας δε χρησιμοποιεί καθόλου παλλάδιο, το οποίο αποτελεί μια εξαιρετικά βλαβερή για το περιβάλλον ουσία).

Η ύπαρξη της πολυπυρρόλης στις διάφορες εναλλάξιμες ενδογενείς καταστάσεις οξείδωσης που προαναφέρθηκαν, έχει σαν αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απόθεση παλλάδιου στην επιφάνεια του ABS. Αναλυτικότερα, η αυθόρμητη και συνεχής αποφόρτιση ιόντων Pd^{2+} , από το όξινο διάλυμά τους στη στοιχειώδη μορφή τους (Pd) συνδέεται με μια αύξηση της ενδογενούς κατάστασης οξείδωσης του πολυμερούς και με μια ταυτόχρονη επαναπρωτονίωση (reprotonation) του οξειδωμένου πολυμερούς στο όξινο διάλυμα ⁽¹⁷⁾.

Η αποφόρτιση (αναγωγή) των ιόντων Pd^{+2} (σε όξινο διάλυμα) σε Pd πάνω στο film της PPy, συνοδεύεται από μια ταυτόχρονη αύξηση στην ενδογενή κατάσταση οξείδωσης και του επιπέδου εμβολιασμού (doping level) του film της πολυπυρρόλης ⁽¹⁷⁾. Η διαδικασία είναι παρόμοια για όλα τα είδη της πολυπυρρόλης, αν και μικρές διαφορές είναι δυνατόν να υπάρξουν μεταξύ των διαφόρων ειδών PPy. Με άλλα λόγια η αύξηση στην ενδογενή κατάσταση οξείδωσης του film συνοδεύεται με την ταυτόχρονη διαδικασία της αποφόρτισης (αναγωγής) παλλάδιου από Pd^{+2} σε Pd. Μόνο η πλήρως ανηγμένη (reduced) πολυπυρρόλη (PPy^0) μπορεί να προκαλέσει την αποφόρτιση μιας μεγάλης ποσότητας ιόντων Pd^{+2} σε μεταλλική μορφή. Το ίδιο το film της πολυπυρρόλης οξειδώνεται στη διαδικασία ⁽¹⁷⁾.

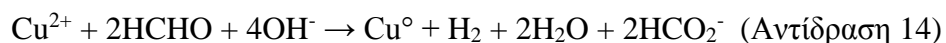
Για παράδειγμα για την προσρόφηση παλλάδιου από film πολυπυρρόλης ντοπαρισμένης με TSA οι Lim, Kang και Neoh ⁽¹⁷⁾ χρησιμοποίησαν διάλυμα νιτρικών αλάτων παλλάδιου (που περιέχει $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} Pd^{2+}$ σε 0,5 M HNO_3), αραιωμένο 10 φορές με 0.5 M HNO_3 και διάλυμα χλωριδίου του παλλάδιου (που περιέχει 5% κ.β. $PdCl_2$ σε διάλυμα 10% κ.β. HCl), ομοίως αραιωμένο σε $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} Pd^{2+}$ σε 0.5 M HCl. Στη συνέχεια η ντοπαρισμένη και πλήρως ανηγμένη PPy βυθίζεται σε 10ml του διαλύματος για ένα προκαθορισμένο χρονικό διάστημα. Μετά από την απομάκρυνση των υπό κατεργασία επιφανειών από το ιοντικό διάλυμα παλλάδιου, ξεπλένονται

ενδεδεγώς με αποσταγμένο νερό. Τα film PPy που επικαλύφθηκαν με παλλάδιο με την παραπάνω διαδικασία είναι πλέον έτοιμα για την επιχάλκωσή τους απουσία ρεύματος (electroless copper plating) ⁽¹⁷⁾.

(iv) Απόθεση χαλκού απουσία ρεύματος

Μετά την απόθεση παλλαδίου στην επιφάνεια, αυτή βυθίζεται σε κατάλληλο λουτρό επιχάλκωσης. Εκεί, τα ιόντα χαλκού που υπάρχουν μέσα στο διάλυμα αποφορτίζονται προς μεταλλικό χαλκό, ο οποίος αποτίθεται στην επιφάνεια.

Η συνολική διαδικασία επιχάλκωσης απουσία ρεύματος μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω αντίδραση:



η οποία, όπως προαναφέρθηκε, καταλύεται από το παλλάδιο. Αναλυτικότερα, κατά την αντίδραση αυτή η φορμαλδεΰδη (HCHO) οξειδώνεται προς μυρμηκικό οξύ (HCOOH), το οποίο εν συνεχεία διασπάται και δίνει υδρογόνο (H₂), το οποίο εκλύεται κατά την αντίδραση. Την ίδια στιγμή, τα ιόντα του χαλκού (Cu²⁺) ανάγονται προς μεταλλικό χαλκό, ο οποίος έτσι αποτίθεται πάνω στην υπό επεξεργασία επιφάνεια.

Μια χαρακτηριστική σύνθεση του διαλύματος της επιχάλκωσης, την οποία χρησιμοποίησαν οι Lim, Kang και Neoh ⁽¹⁷⁾, είναι η ακόλουθη: 0.7 % κ.β. CuSO₄·5H₂O, 2.5% κ.β. τρυγικό (tartrate) κάλιο νάτριο, 0.4% κ.β. υδροξείδιο νατρίου και 1% κ.β. φορμαλδεΰδη.

Η διαδικασία επιχάλκωσης μετά από το βήμα λήψης παλλαδίου εξαρτάται έντονα από την αναλογία [Pd]/[N] στο film. Μέσω μετρήσεων φασματοσκοπίας XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy/ Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X) και φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων Auger, έχει προταθεί από ερευνητές ότι κατά τη διάρκεια αυτής της electroless διαδικασίας επιχάλκωσης, τα ιόντα Cu²⁺ αποφορτίζονται αρχικά σε Cu⁺¹ στην επιφάνεια του film της PPy πριν από την πλήρη αποφόρτισή τους σε μεταλλικό χαλκό προς σχηματισμό της τελικής επιχάλκωσης ⁽¹⁷⁾.

Η μέθοδος μας επιχείρησε να αντικαταστήσει τη μέθοδο αυτή.

II. Με πολυπυρρόλη χωρίς παλλάδιο

Η μέθοδος επιχάλκωσης οπών με τη χρήση πολυπυρρόλης περιγράφεται εδώ ^(13, 47, 48, 49, 50). Η αναλυτική περιγραφή της συγκεκριμένης μεθόδου του εργαστηρίου μας – η οποία διαφέρει είναι βελτίωση αυτής που περιγράφεται σε αυτό το υποκεφάλαιο και η πρώτη σχετική μέθοδος που αναπτύσσεται στην Ελληνικό χώρο – λαμβάνει χώρα στο πειραματικό μέρος παρακάτω.

Γενικά

Οι τρέχουσες βιομηχανικές τεχνολογίες, που υιοθετούνται για την επιμετάλλωση των τυπωμένων πινάκων κυκλωμάτων, (PCBs) χρησιμοποιούν κολλοειδή διαλύματα πολύτιμων μετάλλων (π.χ. Pd ή Pt) και γνωστές καρκινογόνες ουσίες, όπως η φορμαλδεΰδη. Η χρήση αυτών των επιβλαβών χημικών ουσιών (ειδικά της φορμαλδεΰδης) και η απαίτηση για ακριβούς μεταλλικούς καταλύτες είναι μειονεκτήματα της σημερινής τεχνολογίας χημικής επιχάλκωσης. Κατά συνέπεια, για οικονομικούς και περιβαλλοντικούς λόγους υπάρχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη εναλλακτικών «καθαρών» τεχνολογιών για τέτοιες διαδικασίες ⁽³⁷⁾.

Τα αγώγιμα πολυμερή είναι εμπορικά διαθέσιμα για χρόνια, αλλά μόνο το ένα (η πολυπυρρόλη) έχει υιοθετηθεί ευρύτερα ως εναλλακτική μέθοδος για να καταστήσει επιφάνειες (και ειδικά τις οπές, στη βιομηχανία κατασκευής PCB) αγώγιμες. Η πολυπυρρόλη, που χρησιμοποιήθηκε αρχικά στην Ευρώπη, είναι πολύ κατάλληλη για οριζόντια διαδικασία με ιμάντα μεταφοράς. Στην πραγματικότητα, κάθε δεύτερο καταναλωτικό ηλεκτρονικό το οποίο παράγεται στην Ευρώπη περιέχει πολυπυρρόλη ⁽¹¹⁾.

Οι απαιτήσεις ώστε η νέα τεχνολογία να γίνει προσιτή είναι: Πρώτον η διαδικασία επιμετάλλωσης με αγώγιμα πολυμερή να μην ενέχει επιβλαβείς-τοξικές ουσίες. Δεύτερον η διαδικασία επικάλυψης αγώγιμου πολυμερούς να είναι απλή και να παράγει ένα καλά προσφύμενο στο υπόστρωμα του μονωτή film πολυμερούς. Τρίτον, το προεπικαλυμένο πολυμερές να είναι αρκετά αγώγιμο ώστε να είναι δυνατή αργότερα η ηλεκτραπόθεση χαλκού. Τέταρτον, η δύναμη πρόσφυσης (peel strength), που μετράται για λωρίδες μετάλλου (metal strip), που αποτέθηκαν επάνω από το αγώγιμο πολυμερές, να είναι ικανοποιητική. Πέμπτον, να είναι εφικτή η επιμετάλλωση των τοιχωμάτων οπών (through hole plating), κάτι το οποίο είναι πολύ σημαντικό για την κατασκευή PCB (για την διασύνδεση των διαφορετικών στρωμάτων/επιπέδων του τυπωμένου κυκλώματος) ⁽⁴⁰⁾.

Στάδια της μεθόδου

I. Χημική σύνθεση πολυπυρρόλης

Ένας λεπτός υμένας (film) αγώγιμου πολυμερούς αποτίθεται αρχικά επάνω στην επιφάνεια, που επιμεταλλώνεται. Στην περίπτωση της πολυπυρρόλης, η απόθεση επάνω στην επιφάνεια συνήθως γίνεται μέσω δύο σταδίων χημικής σύνθεσης στην οποία, είτε το μονομερές της πυρρόλης, είτε το οξειδωτικό βρίσκεται (προσροφημένο) στην επιφάνεια μετά από ένα βήμα προ-επεξεργασίας. Αυτή η επεξεργασμένη επιφάνεια βυθίζεται στη συνέχεια σε ένα διάλυμα, που περιέχει το άλλο αντιδραστήριο και ο προκύπτων πολυμερισμός γίνεται σχεδόν εξ ολοκλήρου στην επιφάνεια ^(37, 40, 51, 52, 53).

Οξειδωτική προ-επεξεργασία

Σύμφωνα με τη μέθοδο μέθοδος επιμετάλλωσης που περιγράφεται στην δημοσιευμένη αίτηση PCT No. 89/00204, η επιφάνεια ενός υποστρώματος υποβάλλεται σε προ-επεξεργασία (pretreatment) με ένα διάλυμα που έχει οξειδωτική ικανότητα, απομακρύνεται από το διάλυμα και ξεπλένεται, εισάγεται μέσα σε ένα διάλυμα που περιέχει ένα μονομερές (όπως η πυρρόλη, το φουράνιο [furan], το

θειοφαίνιο [thiophene] ή παράγωγα του) και σχηματίζεται επικάλυψη πάνω στο υπόστρωμα (το πλεονάζον διάλυμα απομακρύνεται με ξέπλυμα) το οποίο πλέον έχει καταστεί ημι-αγώγιμο και είναι πλέον δυνατή η ευθείας ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση του.

Το διάλυμα που χρησιμοποιείται για την οξειδωτική προ-επεξεργασία περιέχει άλατα υπερμαγγανικού, μαγγανικό, υπεριοδικό και / ή δημητρίου IV (salts of permanganate, manganate, periodate and/or cerium IV).

Το διάλυμα που χρησιμοποιείται για την ενεργοποίηση του μονομερούς μπορεί να περιέχει μία οξειδωτική ουσία όπως υπερθειϊκό διάλυμα αλκαλικού μετάλλου (alkali metal persulfate), υπεροξυδιθειϊκό διάλυμα αλκαλικού μετάλλου (alkali metal peroxydisulfate), υπεροξείδιο υδρογόνου (hydrogen peroxide), άλας σιδήρου όπως χλωριούχος σίδηρος (ferric chloride), υπεριοδικές ή παρόμοιες ενώσεις αλκαλικού μετάλλου σε όξινο διάλυμα. Ένα διάλυμα που περιέχει ένα δραστικό παράγοντα οξείδωσης σε μία ποσότητα από 25 έως 75 γραμμάρια ανά λίτρο (g/l) διαλύματος θεωρείται ικανοποιητικό.

Το μονομερές περιέχεται σε έναν κατάλληλο διαλύτη σε μία ποσότητα από 5% έως 35% κατά βάρος. Το υπόστρωμα βυθίζεται στο διάλυμα του μονομερούς για ένα χρονικό διάστημα που κυμαίνεται από αρκετά δευτερόλεπτα έως 20 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου.

Η επεξεργασία μπορεί να γίνει σε θερμοκρασία δωματίου με χρόνους εμβάπτισης από 1 έως 10 λεπτά και η επεξεργασία έχει ολοκληρωθεί όταν ένας σκούρος καφέ ή μαύρος χρωματισμός σχηματίζεται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Δυσχέρειες με αυτή τη διαδικασία περιλαμβάνουν την ελλιπή κάλυψη των ινών υάλου ή του εποξειδίου (FR4 ή άλλοι τύποι) (εξαιτίας του ότι το διάλυμα του οξειδωτικού αφαιρείται πριν την προσθήκη του διαλύματος μονομερούς με αποτέλεσμα να έχει μείνει μικρή ποσότητα του διαθέσιμη της επιφάνεια των προς επικάλυψη επιφανειών), που μπορεί να οδηγήσει σε ασυνέχειες στην επικάλυψη και η χρήση πτητικών οργανικών ενώσεων στη διαδικασία που ενδέχεται να είναι τοξικές.⁽⁴³⁾

Το παραπάνω πρόβλημα της μη επαρκούς επικάλυψης της επιφάνειας της οπής δεν είναι πρόβλημα με τη δίκη μας μέθοδο, στην οποία έχουμε πλήρη κάλυψη της επιφάνειας του FR4 (βλ. *Πειραματικό Μέρος*).

***In situ* πολυμερισμός**

Μια τροποποίηση της παραπάνω μεθόδου περιγράφεται από τους Gottsfeld et al.⁽⁴⁰⁾. Κατά την τροποποιημένη αυτή μέθοδο το υπόστρωμα που πρόκειται να επιμεταλλωθεί βυθίζεται απευθείας μέσα σε ένα διάλυμα του οξειδωτικού και το μονομερές στη συνέχεια προστίθεται στο διάλυμα για να προκαλέσει *in situ* σχηματισμό του πολυμερούς παρουσία του υποστρώματος. Μειονεκτήματα στη μέθοδο αυτή περιλαμβάνουν το σχηματισμό του πολυμερούς σε όλες τις επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με το διάλυμα, δηλαδή, τα τοιχώματα του δοχείου καθώς και το υπόστρωμα, η περιορισμένη διάρκεια ζωής του διαλύματος επεξεργασίας και πιθανή τοξικότητα του μονομερούς⁽⁴³⁾.

Το πρόβλημα της δημιουργίας πολυμερούς σε όλες τις επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με τα διαλύματα **λύνεται με τη μέθοδο ψεκασμού την οποία δοκιμάσαμε στα πλαίσια της παρούσας έρευνας** (βλ. παρακάτω).

Στη δική μας μέθοδο χρησιμοποιούνται υπερθειικά ιόντα αντί για τριχλωριούχο σίδηρο ως οξειδωτική ουσία.

Σύνθεση της πολυπυρρόλης

Οι περισσότερες χημικές συνθέσεις αγώγιμων πολυμερών, που περιγράφονται στη βιβλιογραφία, πραγματοποιούνται υπό **μη-στοιχειομετρικές συνθήκες** με το μονομερές συνήθως να είναι σε περίσσεια συγκριτικά με το οξειδωτικό. Αυτή η μέθοδος θεωρείται ότι **μειώνει την πιθανότητα υπεροξειδωσης** (overoxidation) του παραχθέντος αγώγιμου πολυμερούς ^(37, 54).

Ωστόσο μερικοί ερευνητές ⁽³⁷⁾ γενικά συνθέτουν αγώγιμα πολυμερή, όπως η πολυπυρρόλη (polypyrrole) και η πολυανιλίνη (polyaniline), χρησιμοποιώντας **στοιχειομετρικές αρχικές αναλογίες** mole οξειδωτικού-μονομερούς (π.χ. 2.33:1 για τον πολυμερισμό πυρρόλης από FeCl₃). Αυτές οι συνθήκες αντίδρασης επιλέγονται προκειμένου να **ελαχιστοποιηθεί ο ρυθμός πολυμερισμού** (που αυξάνεται και με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού και με την αύξηση της συγκέντρωσης του μονομερούς) για μια δεδομένη παραγωγή του αγώγιμου πολυμερούς. Εάν ο ρυθμός πολυμερισμού είναι πάρα πολύ υψηλός δεν σχηματίζονται σταθερά κολλοειδή και το αγώγιμο πολυμερές λαμβάνεται αντί αυτού, ως μη-επεξεργάσιμο μακροσκοπικό ίζημα ⁽³⁷⁾.

Έχουν υπάρξει σχετικά λίγες μελέτες της σύνθεσης αγώγιμων πολυμερών με αναλογίες οξειδωτικού-μονομερούς παραπάνω από τα ποσά που δίνονται από αυτή τη στοιχειομετρία. Ο Myers ήταν ο πρώτος που επισήμανε ότι οι **υψηλές αρχικές αναλογίες mole οξειδωτικού-μονομερούς** ήταν επιθυμητές για τη σύνθεση της πολυπυρρόλης σε ορισμένους μη υδατικούς διαλύτες.

Οι Saurin και Armes ⁽³⁷⁾ υποστηρίζουν την άποψη, που εκφράζεται και από τους Nicholau et al., ότι ανεξάρτητα από το διαλύτη, τέτοιες συνθέσεις μάλλον καταστέλλουν το σχηματισμό διαλυτών ολιγομερών της πυρρόλης και ευνοούν το σχηματισμό αδιάλυτου και υψηλού μοριακού βάρους πολυμερούς.

Πρόσφατα, σε μία προσπάθεια να ελέγξουν αυτήν την υπόθεση, οι ερευνητές Saurin και Armes ⁽³⁷⁾ συνέθεσαν πολυπυρρόλη χρησιμοποιώντας υπερθειικό αμμώνιο σαν οξειδωτικό (το ίδιο χρησιμοποιεί η μέθοδος μας) σε τρεις συγκεντρώσεις, οι οποίες αντιστοιχούσαν σε περίσσεια, στοιχειομετρική αναλογία και μικρότερη της στοιχειομετρικής αναλογίας του οξειδωτικού ως προς το μονομερές. Τα διαλύματα που παρελήφθησαν μετά από κάθε έναν από αυτούς τους πολυμερισμούς εξετάστηκαν από UV/ορατή φασματοσκοπία απορρόφησης και παρατηρήθηκε μια μείωση στην απορρόφηση στις κορυφές του ολιγομερούς της πυρρόλης ταυτόχρονα με την αυξανόμενη συγκέντρωση του οξειδωτικού. Κατά συνέπεια αυτά τα πειράματα έδειξαν ότι ο σχηματισμός ολιγομερών μπορεί πράγματι να κατασταλεί με τη χρησιμοποίηση υψηλότερων αρχικών αναλογιών mole οξειδωτικού-μονομερούς για τον πολυμερισμό της πυρρόλης ⁽³⁷⁾.

Όσον αφορά την αγωγιμότητα, οι ίδιοι ερευνητές σημείωσαν μια έντονη μείωση της αγωγιμότητας ($< 10^{-5} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) σε σκόνες πολυπυρρόλης, που ελήφθησαν από συνθέσεις με στοιχειομετρική συγκέντρωση οξειδωτικού. Γενικότερα, για μερικά οξειδωτικά η χρήση υψηλών (ή ακόμα και στοιχειομετρικών) αναλογιών οξειδωτικού-μονομερούς είναι μη πρακτική για τη σύνθεση υψηλής ποιότητας αγώγιμων πολυμερών⁽³⁷⁾.

Αφ' ετέρου, η ομάδα του Martin έχει αναφέρει ότι, παραδόξως, μπορούν να παρασκευαστούν πολύ καλής ποιότητας σκόνες πολυπυρρόλης με αναλογίες οξειδωτικού-μονομερούς τόσο υψηλές όσο και 50:1, με την προϋπόθεση ότι χρησιμοποιούνται ήπια οξειδωτικά, όπως FeCl_3 .

Η παραπάνω ανάλυση βασίζεται σε δύο συνταγές παρασκευής πολυπυρρόλης, που αναφέρονται από τον Saurin: τη συνταγή “Los Alamos” και τη συνταγή “Sussex”⁽³⁷⁾.

Στη συνταγή “Los Alamos” χρησιμοποιείται σχεδόν στοιχειομετρική αναλογία οξειδωτικού-μονομερούς 2.40:1, ενώ στη **συνταγή “Sussex”** χρησιμοποιείται μια πολύ υψηλότερη αρχική αναλογία οξειδωτικού-μονομερούς ίση με 61:1. Τα ίδια ωστόσο συμπεράσματα ισχύουν γενικά και για όλες τις άλλες, παρόμοιες μεθόδους παρασκευής της πολυπυρρόλης που υπάρχουν^(37, 40, 53).

Η μέθοδος μας επιχείρησε να βελτιώσει την εν λόγω μέθοδο.

II. Ηλεκτραπόθεση του χαλκού

Μόλις διαμορφωθεί το ηλεκτρικά αγώγιμο στρώμα PPy, το νέο ηλεκτρόδιο που δημιουργήθηκε (ABS/PPy) μπορεί να επιμεταλλωθεί στη συνέχεια με συμβατικές τεχνολογίες ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης^(40, 53, 54).

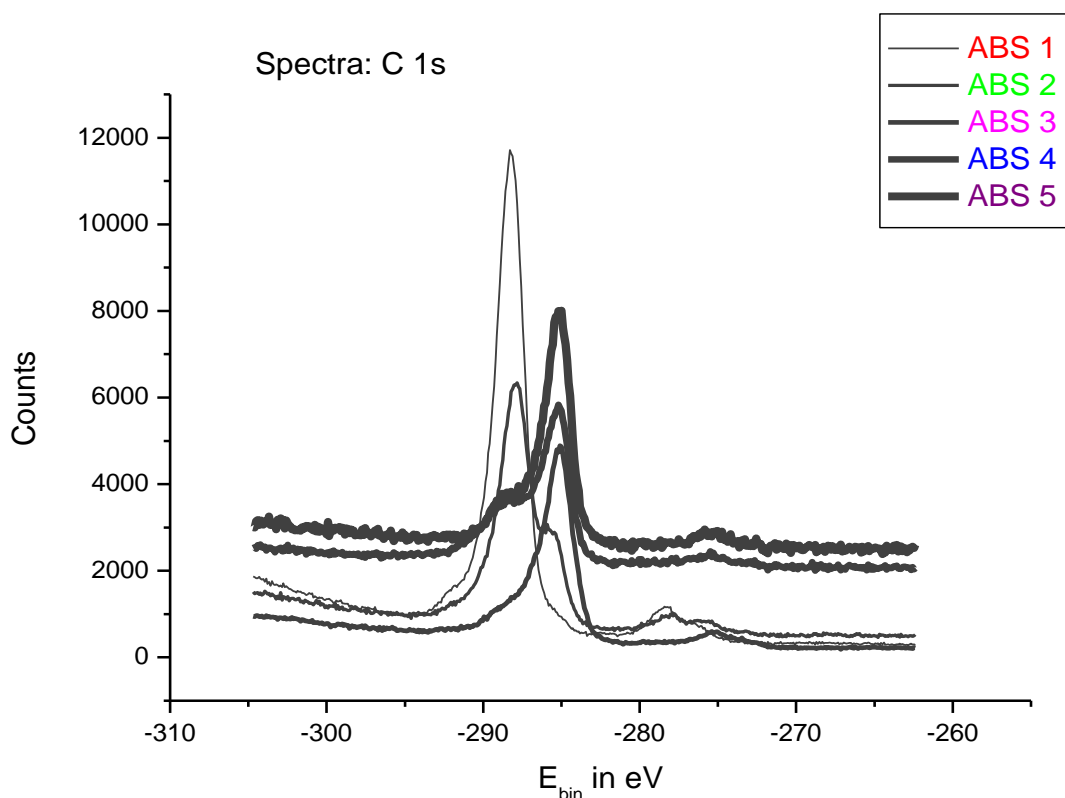
Απορρόφηση χαλκού σε πολυπυρρόλη

Μετρήσεις XPS

Παλαιότερες έρευνες⁽⁵⁵⁾ είχαν δείξει ότι ο χαλκός διαχέεται μέσα στην πολυπυρρόλη κατά την επιχάλκωση.

Για την καλύτερη και πιο εμπεριστατωμένη ανάλυση της διαδικασίας της επιμετάλλωσης με τη βοήθεια πολυπυρρόλης, παρασκευάστηκαν και εξετάστηκαν πέντε δείγματα (με την ονομασία ABS 1 έως και ABS 5) με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS).

Στο Σχήμα 23 φαίνονται τα φάσματα XPS του C1s για κάθε στάδιο της διαδικασίας: ABS 1 (δοκίμιο αναφοράς), ABS 2 (μετά την προσβολή από το διάλυμα του οξειδωτικού), ABS 3 (μετά την απόθεση PPy), ABS 4 (μετά την ηλεκτρολυτική επιχάλκωση), ABS 5 (μετά τη χημική επιχάλκωση).



Σχήμα 23 – XPS ανάλυση δοκιμίων επιχάλκωμένων με πολυπυρρόλη και εν συνεχεία με χαλκό: ABS 1 (δοκίμιο αναφοράς), ABS 2 (μετά την προσβολή από το διάλυμα του οξειδωτικού), ABS 3 (μετά την απόθεση PPy), ABS 4 (μετά την ηλεκτρολυτική επιχάλκωση), ABS 5 (μετά τη χημική επιχάλκωση)

Στο διάγραμμα C1s του ABS 3 επιβεβαιώνεται η παρουσία της PPy σε ενέργεια δεσμού 284.7 eV. Ωστόσο, παρά την ύπαρξη απόθεσης χαλκού τόσο στο δείγμα του φάσματος 4 (ηλεκτροχημική επιχάλκωση) όσο και στο δείγμα του φάσματος 5 (χημική επιχάλκωση), διαπιστώνεται ότι η παρουσία της PPy συνεχίζει να δίνει την αντίστοιχη κορυφή στα 284.7 eV στα φάσματα ABS 4 και ABS 5⁽⁵⁶⁾.

Τα φάσματα ABS 4 και 5 δείχνουν παρουσία της πολυπυρρόλης (στα 284.7 eV) αφού το δείγμα έχει επιχάλκωθεί. Αν ο χαλκός αποτίθετο μόνο επάνω από την πολυπυρρόλη μια τέτοια κορυφή δεν θα ήταν δυνατόν να φαίνεται στο διάγραμμα XPS. Αυτή η παρατήρηση μας οδηγεί στο να συμπεράνουμε ότι το παραπάνω αποτέλεσμα πιθανόν οφείλεται στη διάχυση ατόμων χαλκού εντός της PPy. Με άλλα λόγια, διαπιστώνεται ότι κατά πάσα πιθανότητα ο χαλκός αρχικά αποτίθεται μέσα στην πολυπυρρόλη (πιθανότατα μέσα σε πόρους της) και στη συνέχεια η επιχάλκωση προωθείται προς την επιφάνεια του πολυμερούς.

Αυτό το αποτέλεσμα έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των πειραμάτων των Herpel et al., οι οποίοι εντόπισαν με TEM μόρια χαλκού τα οποία παγιδεύτηκαν σε μήτρα πολυπυρρόλης/ σουλφονικού πολυστυρενίου (polystyrenesulphonate) κατά την ηλεκτρολυτική επιχάλκωσή της τελευταίας. Αυτό

τους οδήγησε στο να συμπεράνουν ότι η απόθεση του μετάλλου γίνεται, τουλάχιστον αρχικά, μέσα στους πόρους του film της πολυπυρρόλης και στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια άγονται μέσα από το μεταλλικό χαλκό, που δημιουργήθηκε μέσα στους πόρους.

Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι δεν συμφωνούν όλα τα πειραματικά αποτελέσματα με αυτά τα συμπεράσματα. Οι Scienza και Thomson ⁽⁵¹⁾ σε αναλύσεις επιχάλκωσης με τη βοήθεια πολυπυρρόλης, δεν βρήκαν κανένα στοιχείο αποθέσεων μεταλλικού χαλκού μέσα στο film της πολυπυρρόλης στις εικόνες των διατομών των δοκιμίων που εξετάσανε. Προς διερεύνηση του τι πραγματικά συμβαίνει και για να βρεθεί αν πράγματι ο χαλκός αποτίθεται και μέσα στην πολυπυρρόλη ή όχι, πρέπει να γίνουν περισσότερα πειράματα. ⁽⁹⁾.

Ανάλυση δοκιμίων PCB με SEM έδειξε πάντως παρόμοια αποτελέσματα, ήτοι ότι ο χαλκός πράγματι ενσωματώνεται στη δομή της πολυπυρρόλης (βλ. Πειραματικό Μέρος - Κεφάλαιο 4 - Ανάλυση με SEM και EDS)

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Πειραματικός σχεδιασμός

Ο πειραματικός σχεδιασμός της έρευνας περιλάμβανε μια ομάδα αρχικών πειραμάτων για τη διερεύνηση των βασικών παραμέτρων και στη συνέχεια μια σειρά από ομάδες πειραμάτων που σαν στόχο είχαν την αριστοποίηση διαφόρων σταδίων της διαδικασίας επιχάλκωσης.

Τα πρώτα πειράματα σχεδιάστηκαν ούτως ώστε να διερευνηθούν οι κρίσιμες παράμετροι της επιχάλκωσης των επιφανειών μονωτών και τα πειράματα σε τυπωμένα κυκλώματα στόχο είχαν να συγκεκριμενοποιήσουν τη μέθοδο στον τομέα των τυπωμένων κυκλωμάτων. Στο πλαίσιο των πειραμάτων αυτών μελετήθηκε ο μηχανισμός της επιχάλκωσης και η επίδραση διαφόρων παραγόντων στην ποιότητα του αποτιθέμενου χαλκού και στην αποτελεσματικότητα της διαδικασίας.

Στα πλαίσια της έρευνας έγιναν πειράματα πρώτα σε επιφάνειες μονωτών και εν συνεχεία σε οπές τυπωμένων κυκλωμάτων.

2. Αριστοποίηση της διαδικασίας επιχάλκωσης

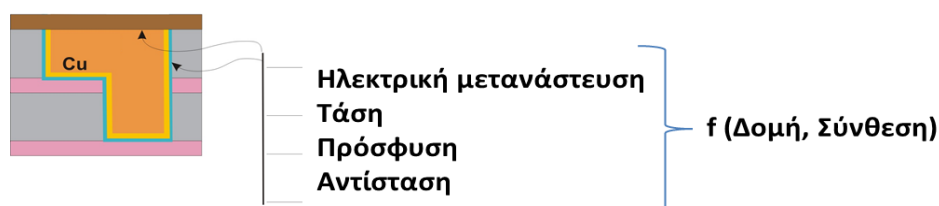
Η έρευνα περιλαμβάνει την αξιολόγηση πολλαπλών παραμέτρων που επηρεάζουν τη διαδικασία επιχάλκωσης με στόχο την αριστοποίηση της. Στο πλαίσιο αυτής της έρευνας έγινε διερεύνηση μεθόδων για τη βελτίωση κάθε σταδίου της διαδικασίας (χημική προσβολή του δοκιμίου, πολυμερισμός της πυρρόλης, απόθεση χαλκού).

2.1 Παράμετροι βελτιστοποίησης μεθόδου επιχάλκωσης μονωτών με χρήση πολυπυρρόλης

Η ποιότητα της επιχάλκωσης επιφανειών μονωτών ή οπών τυπωμένων κυκλωμάτων εξαρτώνται από πολλές παραμέτρους, οι οποίες συνδέονται κυρίως με τη μικροδομή των επιφανειών των ηλεκτροδίων μονωτής/PPy και μονωτής/PPy/Cu. Οι βασικές από αυτές τις παραμέτρους φαίνονται στο Σχήμα 24 ⁽⁵⁷⁾.

Βασικές ιδιότητες που καθορίζουν την Απόδοση

Καθορίζονται όλες από φαινόμενα στη διεπιφάνεια



Σχήμα 24 – Βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν το αποτέλεσμα της επιχάλκωσης μονωτών ⁽⁵⁷⁾

Αναλυτικά, οι παράμετροι που επιδρούν στην ποιότητα που τελικά θα έχει μία επιχάλκωμένη επιφάνεια (όπως ένα πολυστρωματικό τυπωμένο κύκλωμα το οποίο κατασκευάζεται από επιχάλκωμένα στρώματα FR4) περιγράφονται παρακάτω (Πίνακας 2).

Πίνακας 2 – Παράμετροι που επιδρούν στην ποιότητα ενός τυπωμένου κυκλώματος

Παράμετρος	Σε τι επιδρά
Είδος οξειδωτικού	Αγωγιμότητα PPy ⁽¹³⁾
Συγκέντρωση οξειδωτικού	Αγωγιμότητα PPy
Σύνθεση λουτρού etching	Πρόσφυση PPy στο υπόστρωμα
Χρόνος παραμονής στο λουτρό etching	Πρόσφυση PPy στο υπόστρωμα
Συγκέντρωση πυρρόλης	Αγωγιμότητα PPy
Ιόν εμβολιασμού πολυπυρρόλης	Αγωγιμότητα PPy, Πάχος film PPy ⁽¹³⁾ , Μορφολογία PPy ⁽¹³⁾ → Πρόσφυση χαλκού στην PPy, Πρόσφυση PPy στο υπόστρωμα (δεσμοί PPy και στοιχείων του υποστρώματος)
Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού	Αγωγιμότητα PPy, Μορφολογία PPy ⁽¹³⁾ → Πρόσφυση χαλκού στην PPy
Σύνθεση λουτρού πολυμερισμού	Δομή πολυπυρρόλης ⁽⁹⁾ , Μορφολογία film πολυπυρρόλης ⁽¹³⁾ , Πυρήνες απόθεσης χαλκού ⁽¹³⁾ → Πρόσφυση χαλκού στην PPy, Αλλαγή κατάστασης οξείδωσης PPy ⁽¹³⁾
Δυναμικό του διαλύματος πολυμερισμού (ως προς SCE)	Αγωγιμότητα PPy ⁽¹³⁾
Χρόνος παραμονής στο λουτρό πολυμερισμού	Πάχος film PPy ⁽¹³⁾ , Μορφολογία film PPy ⁽¹³⁾ → Πρόσφυση χαλκού στην PPy, Πάχος αποτιθέμενου χαλκού ⁽¹³⁾
Θερμοκρασία πολυμερισμού Py	Δεν εξετάστηκε αυτή η παράμετρος στην παρούσα έρευνα
Σύνθεση λουτρού επιχάλκωσης	Ταχύτητα επιχάλκωσης ⁽¹³⁾ , Πρόσφυση χαλκού στην PPy ⁽¹³⁾
pH του λουτρού επιχάλκωσης	Απόδοση της επιχάλκωσης
Ποκνότητα ρεύματος επιχάλκωσης	Πάχος αποτιθέμενου χαλκού ⁽¹³⁾ , Ταχύτητα επιχάλκωσης ⁽¹³⁾
Προκατεργασία υποστρώματος	Πρόσφυση χαλκού σε υπόστρωμα.
Λοιπές συνθήκες (π.χ. Ανάδευση στο λουτρό επιχάλκωσης)	Απόθεση χαλκού στα τοιχώματα

Οι τιμές που παρουσιάζονται με **έντονα γράμματα** μελετήθηκαν και αριστοποιήθηκαν από την παρούσα έρευνα ώστε να επιτευχθεί το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα της επιχάλκωσης με χρήση πολυπυρρόλης.

2.2 Μέθοδος επιχάλκωσης μονωτών, που αναπτύχθηκε και αριστοποιήθηκε κατά την παρούσα έρευνα – Γενική Περιγραφή

Ο στόχος της έρευνας που έγινε ήταν να αναπτυχθεί μια όσο το δυνατόν πιο απλή και φτηνή αποτελεσματική μέθοδος για την επιχάλκωση μονωτών με τη χρήση πολυπυρρόλης.

Η μέθοδος που αναπτύχθηκε και αριστοποιήθηκε κατά την παρούσα έρευνα συνίσταται συνοπτικά στα εξής **στάδια**:

1. Καθαρισμός επιφάνειας.
2. Χημική προσβολή της επιφάνειας.
3. Απόθεση πολυπυρρόλης στην επιφάνεια του υποστρώματος προς σχηματισμό ηλεκτροδίου (π.χ. FR4/PPy). Αυτό μπορεί να γίνει με δύο βασικές μεθόδους που εξετάστηκαν:
 - A. Εμβάπτιση της επιφάνειας σε διάλυμα πολυμερισμού της πυρρόλης της απόθεση πολυπυρρόλης πάνω στην εν λόγω επιφάνεια
 - B. Διαδικασία ψεκασμού (spraying) για τη δημιουργία του πολυμερούς στην επιφάνεια (ή στα τοιχώματα των οπών στα τυπωμένα κυκλώματα)
4. Ηλεκτροχημική επιχάλκωση.

Τα επιχάλκωμένα δοκίμια τα οποία αναλύθηκαν στο παρόν διδακτορικό, παρασκευάστηκαν με συγκεκριμένη μεθοδολογία, η οποία περιγράφεται αναλυτικότερα παρακάτω. Αναλυτικότερα, αρχικά περιγράφονται τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα και παρακάτω περιγράφονται τα στάδια της διαδικασίας επικάλυψης των δειγμάτων με πολυπυρρόλη. Τέλος δίνονται οι συνθήκες επιχάλκωσης αυτών των δοκιμίων.

2.2.1 Αντιδραστήρια

Η σύνθεση των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την επικάλυψη των δοκιμίων με πολυπυρρόλη είναι η εξής:

- Διάλυμα πυρρόλης: 100 ml H₂O + 3.6 ml πυρρόλης (Py) + 4.41 g PTS + 1 ml H₂SO₄.
- Διάλυμα οξειδωτικού: 150 ml H₂O + 2.5 g (NH₄)₂S₂O₈.
- Διάλυμα επιχάλκωσης: 150 g CuSO₄*5H₂O + 50 g H₂SO₄ + 50 g αιθανόλη (EtOH), αραιωμένα έως το 1 l με απιονισμένο νερό.

2.2.2 Κάλυψη των δοκιμίων με πολυπυρρόλη

Όπως προαναφέρθηκε, δύο μέθοδοι αναπτύχθηκαν για την κάλυψη των μονωτών με πολυπυρρόλη:

1. Με εμβάπτιση σε διάλυμα
2. Με ψεκασμό

Μέθοδος εμβάπτισης

Τα δοκίμια μονωτών καλύφθηκαν με έναν υμένα (film) πολυπυρρόλης με την εξής διαδικασία:

- Το δοκίμιο εμβαπτίζεται και παραμένει στο διάλυμα του οξειδωτικού για 4' - 8' (παραλλαγές του χρόνου εμβάπτισης εξετάστηκαν, ωστόσο φάνηκε ότι μεγάλη αύξηση του χρόνου από ένα σημείο και μετά δε συνεισφέρει στην αύξηση της πρόσφυσης). Το στάδιο αυτό, εκτός από το ρόλο που παίζει στη μετέπειτα απόθεση της πολυπυρρόλης, εκτελεί χρέη και χημικής προσβολής (etching) της επιφάνειας του υπό επεξεργασία δοκιμίου.
- Στη συνέχεια προστίθεται στο προηγούμενο διάλυμα το διάλυμα της πυρρόλης. Το δοκίμιο παραμένει σε αυτό το τελικό διάλυμα για άλλα 4' - 8' υπό ανάδευση (παραλλαγές του χρόνου εξετάστηκαν και για αυτό το στάδιο). Κατά τη διάρκεια αυτού του βήματος η πυρρόλη, με τη βοήθεια του οξειδωτικού, υφίσταται αλυσωτό πολυμερισμό (βλ. Αντίδραση 1) και μετατρέπεται σε πολυπυρρόλη, η οποία προσκολλάται πάνω στο δείγμα.
- Ακολουθεί έκπλυση με νερό και ξήρανση του δείγματος για περίπου 5' σε φούρνο στους 100°C. Εξετάστηκε και η πιθανότητα μη έκπλυσης αλλά αποβολής της πλεονάζουσας πολυπυρρόλης με φύσημα.

Μέθοδος ψεκασμού

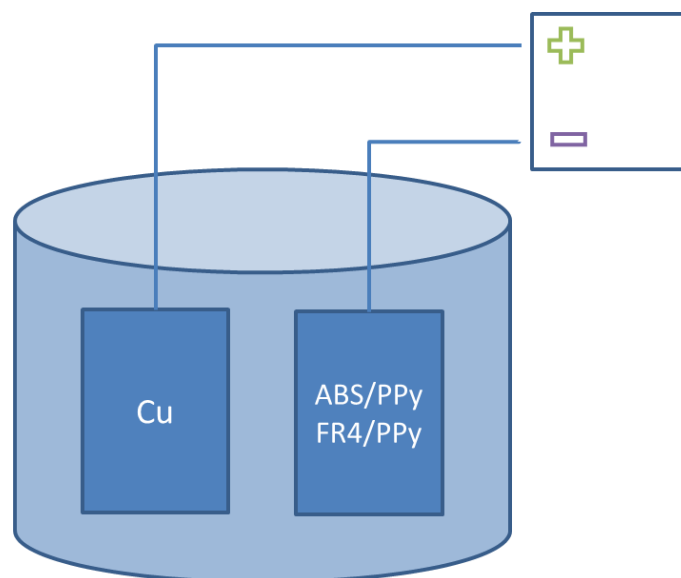
Για βιομηχανική εφαρμογή της μεθόδου (τόσο σε επιφάνειες όσο και σε οπές τυπωμένων κυκλωμάτων) εξετάστηκε η μέθοδος του ψεκασμού. Κατά τη μέθοδο ψεκασμού, η επιφάνεια ή οι οπές του τυπωμένου κυκλώματος ψεκάζονταν ταυτόχρονα με το οξειδωτικό διάλυμα και με το διάλυμα της πυρρόλης. Στην περίπτωση οπών τυπωμένων κυκλωμάτων ο ψεκασμός μπορούσε να γίνει ταυτόχρονα από τις δύο πλευρές των οπών. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα τον *in situ* πολυμερισμό της πυρρόλης στο σημείο που τα δύο διαλύματα προσέβαλαν αμφίπλευρα την επιφάνεια ή το εσωτερικό των οπών.

2.2.3 Επιχάλκωση

Η ηλεκτρολυτική επιχάλκωση έγινε σε κυκλικό δοχείο διαμέτρου 8 cm. Χρησιμοποιήθηκε μία πλάκα χαλκού στην άνοδο διαστάσεων 5x3cm (η οποία απείχε 3 cm από τη βάση του δοχείου), απέναντι από την οποία τοποθετούνταν το δοκίμιο που επιχάλκωνόταν.

Τα καλυμμένα με πολυπυρρόλη δείγματα (τα οποία έχουν μετατραπεί σε ηλεκτρόδια τύπου Μονωτής/ PPy) στη συνέχεια επιχάλκωνονται με την εξής διαδικασία:

- Σε ηλεκτρολυτικό κελί, ο αρνητικός πόλος αποτελείται από το προς επιχάλκωση δοκίμιο και ο θετικός πόλος από ένα ηλεκτρόδιο χαλκού (Σχήμα 25).
- Εφαρμόζεται σταθερή τάση 0.3 V (με ή χωρίς ανάδευση).
- Μετά το πέρας της επιχάλκωσης, το επιχάλκωμένο πλέον δείγμα πλένεται με απιονισμένο νερό και ξηραίνεται για περίπου 5' στους 100°C.



Σχήμα 25

Σχηματική απεικόνιση της διάταξης επιχάλκωσης μονωτικών επιφανειών (π.χ. FR4)

Για τις ανάγκες της παρούσας έρευνας χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα:

- Δοκίμια ABS
- Δοκίμια FR4
- Δοκίμια PCB διπλής στρώσης και
- Δοκίμια PCB πολλαπλών στρωμάτων ⁽³⁵⁾ από την εταιρία INTPAKOM

Τα πρώτα δύο είδη χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της επιχάλκωσης επιφανειών. Τα δοκίμια PCB χρησιμοποιήθηκαν ώστε να μπορέσουμε να διαπιστώσουμε αν η διαδικασία επιχάλκωσης με τη βοήθεια της πολυπυρρόλης επιτρέπει την επιχάλκωση οπών πολυστρωματικών τυπωμένων κυκλωμάτων βιομηχανικών προδιαγραφών.

2.3 Αριστοποίηση της διαδικασίας

Όπως προαναφέρθηκε, τα στοιχεία που εξετάσαμε και προσπαθήσαμε να βελτιώσουμε / αριστοποιήσουμε κατά τη διάρκεια αυτής της έρευνας είναι τα εξής:

- Πρόσφυση της PPy πάνω στην επιφάνεια (FR4 ή ABS).
- Αγωγιμότητα αποτιθέμενης PPy.
- Αγωγιμότητα αποτιθέμενου χαλκού στην επιφάνεια ή στα τοιχώματα των οπών.
- Πάχος αποτιθέμενου χαλκού.
- Συνεκτικότητα αποτιθέμενου χαλκού με το υπόστρωμα.
- Ποιότητα αποτιθέμενου χαλκού (συνοχή, ομοιομορφία, έλλειψη ατελειών).

Τα στάδια του μηχανισμού που ακολουθείται κατά τη διάρκεια μιας τυπικής διαδικασίας χημικής επιχάλκωσης με πολυπυρρόλη – όπως αυτή έχει διαμορφωθεί

από το εργαστήριο μας πριν την έναρξη της παρούσας έρευνας – περιγράφεται παρακάτω και σε κάθε σημείο αναφέρονται τα σημεία τα οποία έχριζαν βελτίωσης.

2.3.1 Χημική προσβολή και προκατεργασία του υποστρώματος

Η χημική προσβολή του υποστρώματος παίζει σημαντικό ρόλο στην πρόσφυση της πολυπυρρόλης πάνω σε αυτό. Το υπόστρωμα υποβάλλεται σε χημική προσβολή μέσω εμπάπτισης στο διάλυμα του οξειδωτικού (για την ίδια διαδικασία χρησιμοποιούνται άλλα διαλύματα σε άλλες μεθόδους – π.χ. διαλύματα θειϊκού οξέος). Με τον τρόπο αυτό το υπόστρωμα αποκτά την κατάλληλη τραχύτητα για τη μετέπειτα απόθεση PPy πάνω του.

Σημειώνεται ότι στη μέθοδο που αναπτύχθηκε από το εργαστήριο μας και η οποία ακολουθείται στο Πειραματικό Μέρος, μαζί με το οξειδωτικό $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ προστίθεται και θειϊκό οξύ (ήτοι μαζί με τα υπερθειϊκά ιόντα προστίθενται και θειϊκά, μια πιο ανηγμένη μορφή των πρώτων) για να ρυθμιστεί το δυναμικό οξείδωσης του οξειδωτικού προς μια άριστη, τιμή η οποία δίνει καλύτερη απόθεση πολυπυρρόλης (βλ. παρακάτω). Η εν λόγω προσθήκη αυξάνει και τη χημική προσβολή καθώς τα επόξει υλικά έχουν χαμηλή αντίσταση στη διάβρωση των στα οξέα ⁽⁵⁸⁾.

Δυνατότητες που μελετήθηκαν

- Η εύρεση του κατάλληλου υλικού για χημική προσβολή και η εύρεση του άριστου χρόνου χημικής προσβολής.
- Η εύρεση της κατάλληλης διάρκειας της χημικής προσβολής για τη βελτίωση της πρόσφυσης.
- Επίδραση του καθαρισμού (desmearing) των οπών.

2.3.2 Πολυμερισμός της πυρρόλης

Όπως προαναφέρθηκε η πολυπυρρόλη παράγεται με αλυσωτό πολυμερισμό, ο οποίος πραγματοποιείται χημικά (οξειδοαναγωγικά).

Δυνατότητες που μελετήθηκαν

- Κατάλληλη μεταβολή της συγκέντρωσης του ιόντος εμβολιασμού (αυτό διερευνήθηκε και σε παλαιότερες έρευνες) ⁽⁹⁾ ή του οξειδωτικού μπορεί να έχει ευνοϊκά αποτελέσματα στην αγωγιμότητα της PPy.
- Η αλλαγή ιόντος εμβολιασμού (αυτό διερευνήθηκε σε παλαιότερες έρευνες του εργαστηρίου) ⁽⁹⁾.
- Πολυμερισμός *in situ* με τη βοήθεια ψεκασμού (στιγμιαία επαφή των διαλυμάτων οξειδωτικού και πολυμερούς).
- Προσθήκη KOH στο διάλυμα πολυμερισμού για να πάρουμε την πλήρως ανηγμένη μορφή της πολυπυρρόλης.

Επιπλέον κατεργασία

Η επιπλέον κατεργασία του καλυμμένου με πολυπυρρόλη υποστρώματος μπορεί να βοηθήσει την επιχάλκωση. Ενδεικτικά μερικές από τις μεθόδους επιπλέον επεξεργασίας του υποστρώματος για την υποβοήθηση της επιχάλκωσης είναι:

1. Αλλαγή της σύνθεσης της πολυπυρρόλης ούτως ώστε να αυξηθεί η δυνατότητα της να αναγάγει ιόντα χαλκού σε ατομικό χαλκό.
2. Επίστρωση των επιφανειών ή των τοιχωμάτων των οπών PCB με αγώγιμο υλικό το οποίο θα επιταχύνει την μετέπειτα επιχάλκωση.

Δυνατότητες που διερευνήθηκαν:

- Εμβάπτιση του καλυμμένου με πολυπυρρόλη δοκιμίου σε διάλυμα AgNO_3 ⁽⁵⁹⁾.

2.3.3 Ξήρανση του δοκιμίου

Το δοκίμιο μετά την απόθεση της πολυπυρρόλης ξηραίνεται, αφού πρώτα απομακρυνθούν τα υπολείμματα της πολυπυρρόλης από τις οπές με φύσημα ή με ξέπλυμα. Αυτό βοηθάει στην αύξηση της συνοχής της πολυπυρρόλης στο FR4 και επιτρέπει τη μετέπειτα επιχάλκωση του. Μετά από τα πειράματα που διεξήχθησαν φάνηκε πως η απομάκρυνση των υπολειμμάτων της πολυπυρρόλης γίνεται αποτελεσματικότερα με φύσημα και όχι με απλό ξέπλυμα που εφαρμοζόταν στα αρχικά πειράματα, καθώς το τελευταίο απομακρύνει και πολλή ποσότητα πολυπυρρόλης από τα τοιχώματα της οπής. Ξήρανση του δοκιμίου λαμβάνει χώρα και μετά την ολοκλήρωση της απόθεσης του χαλκού.

Δυνατότητες που μελετήθηκαν

- Η επίδραση του φυσήματος των οπών πριν την απόθεση χαλκού, χωρίς να γίνεται έκπλυση του δοκιμίου.

2.3.4 Ηλεκτραπόθεση χαλκού

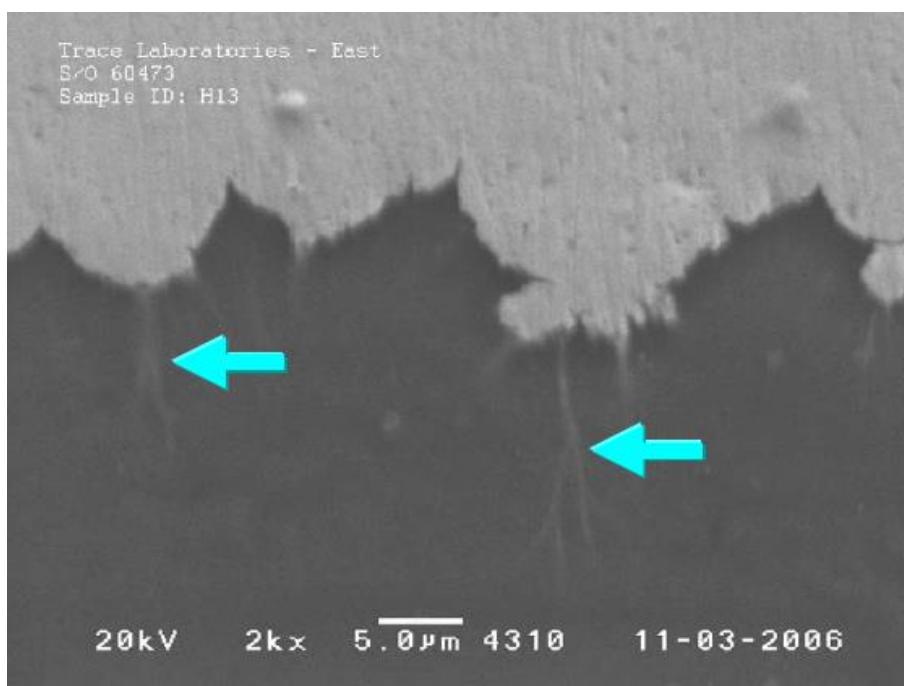
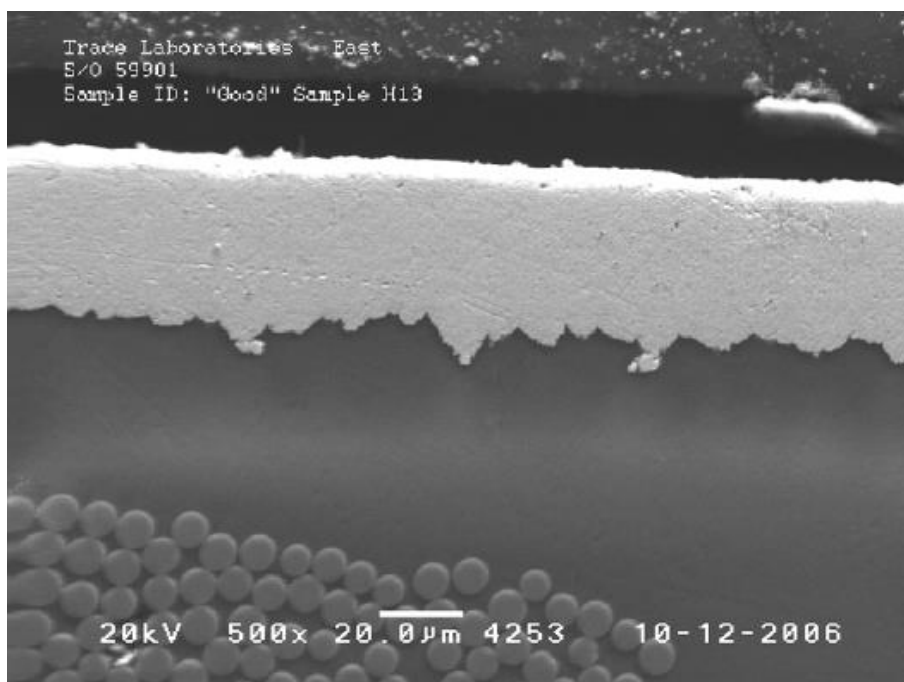
Το επόμενο στάδιο της διαδικασίας είναι η απόθεση του χαλκού πάνω στην τροποποιημένη επιφάνεια με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος. Για τη βελτίωση της ποιότητας της απόθεσης χαλκού ορισμένες πρακτικές λύσεις περιλαμβάνουν:

- Συνεχής απομάκρυνση των σαθρών επικαλύψεων χαλκού από την επιφάνεια του δοκιμίου, με συνεχές ήπιο τρίψιμο της επιφάνειας του κατά τη διάρκεια της επιχάλκωσης⁽³⁵⁾
- Συνεχή ανάδευση (διερευνήθηκε στα πλαίσια του παρόντος διδακτορικού)

Διάχυση χαλκού

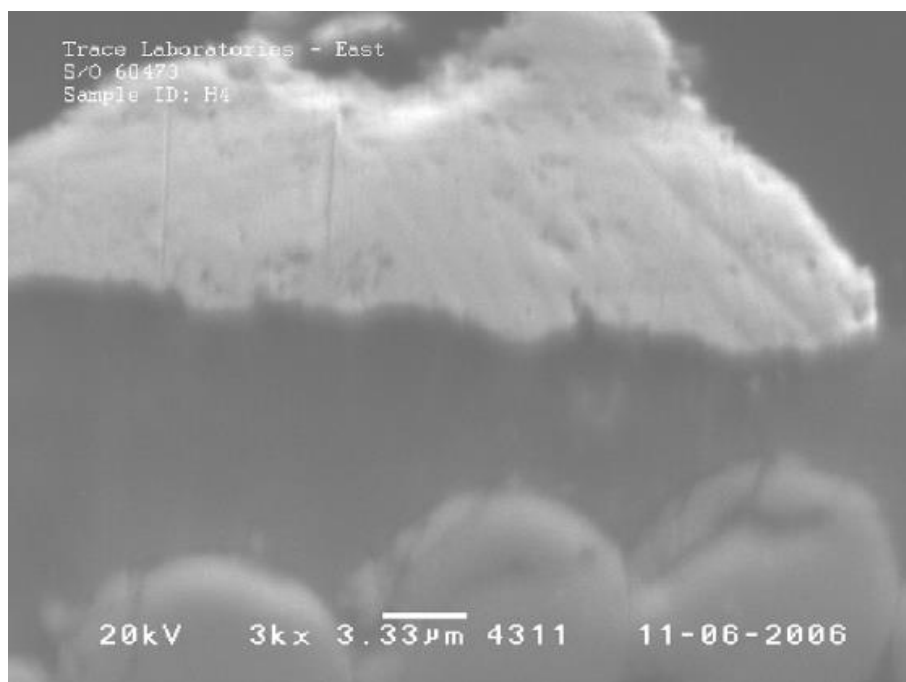
Για τη σύγκριση μεταξύ των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν κατά την εκπόνηση αυτής της έρευνας με τα αντίστοιχα **εμπορικά δείγματα επιχάλκωμένων FR4**, χρησιμοποιήθηκε αρχικά εμπορικό δείγμα από φύλλα επιχάλκωμένου FR4 (Σχήμα 26). Το εμπορικό δείγμα επιχάλκωμένου FR4 που χρησιμοποιήθηκε αποτελεί το πιο σύνθετο υλικό το οποίο χρησιμοποιείται σαν βάση για τη δημιουργία PCB.

Σημειώνεται ότι τα δοκίμια πάνω στα οποία τυπώνεται το σχέδιο του Τυπωμένου Κυκλώματος δεν είχαν επιμεταλλωθεί χημικά αλλά έχουν καλυφθεί με χαλκό μέσω **θερμομηχανικής επιμετάλλωσης** (copper cladding). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η σύγκριση των ιδιοτήτων των δικών μας επικαλύψεων στις οπές των δοκιμίων με αυτό το δείγμα να μην οδηγεί σε ασφαλή συμπεράσματα. Ωστόσο έχοντας αυτό το δοκίμιο σαν δοκίμιο αναφοράς για τη μέγιστη πρόσφυση που μπορεί να επιτευχθεί μεταξύ χαλκού και υποστρώματος, μπορούμε να βγάλουμε κάποια αρχικά συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου που αναπτύξαμε για την επιμετάλλωση επιφανειών μονωτών με τη χρήση πολυπυρρόλης. Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται διάχυση του χαλκού μέσα στο υπόστρωμα ⁽⁵⁷⁾. Το ίδιο παρατηρήσαμε και εμείς μελετώντας με μικροσκόπιο τη διατομή ενός εμπορικού επιχάλκωμένου δοκιμίου FR4.



Σχήμα 26 – Φωτογραφίες SEM διατομής εμπορικού δοκιμίου επιχάλκωμένου FR4. Διακρίνεται η διάχυση του χαλκού στο υπόστρωμα [μεγέθυνση x500, x2000]

Σε εικόνες μικροσκοπίου αυτού του δοκιμίου φαίνεται μάλιστα ότι ο χαλκός έχει διαχυθεί στο εσωτερικό του επόξει υλικού (σημεία σημειωμένα με βέλη). Παρόμοιες παρατηρήσεις κάναμε και εμείς σε δικά μας πειράματα. Πειράματα που έγιναν στα πλαίσια αυτού του διδακτορικού δείχνουν ότι πράγματι ίσως ο χαλκός να διαχέεται ακόμα και μέσα στο υπόστρωμα, όπως δείχνει το Σχήμα 27.



Σχήμα 27 – Φωτογραφία SEM διατομής επιχαλκωμένου δοκιμίου Γ4. Διακρίνονται ίχνη διάχυσης του χαλκού στο υπόστρωμα του FR4. [μεγέθυνση x3,000]

Στο δοκίμιο Δ1 (Σχήμα 29) παρατηρούνται επίσης τα ίδια ίχνη διάχυσης χαλκού μέσα στο FR4 όπως και στο εμπορικό δοκίμιο (Σχήμα 28).



Σχήμα 29 – Φωτογραφία SEM διατομής επιχαλκωμένου δοκιμίου Δ1. Διακρίνεται το στρώμα πολυπυρρόλης μεταξύ FR4 (στο πάνω μέρος της φωτογραφίας) και χαλκού (κάτω μέρος της φωτογραφίας), όπως και τα ίχνη διάχυσης του χαλκού στο FR4. [μεγέθυνση x3,000]

Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με παλαιότερες έρευνες που είχαμε κάνει και στις οποίες φάνηκε ότι ο αποτιθέμενος χαλκός απορροφάται μέσα στη δομή της πολυπυρρόλης (βλ. Θεωρητικό Μέρος – Κεφάλαιο 4 «Απορρόφηση χαλκού σε πολυπυρρόλη») ⁽¹³⁾.

Δυνατότητες που μελετήθηκαν

- Η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος και η επίδραση της στο μηχανισμό της επιχάλκωσης.
- Η επίδραση άλλων παραγόντων (π.χ. της ανάδευσης) στη διαδικασία της επιχάλκωσης.

2.4 Η εξέλιξη των χημικών συνθέσεων

Με την πάροδο του χρόνου, τη διενέργεια των πειραμάτων, την ανάλυση των αποτελεσμάτων τους και τη συνεχή βελτίωση τους, η χημική σύνθεση των διαλυμάτων για την επιχάλκωση άλλαξε. Η εξέλιξη αυτή των συνθέσεων που εφαρμόστηκαν για την τροποποίηση μονωτικών επιφανειών, φαίνεται παρακάτω.

Βασική σύνθεση

Η σύνθεση αυτή είναι βασική σύνθεση για επιχάλκωση μονωτών. Αποτέλεσε τη βάση για την μετέπειτα μελέτη της μεθόδου και του μηχανισμού επιχάλκωσης.

Διαλύματα μεθόδου

- Διάλυμα πυρρόλης: 100 ml H₂O + 3.6 ml πυρρόλης (Py) + 4.41 g PTS + 1 ml H₂SO₄.
- Διάλυμα οξειδωτικού: 150 ml H₂O + 2.5 g (NH₄)₂S₂O₈.
- Διάλυμα επιχάλκωσης: 150 g CuSO₄*5H₂O + 50 g H₂SO₄ + 50 g αιθανόλη (EtOH), αραιωμένα ως το 1 lt με απιονισμένο νερό.

Στάδια της μεθόδου

1. Εμβάπτιση του δοκιμίου στο διάλυμα του οξειδωτικού για 30 λεπτά.
2. Προσθήκη και του διαλύματος της πυρρόλης και παραμονή του δοκιμίου για 8 λεπτά υπό ανάδευση στο διάλυμα που προέκυψε από τη μίξη των δύο διαλυμάτων.
3. Έκπλυση με απιονισμένο νερό και ξήρανση σε φούρνο στους 100°C για περίπου 30 λεπτά.
4. Επιχάλκωση σε ηλεκτρολυτικό κελί με εφαρμογή σταθερής τάσης 0.3 V χωρίς ανάδευση.
5. Έκπλυση με απιονισμένο νερό και ξήρανση του τελικού δοκιμίου σε φούρνο στους 100°C για περίπου 15 λεπτά.

Αριστοποιημένη βασική σύνθεση – Με εμβάπτιση

Διαλύματα μεθόδου

- Διάλυμα πυρρόλης: 100 ml H₂O + 3.6 ml πυρρόλης (Py) + 4.41 g PTS + 1 ml H₂SO₄.
- Διάλυμα οξειδωτικού: 150 ml H₂O + 2.25 g (NH₄)₂S₂O₈. (+ 15 ml KOH στο τελικό διάλυμα)
- Διάλυμα επιχάλκωσης: 150 g CuSO₄*5H₂O + 50 g H₂SO₄ + 50 g αιθανόλη (EtOH), αραιωμένα ως το 1 lt με απιονισμένο νερό.

Στάδια της μεθόδου

1. Εμβάπτιση του δοκιμίου στο διάλυμα του οξειδωτικού για 4 λεπτά.
2. Προσθήκη και του διαλύματος της πυρρόλης και παραμονή του δοκιμίου για 4 λεπτά υπό ανάδευση στο διάλυμα που προέκυψε από τη μίξη των δύο διαλυμάτων.
3. Φύσημα των οπών για την απομάκρυνση της περίσσειας της πολυπυρρόλης (όχι έκπλυση με απιονισμένο νερό) και ξήρανση σε φούρνο στους 90°C για περίπου 10 λεπτά.
4. Επιχάλκωση σε ηλεκτρολυτικό κελί με εφαρμογή σταθερής τάσης 0.3 V με ανάδευση.
5. Έκπλυση με απιονισμένο νερό και ξήρανση του τελικού δοκιμίου σε φούρνο στους 90°C για περίπου 5 λεπτά.

Αριστοποιημένη βασική σύνθεση – Με ψεκασμό

Διαλύματα μεθόδου

- Διάλυμα πυρρόλης: 100 ml H₂O + 3.6 ml πυρρόλης (Py) + 4.41 g PTS + 1 ml H₂SO₄.
- Διάλυμα οξειδωτικού: 150 ml H₂O + 2.25 g (NH₄)₂S₂O₈.
- Διάλυμα επιχάλκωσης: 150 g CuSO₄*5H₂O + 50 g H₂SO₄ + 50 g αιθανόλη (EtOH), αραιωμένα ως το 1 lt με απιονισμένο νερό.

Στάδια της μεθόδου

1. Ψεκασμός του δοκιμίου με τα δύο διαλύματα (εκατέρωθεν με το κάθε ένα αν πρόκειται για οπές, ταυτόχρονα αν πρόκειται για επιφάνεια).
2. Φύσημα των οπών για την απομάκρυνση της περίσσειας της πολυπυρρόλης (όχι έκπλυση με απιονισμένο νερό) και ξήρανση σε φούρνο στους 90°C για περίπου 10 λεπτά.
3. Επιχάλκωση σε ηλεκτρολυτικό κελί με εφαρμογή σταθερής τάσης 0.3 V με ανάδευση.
4. Έκπλυση με απιονισμένο νερό και ξήρανση του τελικού δοκιμίου σε φούρνο στους 90°C για περίπου 5 λεπτά.

2.5 Μέθοδοι Ανάλυσης

Τα επιχάλκωμένα δοκίμια, που προέκυψαν από τα πειράματα που έγιναν, αναλύθηκαν ως προς ορισμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους με τη βοήθεια των εξής εργαστηριακών μεθόδων ανάλυσης:

- Ανάλυση του δυναμικού κατά τη διάρκεια της χημικής απόθεσης του χαλκού⁽⁴⁴⁾, όπου αναφέρεται η χρήση της Kelvinprobe για να δει κανείς την εξέλιξη των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της επιχάλκωσης.
- Μέτρησης της αγωγιμότητας της PPy (με μέθοδο 4 σημείων όπως ο van den Schoor ή με τη μέθοδο ASTM D-257⁽⁶⁰⁾) ή της αντίστασης των οπών ανά μονάδα μήκους.
- Μέτρηση του πάχους της αποτιθέμενης PPy (μέσω της διαφοράς του βάρους του δοκιμίου πριν και μετά την επικάλυψη με πολυπυρρόλη).
- Μέτρηση του πάχους του χαλκού που αποτέθηκε (με παχύμετρο ή μέσω της διαφοράς του βάρους του δοκιμίου πριν και μετά την επιχάλκωση).
- Μέτρηση της πρόσφυσης του χαλκού στην PPy (σε επιφάνεια FR4 καλυμμένη με PPy) αλλά και της πολυπυρρόλης πάνω στο FR4 με πρότυπες μεθόδους.
- Ανάλυση XPS των παρασκευαζόμενων δοκιμίων σε όλα τα ενδιάμεσα στάδια της διαδικασίας: Προσδιορισμός δομής και σύστασης της PPy και της διεπιφάνειας PPy με τα άλλα υλικά⁽⁴⁹⁾.
- Οπτικό μικροσκόπιο: Ανάλυση των επιχάλκωμένων δοκιμίων με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου.
- SEM/TEM: Ανάλυση της διεπιφάνειας PPy/FR4 και PPy/Cu. Ανάλυση τομής οπής για να διαπιστωθεί η μορφολογία της πολυπυρρόλης (1D / 2D) + Ανάλυση των κατευθύνσεων του στρώματος της PPy προς τις οποίες είναι αυξημένη η αγωγιμότητα (εντοπίζοντας την κατεύθυνση προς την οποία έχουν δημιουργηθεί περισσότεροι πυρήνες Cu).
- EDS: Για να διαπιστωθεί η δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου της ομάδας μας στη βιομηχανία τυπωμένων κυκλωμάτων αναλύθηκε η ποιότητα του αποτιθέμενου χαλκού με SEM/EDS.

Ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή των μεθόδων ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν.

Microsection Analysis

Η οπτική ανάλυση (με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου) μικροτομών των δοκιμίων βοήθησε στην εύρεση ατελειών στη σύνδεση αποτιθέμενου χαλκού και υποστρώματος όπως και μεταξύ του αποτιθέμενου χαλκού και του χαλκού των ενδιάμεσων στρωμάτων του PCB. Η ίδια ανάλυση μπορεί να δείξει ατέλειες στο ίδιο το στρώμα του χαλκού, όπως προβλήματα ομοιογένειας ή ασυνέχειες. Η σύνδεση του

χαλκού με την πολυπυρρόλη δεν μπορεί να εξεταστεί οπτικά καθώς ο χαλκός ενσωματώνεται στη δομή της πολυπυρρόλης (βλ. 3.2.3). Εσωτερικές ανωμαλίες θα μπορούσαν να συμβάλουν στην αστοχία του Τυπωμένου Κυκλώματος και η οπτική ανάλυση είναι βασική στον εντοπισμό τους.

Κοντινές φωτογραφίες μπορούν να απαντήσουν στα ακόλουθα ερωτήματα:

1. Ποιες περιοχές έχουν πρόβλημα;
2. Υπάρχουν συγκεκριμένες συνθήκες που θα μπορούσαν να συμβάλουν στη δημιουργία του προβλήματος εκεί;
3. Μήπως όλα τα δείγματα παρουσιάζουν την ίδια κατάσταση;
4. Πόσο επηρεάζονται άλλες περιοχές;
5. Μορφολογία της ατέλειας (σχήμα, μέγεθος, κ.λπ.).⁽⁶¹⁾

Έχουν παρθεί αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες που δείχνουν τη γενική εσωτερική δομή των υποβληθέντων δειγμάτων.

Ποτενσιοστατική ανάλυση

Η πορεία της τιμής της έντασης του ρεύματος κατά τη διάρκεια της επιχάλκωσης μελετήθηκε υπό σταθερή τάση. Η πρόοδος της έντασης του ρεύματος δίνει στοιχεία για το μηχανισμό που ακολουθεί η επιχάλκωση (διάχυση).

SEM/ TEM - EDS

Η ανάλυση με Scanning Electron Microscopy / Energy (Dispersive X-Ray Spectroscopy [SEM/ EDS] Analysis) βοήθησε στη στοιχειακή ανάλυση των διατομών των δοκιμίων. Με αυτό τον τρόπο μπορέσαμε να δούμε αν και κατά πόσο η δομή του χαλκού εισέρχεται στη δομή της πολυπυρρόλης όπως και αν η πολυπυρρόλη εισέρχεται στο υπόστρωμα (FR4). Η αυξημένη διακριτική ικανότητα του SEM μας επέτρεψε να παρατηρήσουμε καλύτερα τη διαδικασία της επιχάλκωσης των δοκιμίων και να βγάλουμε συμπεράσματα σχετικά με το μηχανισμό απόθεσης του χαλκού.

Οπτική Μικροσκοπία

Διατομές δοκιμίων αναλύθηκαν σε μεγάλη ανάλυση με οπτική μικροσκοπία ούτως ώστε να διαπιστωθεί η ποιότητα της απόθεσης της πολυπυρρόλης και του χαλκού.

Μέτρηση πρόσφυσης

Η πρόσφυση μετρήθηκε με βάση πρότυπες μεθόδους ASTM για να διαπιστωθεί τόσο η τιμή της όσο και το σημείο του ηλεκτροδίου FR4/PPy/Cu το οποίο οδηγεί σε αστοχίες. Η ανάλυση έγινε τόσο με τη μέθοδο ASTM D 3359 (“Cross-Cut Tape Test”) (βλ. προηγούμενο κεφάλαιο) όσο και με τη μέθοδο IPC-TM-650 από τα Trace Laboratories, εξειδικευμένα εργαστήρια στις ΗΠΑ για ανάλυση Τυπωμένων Κυκλωμάτων.

Μέτρηση αντίστασης

Η μέτρηση της αντίστασης έγινε με τη χρήση πολύμετρου επάνω στην επιφάνεια επιχάλκωμένου δοκιμίου.

3. Πειράματα αριστοποίησης διαδικασίας επιχάλκωσης μονωτών

Υπάρχουν πολλές βιομηχανικές εφαρμογές που απαιτούν τη χρήση τεχνικών μετατροπής επιφανειών μονωτών.

Οι μονωτές αποτελούν πολλές φορές τη βάση κυκλωμάτων με αποτέλεσμα μια τεχνική τροποποίησης της επιφάνειας τους (επιμετάλλωσης) να είναι απαραίτητη για βιομηχανικές εφαρμογές. Άλλες εφαρμογές διακοσμητικού χαρακτήρα απαιτούν επίσης την επιμετάλλωση πλαστικών (π.χ. επιχρωμίωση) για την εμφάνιση μεταλλικής υφής σε αντικείμενα.

Η μετατροπή μονωτών απαιτεί τρία βασικά στάδια:

1. **Καθαρισμό** της επιφάνειας
2. **Προκατεργασία** της επιφάνειας για να αποκτηθεί μια ελάχιστη αγωγιμότητα στην επιφάνεια που θα επιτρέψει τη μετέπειτα επιμετάλλωση της
3. **Ηλεκτροχημική επιμετάλλωση** της επιφάνειας

Το βασικό από τα στάδια αυτά είναι το δεύτερο. Σε αυτό συνήθως το στάδιο είναι που η διαδικασία μπορεί να γίνει περίπλοκη ή να εμφανίσει δυσκολίες, οι οποίες καθιστούν απαγορευτική μία μέθοδο επιμετάλλωσης για τη βιομηχανία. Τα στάδια του καθαρισμού και της ηλεκτροχημικής επιμετάλλωσης είναι πιο τυποποιημένα και δεν μπορεί κανείς να γίνει πολύ δημιουργικός σε αυτά.

3.1 Πειράματα διερεύνησης παραμέτρων επιχάλκωσης

3.1.1 Σειρά πειραμάτων Α

Η αρχική σειρά πειραμάτων (Σειρά Α) είχε σαν στόχο τη διερεύνηση βασικών στοιχείων της μεθόδου, όπως τα επιλεγμένα ιόντα εμβολιασμού, την τιμή του επιβαλλόμενου ρεύματος ή την ξήρανση ή μη των δοκιμίων μετά την απόθεση της πολυπυρρόλης. Τα διδάγματα από τη βασική αυτή σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν σαν βάση για όλα τα επόμενα πειράματα και στο βασικό στήσιμο της διαδικασίας επιχάλκωσης των οπών των PCB.

Ο Πίνακας 3 καταγράφει περιληπτικά σειρές αυτών των αρχικών πειραμάτων.

Πίνακας 3 – Σειρά πειραμάτων Α

Πείραμα	Παράμετροι πειράματος	Αποτελέσματα
A1	Επιβολή μεγάλης τάσης ρεύματος στην επιχάλκωση	Πολύ κακή ποιότητα χαλκού - Αποτυχία
A2	Όχι ξήρανση του δοκιμίου μετά την απόθεση PPy	Κακή ποιότητα χαλκού - Αποτυχία
A3	Αρχική κλασική συνταγή	Καλή ποιότητα επιχάλκωσης
A4	Αλλαγές στα ιόντα εμβολιασμού	Αλλαγή στην αγωγιμότητα ⁽⁹⁾
A5	Προσθήκη AgNO ₃ στο διάλυμα πολυμερισμού	Επιτάχυνση της επιχάλκωσης ⁽¹³⁾

Η μη ξήρανση του δοκιμίου μετά την απόθεση της πολυπυρρόλης, οδήγησε σε χαμηλή ποιότητα αποτιθέμενου χαλκού. Η χρήση υψηλής τιμής ρεύματος (πάνω από 1V) οδήγησε σε πολύ κακή ποιότητα απόθεσης χαλκού.

Σύνοψη βασικών διδαγμάτων

- Η ξήρανση του δοκιμίου με την επικάλυψη της πολυπυρρόλης είναι απαραίτητη για την επιτυχή ολοκλήρωση της επιχάλκωσης.
- Υψηλή τάση ρεύματος οδηγεί σε κακή ποιότητα απόθεσης

3.1.2 Σειρά πειραμάτων Β

Η δεύτερη ομάδα πειραμάτων (Πίνακας 4) έγινε και αυτή για τη διερεύνηση των βασικών παραμέτρων των πειραμάτων.

Πίνακας 4 – Σειρά πειραμάτων Β

Πείραμα	Συνταγή			Στάδια παραγωγής				
	Οξειδω- -τικό	PTS	KOH (ml)	Εμβάπτιση στο διάλυμα...	Ψεκασμός με το διάλυμα...	Ξήρανση σε φούρνο στους 100°C	Ξήρανση με θερμό αέρα (min)	Επιχάλκω- ση στα 0.3V (min)
B0	2,25	4,41	0	του PTS	του οξειδωτικού		1	30
B1	2,25	4,41	10	του οξειδωτικού	του PTS	5		30
B2	2,25	4,41	10	του PTS	του οξειδωτικού	5	1	30
B3	2,25	4,41	10	του PTS	του οξειδωτικού		1	30
B4	2,25	4,41	0	του PTS	του οξειδωτικού	5		30
B5	2,25	4,41	0	του PTS	του οξειδωτικού		1	30

Πιο συγκεκριμένα, σε αυτά τα πειράματα (Πίνακας 4) καταγράφηκε η πρόοδος της επιχάλκωσης με τη μέτρηση της τιμής του δυναμικού και της τιμής του ρεύματος και έγινε μια αρχική εκτίμηση για την επίδραση αλλαγών στη διαδικασία.

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν:

- Αλλαγή στη σειρά εμβάπτισης στα διαλύματα
- Αλλαγή στη χρονική διάρκεια της ξήρανσης.

Με τα πειράματα αυτά διαπιστώθηκε ότι η εμβάπτιση πρώτα στο διάλυμα του PTS οδηγεί σε μειωμένη ποιότητα επιχάλκωσης. Αυτό φαίνεται να οφείλεται στο ότι δεν προηγείται χημική προσβολή πριν τον πολυμερισμό της πυρρόλης στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει καλή πρόσφυση της πρώτης στην τελευταία. Η εμβάπτιση στο διάλυμα του οξειδωτικού είναι καίριας σημασίας για τη σωστή μετέπειτα επιχάλκωση της επιφάνειας. Οι αλλαγές στη διαδικασία της ξήρανσης δεν έδειξαν να έχουν κάποια σημαντική επίδραση στο τελικό αποτέλεσμα. Η ξήρανση με θερμό αέρα για 1 min (αντί για ξήρανση σε φούρνο για 5 min) είχε τα ίδια καλά αποτελέσματα.

3.2 Πειράματα αριστοποίησης διαδικασίας

Για να επιτευχθεί η αριστοποίηση της διαδικασίας επιχάλκωσης μονωτικών επιφανειών, αναλύθηκαν διάφορες παράμετροι για κάθε ένα από τα βασικά στάδια της διαδικασίας. Σε αυτό το σημείο παρουσιάζονται τα πειράματα και τα σχετικά συμπεράσματα ως προς κάθε στάδιο της διαδικασίας τροποποίησης των επιφανειών.

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που έγιναν ως προς διάφορες παραμέτρους δείχνει πιο ξεκάθαρα τα σημεία τα οποία μπορούν να βελτιώσουν το αποτέλεσμα της επιχάλκωσης – αναφορικά με το χρόνο και την ποιότητα της. Τα πειράματα τα οποία διεξήχθησαν για την αριστοποίηση των παραμέτρων της διαδικασίας επιχάλκωσης, όπως η διάρκεια της χημικής προσβολής (etching) και η σύνθεση των διαλυμάτων (π.χ. εξετάστηκε η χρήση ΚΟΗ στο διάλυμα του πολυμερισμού και η επίδραση του στο τελικό αποτέλεσμα) καταγράφονται παρακάτω.

Στα πειράματα αυτά (σειρές πειραμάτων Γ, Δ, Ε) η παραμονή στο διάλυμα του οξειδωτικού ήταν 30', η παραμονή στο τελικό διάλυμα 15' με ισχυρή ανάδευση και η ξήρανση του καλυμμένου με πολυπυρρόλη δοκιμίου γινόταν για 8' στους 100°C, εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά (π.χ. στο πείραμα Γ1 η παραμονή στο διάλυμα του οξειδωτικού ήταν 15' και όχι 30').

Ο Πίνακας 5 περιλαμβάνει περιληπτικά τις συνθήκες που επιβλήθηκαν.

Πίνακας 5 – Συνθήκες πειραμάτων διερεύνησης παραμέτρων

Συνθήκη	Τιμή
Παραμονή στο διάλυμα του οξειδωτικού	30'
Παραμονή στο τελικό διάλυμα	15'
Ξήρανση του καλυμμένου με PPy δείγματος	8'

Αναφορικά με τη γεωμετρία της επιχάλκωσης, χρησιμοποιήθηκε μόνο ένα ηλεκτρόδιο χαλκού, το οποίο ήταν τοποθετημένο απέναντι από το δοκίμιο. Η επιχάλκωση λάμβανε χώρα σε κυλινδρικό δοχείο (κάτι που πιθανόν είχε επίπτωση στην επιχάλκωση, με την πίσω πλευρά του δοκιμίου να επιχάλκωνεται πρώτη σε ορισμένες περιπτώσεις)

Κατά την παραμονή στο διάλυμα του οξειδωτικού δεν εφαρμόστηκε ανάδευση. Κατά την παραμονή στο τελικό διάλυμα της πολυπυρρόλης εφαρμόστηκε έντονη ανάδευση (για την αποφυγή απόθεσης σαθρού στρώματος πολυπυρρόλης).

3.2.1 Σειρά πειραμάτων Γ

Στη σειρά πειμάτων Γ έγινε η διερεύνηση των βασικών παραμέτρων για τη διενέργεια της επιχάλκωσης οπών τυπωμένων κυκλωμάτων.

Ο Πίνακας 6 παρουσιάζει συνοπτικά τη σχετική σειρά πειραμάτων.

Πίνακας 6 – Πειράματα Γ: Διαδικασία παραγωγής

Πείραμα	Παράμετροι πειράματος	Αποτέλεσμα πειράματος
Γ1	Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,25 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού 4,66 g Επιπλέον κατεργασία PPy OXI Επιπλέον κατεργασία δείγματος OXI Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή Άλλα σχόλια: Etching 15'	Βλ. Διάγραμμα Γ1
Γ2	Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,25 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού 4,66 g Επιπλέον κατεργασία PPy OXI Επιπλέον κατεργασία δείγματος OXI Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή	Βλ. Διάγραμμα Γ2
Γ3	Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,25 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού Κλασσική συνταγή Επιπλέον κατεργασία PPy OXI Επιπλέον κατεργασία δείγματος OXI Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή	Βλ. Διάγραμμα Γ3
Γ4	Συγκέντρωση οξειδωτικού Κλασσική συνταγή Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού Κλασσική συνταγή Επιπλέον κατεργασία PPy OXI Επιπλέον κατεργασία δείγματος OXI Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή	Βλ. Διάγραμμα Γ4
Γ5	Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,25 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού Κλασσική συνταγή Επιπλέον κατεργασία PPy OXI Επιπλέον κατεργασία δείγματος OXI Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή Άλλα σχόλια: Στο τελικό διάλυμα προστέθηκαν 5 ml KOH (0,1 N)	Βλ. Διάγραμμα Γ5

Αγώγιμα πολυμερή της πυρρόλης – Εφαρμογές στην τροποποίηση επιφανειών

Πείραμα	Παράμετροι πειράματος	Αποτέλεσμα πειράματος
Γ6	<p>Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,25 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού Κλασσική συνταγή Επιπλέον κατεργασία PPy OXI Επιπλέον κατεργασία δείγματος OXI Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή</p> <p>Άλλα σχόλια: Το δοκίμιο, αφού είχε επικαλυφθεί με πολυπυρρόλη και ξηρανθεί, εμβαπτίστηκε σε διάλυμα AgNO₃ 0,2M για 10'. Μετά το δοκίμιο τοποθετήθηκε απευθείας - με μια απλή έκπλυση και χωρίς ξήρανση - στο λουτρό της επιχάλκωσης.</p>	Βλ. Διάγραμμα Γ6
Γ7	<p>Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,36 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού Κλασσική συνταγή Επιπλέον κατεργασία PPy OXI Επιπλέον κατεργασία δείγματος OXI Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή</p>	Βλ. Διάγραμμα Γ7
Γ8	<p>Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,43 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού Κλασσική συνταγή Επιπλέον κατεργασία PPy OXI Επιπλέον κατεργασία δείγματος OXI Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή</p>	Βλ. Διάγραμμα Γ8
Γ9	<p>Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,25 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού Κλασσική συνταγή Επιπλέον κατεργασία PPy OXI Επιπλέον κατεργασία δείγματος OXI Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή</p> <p>Άλλα σχόλια: Το δοκίμιο, αφού είχε επικαλυφθεί με πολυπυρρόλη και ξηρανθεί, εμβαπτίστηκε σε διάλυμα AgNO₃ 0,1M για 10'. Μετά το δοκίμιο τοποθετήθηκε απευθείας - με μια απλή έκπλυση και χωρίς ξήρανση - στο λουτρό της επιχάλκωσης.</p>	Βλ. Διάγραμμα Γ9
Γ10	<p>Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,25 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού Κλασσική συνταγή Επιπλέον κατεργασία PPy OXI Επιπλέον κατεργασία δείγματος OXI Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή</p> <p>Άλλα σχόλια: Στο τελικό διάλυμα προστέθηκαν 10 ml KOH (0,1 N)</p>	Βλ. Διάγραμμα Γ10

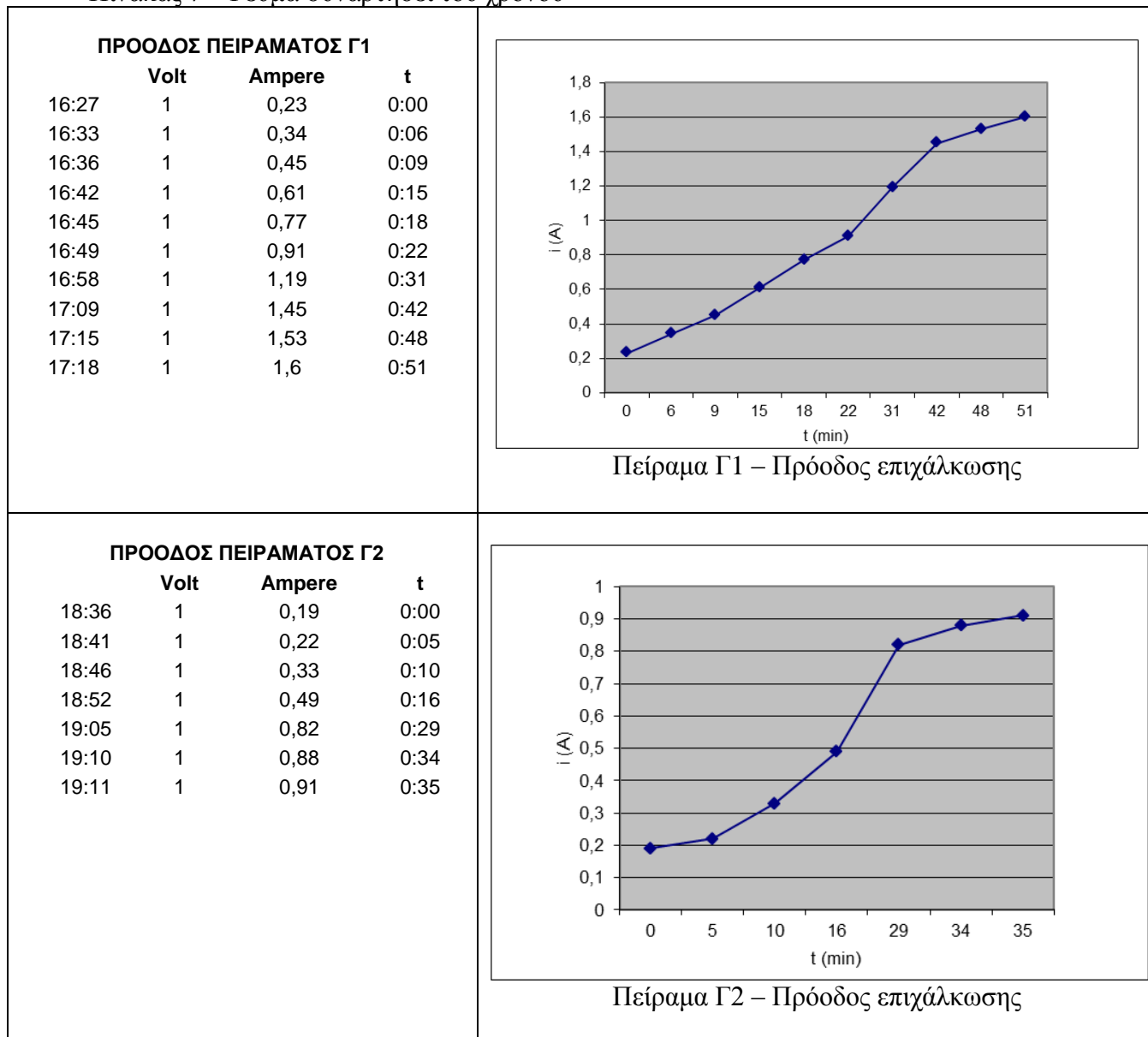
Αγώγιμα πολυμερή της πυρρόλης – Εφαρμογές στην τροποποίηση επιφανειών

Πείραμα	Παράμετροι πειράματος	Αποτέλεσμα πειράματος
Γ11	<p>Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,25 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού Κλασσική συνταγή Επιπλέον κατεργασία PPy OXI Επιπλέον κατεργασία δείγματος OXI Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή</p> <p>Άλλα σχόλια: Στο τελικό διάλυμα προστέθηκαν 15 ml KOH (0,1 N)</p>	Βλ. Διάγραμμα Γ11
Γ12	<p>Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,25 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού Κλασσική συνταγή Επιπλέον κατεργασία PPy OXI Επιπλέον κατεργασία δείγματος OXI Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή</p> <p>Άλλα σχόλια: Στο τελικό διάλυμα προστέθηκαν 5 ml KOH (0,1 N). Επιπλέον το δοκίμιο, αφού είχε επικαλυφθεί με πολυπυρρόλη και ξηρανθεί, εμβαπτίστηκε σε διάλυμα AgNO₃ 0,1M για 10'. Μετά το δοκίμιο τοποθετήθηκε απευθείας - με μια απλή έκπλυση και χωρίς ξήρανση - στο λουτρό της επιχάλκωσης.</p>	Βλ. Διάγραμμα Γ12

Ανάλυση προόδου επιχάλκωσης

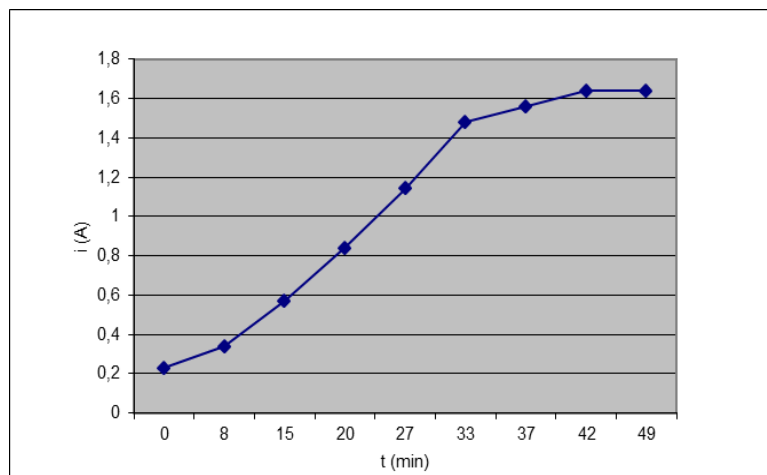
Έγινε καταγραφή της τιμής του ρεύματος (ρυθμός επιχάλκωσης) συναρτήσει του χρόνου.

Πίνακας 7 – Ρεύμα συναρτήσει του χρόνου



ΠΡΟΟΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Γ3

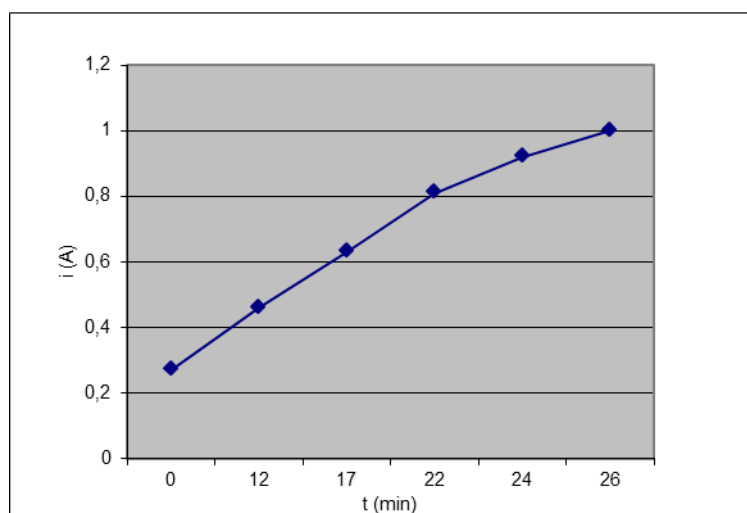
	Volt	Ampere	t
20:43	1	0,23	0:00
20:51	1	0,34	0:08
20:58	1	0,57	0:15
21:03	1	0,84	0:20
21:10	1	1,14	0:27
21:16	1	1,48	0:33
21:20	1	1,56	0:37
21:25	1	1,64	0:42
21:32	1	1,64	0:49



Πείραμα Γ3 – Πρόοδος επιχάλκωσης

ΠΡΟΟΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Γ4

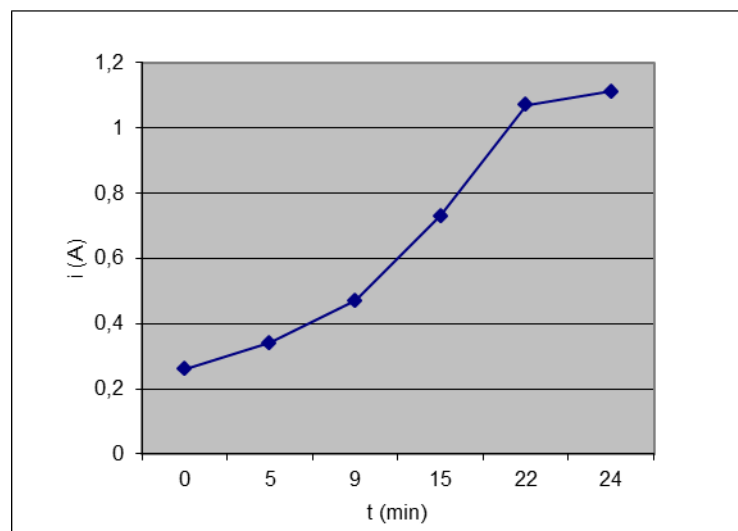
	Volt	Ampere	t
20:39	1	0,27	0:00
20:51	1	0,46	0:12
20:56	1	0,63	0:17
21:01	1	0,81	0:22
21:03	1	0,92	0:24
21:05	1	1	0:26



Πείραμα Γ4 – Πρόοδος επιχάλκωσης

ΠΡΟΟΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Γ5

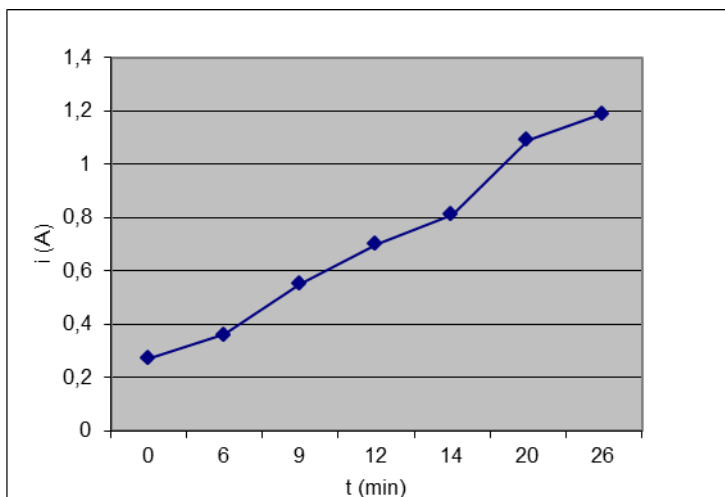
	Volt	Ampere	t
19:48	1	0,26	0:00
19:53	1	0,34	0:05
19:57	1	0,47	0:09
20:03	1	0,73	0:15
20:10	1	1,07	0:22
20:12	1	1,11	0:24



Πείραμα Γ5 – Πρόοδος επιχάλκωσης

ΠΡΟΟΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Γ6

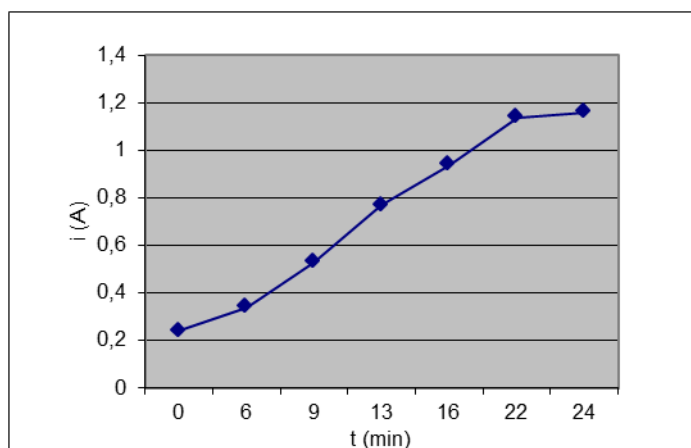
	Volt	Ampere	t
21:43	1	0,27	0:00
21:49	1	0,36	0:06
21:52	1	0,55	0:09
21:55	1	0,7	0:12
21:57	1	0,81	0:14
22:03	1	1,09	0:20
22:09	1	1,19	0:26



Πείραμα Γ6 – Πρόοδος επιχάλκωσης

ΠΡΟΟΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Γ7

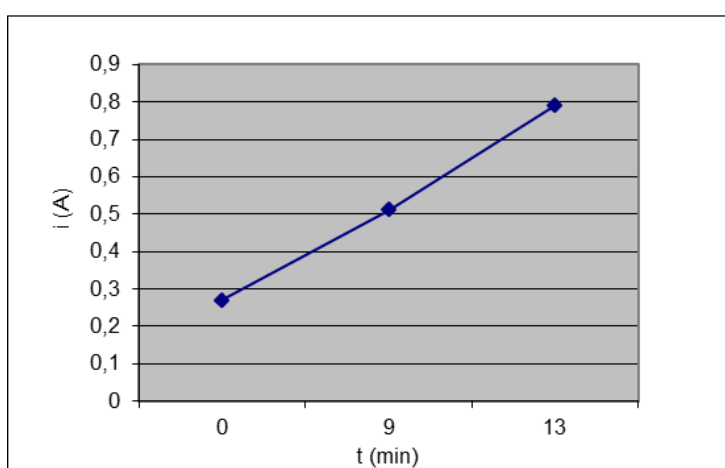
	Volt	Ampere	t
18:30	1	0,24	0:00
18:36	1	0,34	0:06
18:39	1	0,53	0:09
18:43	1	0,77	0:13
18:46	1	0,94	0:16
18:52	1	1,14	0:22
18:54	1	1,16	0:24



Πείραμα Γ7 – Πρόοδος επιχάλκωσης

ΠΡΟΟΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Γ8

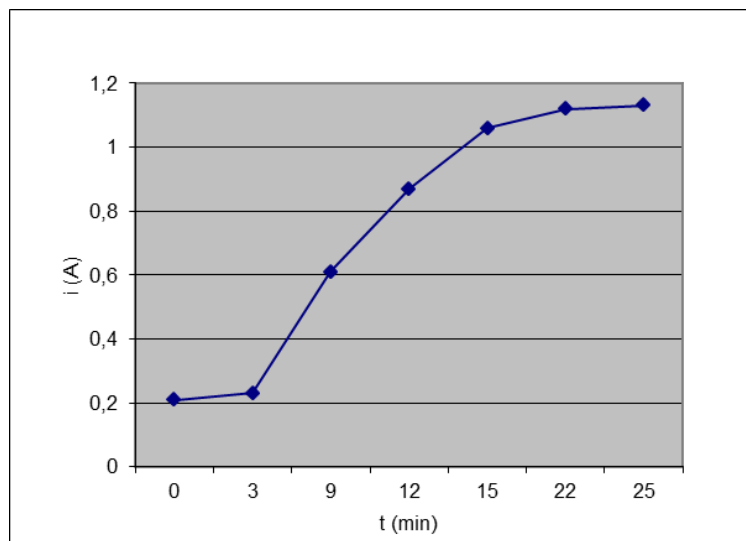
	Volt	Ampere	t
21:22	1	0,27	0:00
21:31	1	0,51	0:09
21:35	1	0,79	0:13



Σχήμα 47 – Πείραμα Γ8 – Πρόοδος επιχάλκωσης

ΠΡΟΟΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Γ9

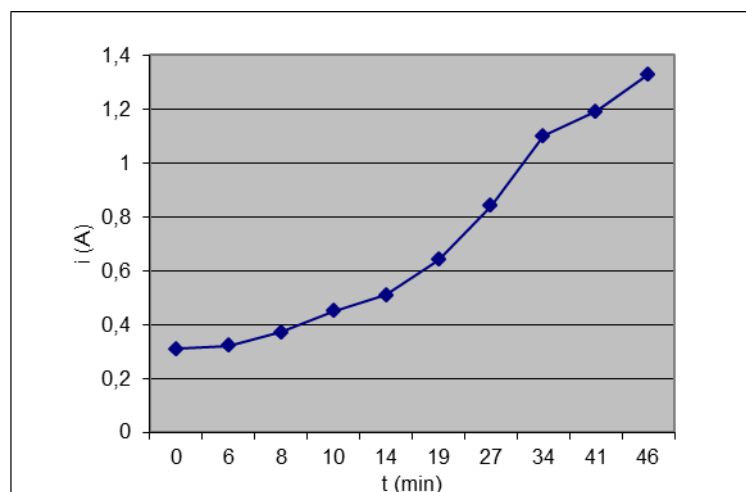
	Volt	Ampere	t
18:12	1	0,21	0:00
18:15	1	0,23	0:03
18:21	1	0,61	0:09
18:24	1	0,87	0:12
18:27	1	1,06	0:15
18:34	0,7	1,12	0:22
18:37	0,7	1,13	0:25



Πείραμα Γ9 – Πρόοδος επιχάλκωσης

ΠΡΟΟΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Γ10

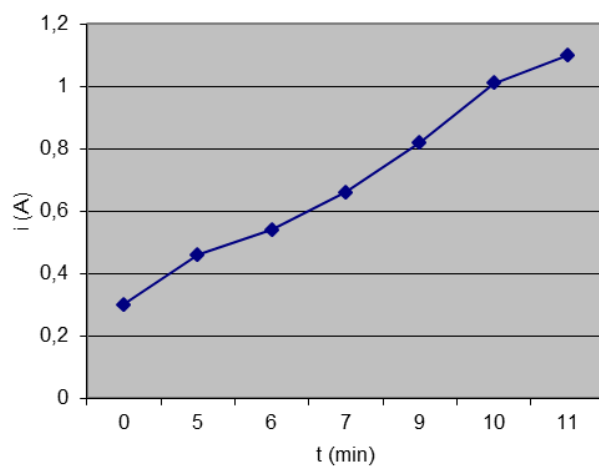
	Volt	Ampere	t
21:03	1	0,31	0:00
21:09	1	0,32	0:06
21:11	1	0,37	0:08
21:13	1	0,45	0:10
21:17	1	0,51	0:14
21:22	1	0,64	0:19
21:30	1	0,84	0:27
21:37	1	1,1	0:34
21:44	1	1,19	0:41
21:49	1	1,33	0:46



Πείραμα Γ10 – Πρόοδος επιχάλκωσης

ΠΡΟΟΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Γ11

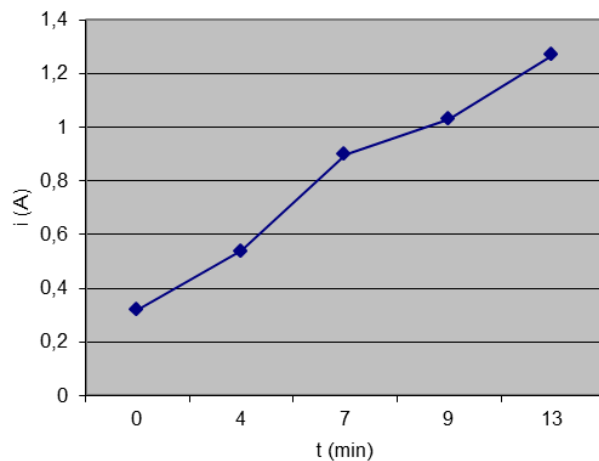
	Volt	Ampere	t
21:52	1	0,3	0:00
21:57	1	0,46	0:05
21:58	1	0,54	0:06
21:59	1	0,66	0:07
22:01	1	0,82	0:09
22:02	1	1,01	0:10
22:03	1	1,1	0:11



Πείραμα Γ11 – Πρόοδος επιχάλκωσης

ΠΡΟΟΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Γ12

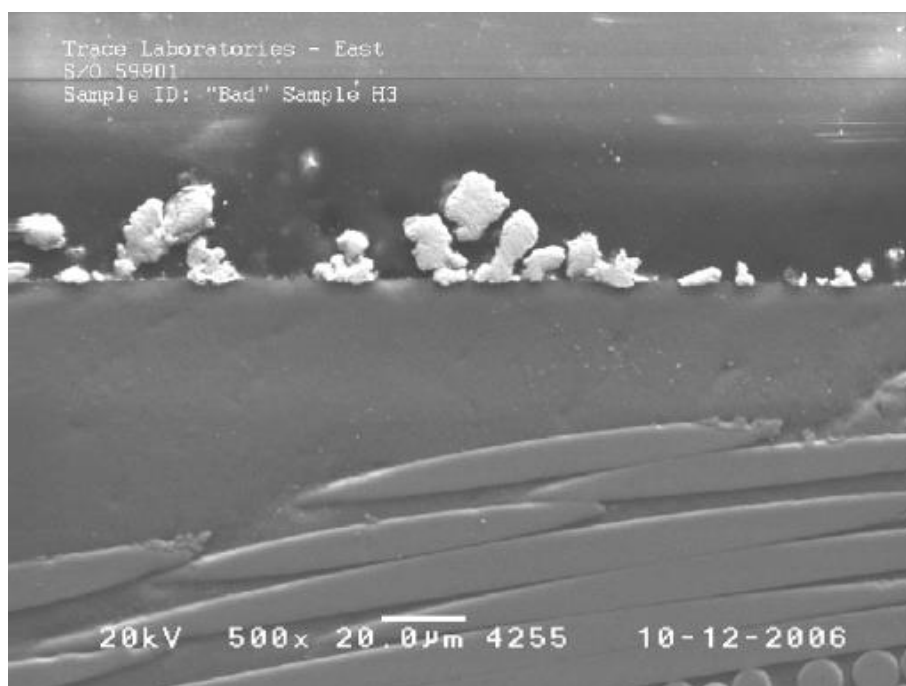
	Volt	Ampere	t
22:43	1	0,32	0:00
22:47	1	0,54	0:04
22:50	1	0,9	0:07
22:52	1	1,03	0:09
22:56	1	1,27	0:13



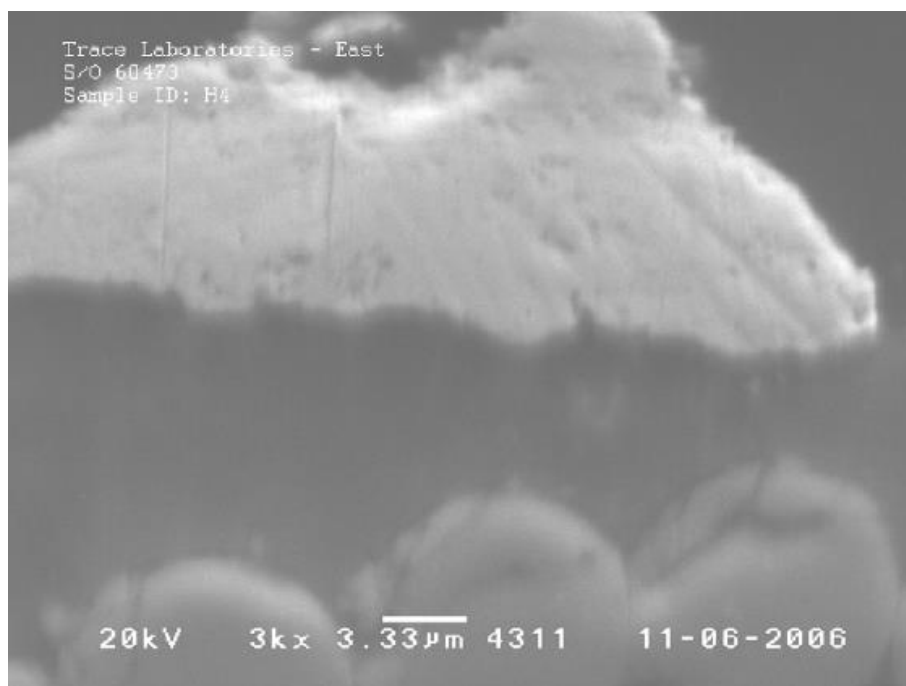
Πείραμα Γ12 – Πρόοδος επιχάλκωσης

Φωτογραφίες από δοκίμια που εστάλησαν στο εργαστήριο Trace Laboratories στις ΗΠΑ, το οποίο ειδικεύεται σε αναλύσεις Τυπωμένων Κυκλωμάτων για θέματα επιχάλκωσης, φαίνονται παρακάτω.

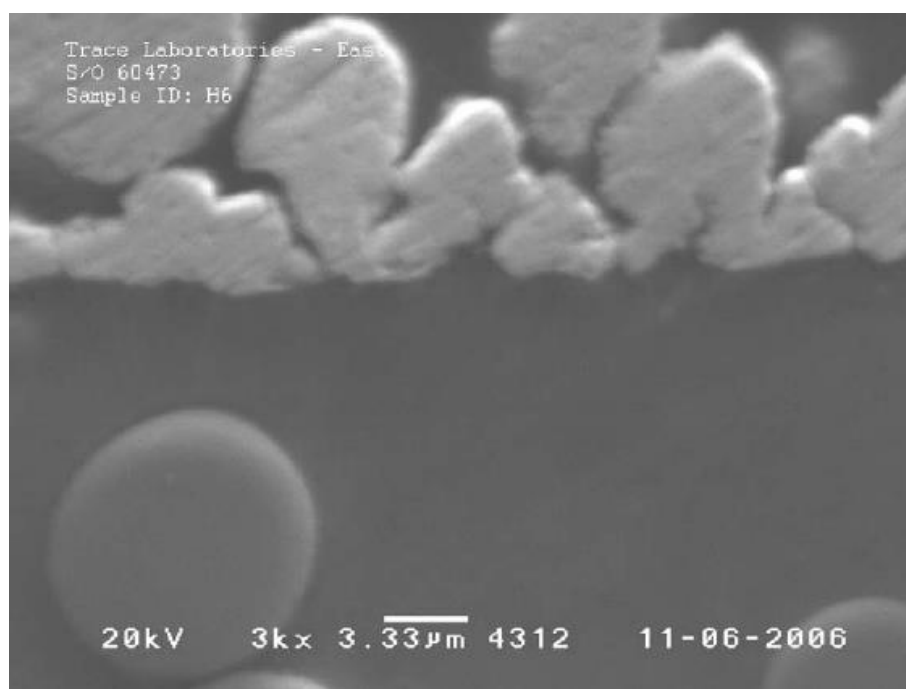
Οι φωτογραφίες απεικονίζουν την περιοχή της διεπιφάνειας μεταξύ του υποστρώματος (μονωτική επιφάνεια) και του χαλκού που αποτέθηκε σε αυτό.



Σχήμα 30 – Φωτογραφία SEM διατομής δοκιμίου Γ3. Υψηλή τιμή ρεύματος οδηγεί σε κακή ποιότητα επιχάλκωσης [μεγέθυνση x500]



(α)

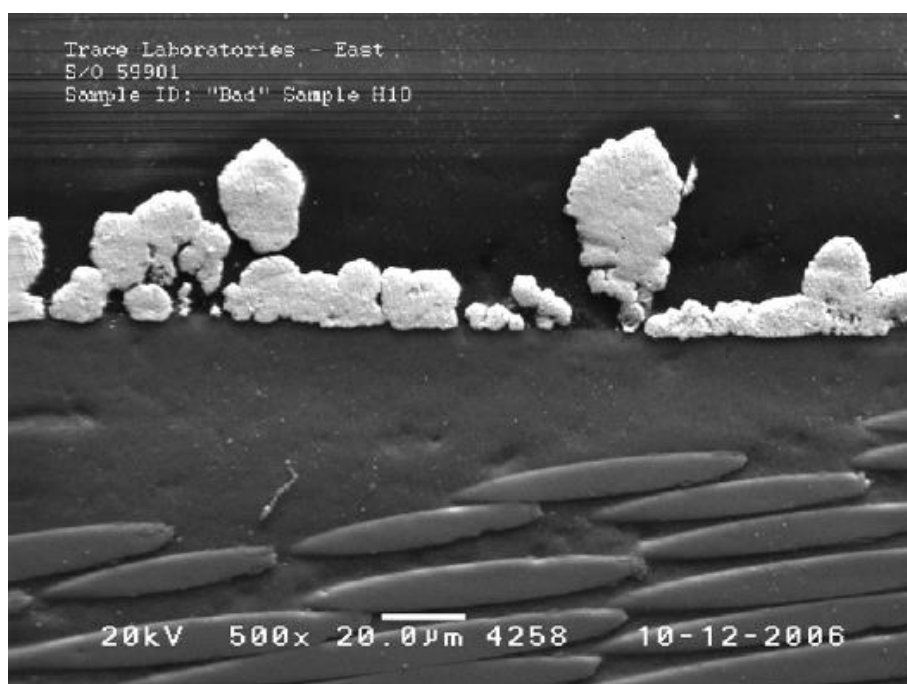


(β)

Σχήμα 31 – Φωτογραφίες SEM διατομής επιχαλωμένων δοκιμίων (α) Γ4 (β) Γ6 . Διακρίνονται οι αποθέσεις χαλκού πάνω στο στρώμα της πολυπυρρόλης [μεγέθυνση x3000]



(α)



(β)

Σχήμα 32 – Φωτογραφίες SEM διατομής επιχάλκωμένων δοκιμίων (α) Γ8 (β) Γ10
Κακή ποιότητα απόθεσης χαλκού λόγω υψηλής τιμής ρεύματος κατά την επιχάλκωση
(έντονη ανάπτυξη συγκεκριμένων πυρήνων χαλκού αντί για ομοιόμορφη απόθεση)
[μεγέθυνση x500]

Η πυρήνωση είναι εμφανής πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Ωστόσο σε δοκίμια όπου υπήρχε υψηλή ένταση ρεύματος, η πυρήνωση προχώρησε έντονα και

δεν άφησε περιθώρια στην ανάπτυξη του μετώπου του χαλκού στην επιφάνεια του δοκιμίου, με αποτέλεσμα κακό αποτέλεσμα επίστρωσης.

Τα πειράματα με άλλα λόγια έδειξαν πως η αύξηση του ρυθμού απόθεσης του χαλκού μειώνει την ποιότητα της απόθεσης πιθανόν εξαιτίας του ότι δεν υπάρχει χρόνος για να γίνει η διάχυση των ιόντων του χαλκού στην επιφάνεια και η απόθεση γίνεται στα πιο εύκολα προσβάσιμα σημεία – εκεί όπου είχαν δημιουργηθεί οι αρχικοί πυρήνες του χαλκού.

Υπολογισμοί αντίστασης

Η αντίσταση σε δοκίμια υπολογίστηκε με τη βοήθεια πολυμέτρου σε επίπεδη επιχάλκωμένη επιφάνεια.

Πίνακας 8 – Υπολογισμοί αντίστασης

Δοκίμιο	R (Ω)
Γ1	13,2
Γ2	13,3
Γ3	13,2
Γ4	13
Γ5	12,7
Γ6	12,8
Γ7	13,3
Γ8	16,2

Πιο συγκεκριμένα, στα δοκίμια Γ1 – Γ8 έγιναν υπολογισμοί με τη βοήθεια πολυμέτρου του οποίου οι δύο ακίδες τοποθετήθηκαν σε δύο σημεία απόστασης περίπου 1 εκ. (1 cm) η μία από την άλλη. Τα αποτελέσματα που καταγράφονται (Πίνακας 8) είναι σε Ω.

Υπολογισμοί πάχους

Το πάχος της επιχάλκωσης μετρήθηκε με τη βοήθεια μικρομέτρου (Πίνακας 9).

Πίνακας 9 – Υπολογισμοί πάχους απόθεσης χαλκού

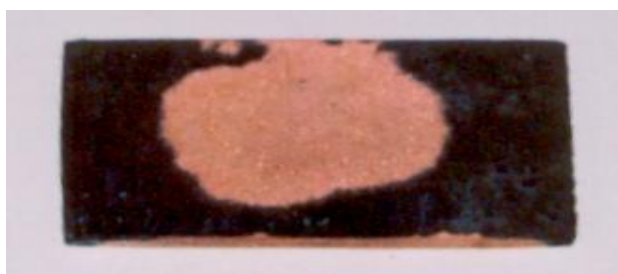
	<i>Υπόστρωμα (FR4)</i>	<i>Γ1</i>	<i>Γ2</i>	<i>Γ3</i>	<i>Γ4</i>	<i>Γ5</i>	<i>Γ6</i>	<i>Γ7</i>	<i>Γ8</i>	<i>Γ9</i>	<i>Γ10</i>	<i>Γ11</i>	<i>Γ12</i>
	1,444	1,754	1,647	1,64	1,68	1,606	1,63	1,615	1,7	1,664	1,722	1,648	1,627
	1,51	1,775	1,657	1,642	1,692	1,61	1,554	1,63	1,698	1,653	1,777	1,652	1,648
	1,5	1,724	1,621	1,607	1,678	1,621	1,624	1,597	1,685	1,704	1,785	1,625	1,661
	1,492	1,759	1,634	1,599	1,682	1,59	1,589	1,589	1,698	1,735	1,768	1,641	1,665
	1,489	1,771	1,633	1,631	1,66	1,635	1,658	1,621	1,69	1,693	1,753	1,644	1,665
Μ.Ο.	<i>1,487</i>	<i>1,7566</i>	<i>1,6384</i>	<i>1,6238</i>	<i>1,6784</i>	<i>1,6124</i>	<i>1,611</i>	<i>1,6104</i>	<i>1,6942</i>	<i>1,6898</i>	<i>1,761</i>	<i>1,642</i>	<i>1,6532</i>

Το πάχος του αποτιθέμενου χαλκού στον παραπάνω πίνακα δίνεται σε mm.

Το πάχος που μετριέται παραπάνω είναι το πάχος του επιχάλκωμένου δοκιμίου και από τις δύο πλευρές.

Μακροσκοπική εξέταση της πορείας του μετώπου του χαλκού

Η μακροσκοπική εξέταση της πορείας του μετώπου του χαλκού σε πειράματα που κάναμε δείχνει ότι ο χαλκός αποτίθεται ξεκινώντας από το σημείο της ηλεκτρικής επαφής και συνεχίζει να αποτίθεται επεκτείνοντας τα όρια της ήδη επιχάλκωμνης επιφάνειας (Σχήμα 33).



Σχήμα 33 – Φωτογραφία δοκιμίου FR4 κατά τη διάρκεια της διαδικασίας επιχάλκωσης του. Το μέτωπο του χαλκού προχωράει από το σημείο της ηλεκτρικής επαφής προς το υπόλοιπο δοκίμιο (το μαύρο χρώμα οφείλεται στην απόθεση της πολυπυρρόλης στην επιφάνεια)

Αυτό δείχνει ότι ο χαλκός προτιμά να αποτίθεται στην αγώγιμη επιφάνεια που είναι ήδη επιχάλκωμνη και όχι στην επιφάνεια που είναι απλά καλυμμένη με πολυπυρρόλη⁽⁶²⁾, η οποία αν και αγώγιμη, δεν είναι τόσο αγώγιμη όσο ο μεταλλικός χαλκός.

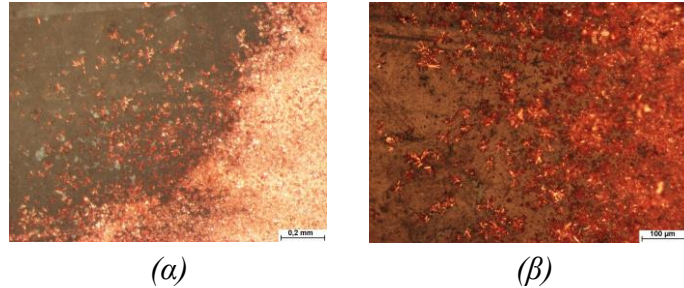
Ο μηχανισμός της απουσία ρεύματος επιχάλκωσης ερευνήθηκε και από τους Lim, Kang και Neoh⁽¹⁷⁾ με μετρήσεις XPS σε δύο ίδιους υμένες PPy^o (κάθε ένα με επιφάνεια 1cm x 1cm) που έχουν ενεργοποιηθεί σε 10ml διαλύματος Pd(NO₃)₂ για 5 λεπτά (με [Pd]/[N] = 3.3 και [Pd]/[N] = 3.0 αντίστοιχα) και έπειτα βυθίστηκαν σε 10 ml του λουτρού επιχάλκωσης για 30 s.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XPS δείχνουν ότι η απουσία ρεύματος επιχάλκωση των υμένων PPy^o/Pd προχωράει αρχικά μέσω της αποφόρτισης των ιόντων Cu²⁺ σε Cu⁺¹ στην επιφάνεια των film. Τα ιόντα Cu⁺¹ στη συνέχεια αποφορτίζονται περαιτέρω σε μεταλλικό χαλκό (Cu(0)). Ο μηχανισμός αυτός περιγράφηκε πιο αναλυτικά στο Θεωρητικό Μέρος της παρούσης εργασίας.

Πειράματα σε οπές τυπωμένων κυκλωμάτων – βλ. επόμενο κεφάλαιο – έδειξαν ότι η επιβολή ανάδευσης κατά την επιχάλκωση μπορεί να αλλάξει αυτόν τον μηχανισμό.

Μικροσκοπική ανάλυση της επιφάνειας

Τα παραπάνω ευρήματα ενισχύονται και από τη μικροσκοπική ανάλυση της επιφάνειας ενός δοκιμίου κατά τη διάρκεια της επιχάλκωσης του.



Σχήμα 34 - Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου του μετώπου του χαλκού δοκιμίων κατά την επιχάλκωση τους (α) Μεγέθυνση x50 (β) Μεγέθυνση x100

Στις εικόνες αυτές παρατηρούμε την πρόοδο του μετώπου του χαλκού από τα δεξιά προς τα αριστερά της επιφάνειας του δοκιμίου. Και στις δύο εικόνες παρατηρούμε σημεία πυρήνωσης ατόμων χαλκού (Σχήμα 34).

Κατά συνέπεια φαίνεται ότι ένας **συνδυασμός πυρήνωσης και προώθησης του μετώπου του χαλκού μέσω οδών υψηλής αγωγιμότητας** είναι ίσως η καλύτερη εξήγηση του μηχανισμού επιχάλκωσης των επιφανειών.

3.2.2 Σειρά πειραμάτων Δ

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων (Πίνακας 10) εφαρμόστηκαν οι βέλτιστες βασικές παράμετροι (εφαρμοζόμενο δυναμικό, συνταγή), που βρέθηκαν στα προηγούμενα πειράματα και έγινε μια ανάλυση των υπόλοιπων παραμέτρων της διαδικασίας σε μια προσπάθεια να βελτιστοποιηθούν άλλα σημεία.

Πιο συγκεκριμένα, στόχος ήταν να βρεθεί τι μπορεί να βελτιστοποιήσει την πρόσφυση του χαλκού στο υπόστρωμα και να μειώσει ταυτόχρονα το συνολικό χρόνο επιχάλκωσης.

Πίνακας 10 – Σειρά πειραμάτων Δ: Διαδικασία παραγωγής

Κωδικός (α/α)	Παράμετροι πειράματος	Αποτελέσματα
Δ1	<p>Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,25 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού Κλασσική συνταγή Επιπλέον κατεργασία PPy OXI Επιπλέον κατεργασία δείγματος OXI Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή Άλλα σχόλια: Στο τελικό διάλυμα προστέθηκαν 15 ml KOH (0,1 N)</p> <p>Εφαρμόστηκε μικρότερη διαφορά δυναμικού (0,3V αντί για 1V που εφαρμόζα στα Γ πειράματα), με αποτέλεσμα το αποτιθέμενο film χαλκού να είναι καλύτερης ποιότητας. Στα δοκίμια Γ δεν γινόταν να μετρηθεί το peel strength εξαιτίας της κακής απόθεσης χαλκού.</p>	<p>Peel strength: 0,12 lb/in (Peel strength εμπορικού δοκιμίου επιχάλκωμένου FR4: 10,56 lb/in)</p>
Δ2	<p>Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,25 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού Κλασσική συνταγή Επιπλέον κατεργασία PPy OXI Επιπλέον κατεργασία δείγματος OXI Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή</p> <p>Άλλα σχόλια: Στο τελικό διάλυμα προστέθηκαν 15 ml KOH (0,1 N). Το δοκίμιο υπέστη επεξεργασία με γυαλόχαρτο KW-FL-LATEX P150 για αύξηση της τραχύτητας του.</p>	<p>Το πείραμα απέτυχε. Η επιχάλκωση δεν κατέστη δυνατή καθώς ο χαλκός δεν μπορούσε να αποτεθεί ομοιόμορφα πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου.</p>
Δ3	<p>Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,25 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού Κλασσική συνταγή Επιπλέον κατεργασία PPy OXI Επιπλέον κατεργασία δείγματος OXI Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή</p> <p>Άλλα σχόλια: Στο τελικό διάλυμα προστέθηκαν 15 ml KOH (0,1 N). Το δοκίμιο εμβαπτίστηκε σε πυκνό θειικό οξύ για 15 λεπτά πριν τοποθετηθεί στο διάλυμα του οξειδωτικού για να αρχίσει η διαδικασία της επιχάλκωσης του σύμφωνα με την κλασσική συνταγή.</p>	<p>Το πείραμα ολοκληρώθηκε με τη μία πλευρά να έχει επιχάλκωθεί καλά. Πιο γρήγορα επιχάλκώθηκε η κανονική (η απέναντι από το ηλεκτρόδιο του χαλκού) πλευρά.</p>

Αγώγιμα πολυμερή της πυρρόλης – Εφαρμογές στην τροποποίηση επιφανειών

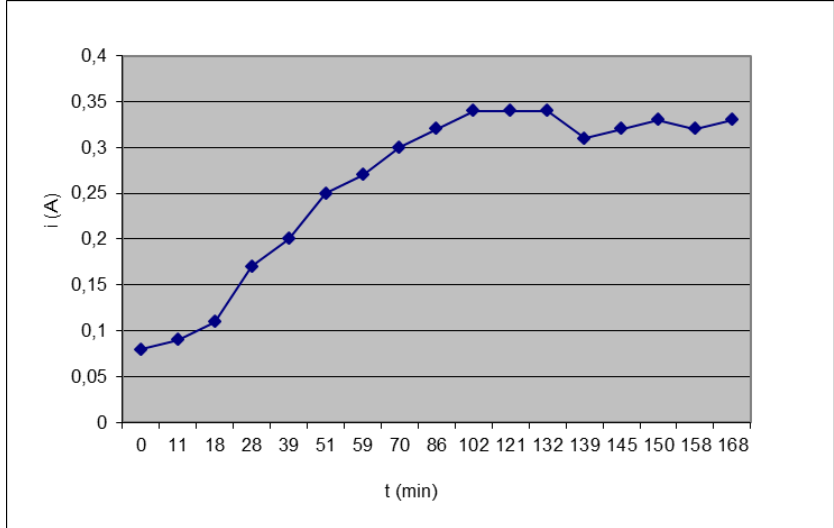
Κωδικός (α/α)	Παράμετροι πειράματος	Αποτελέσματα
Δ4	<p>Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,25 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού Κλασσική συνταγή Επιπλέον κατεργασία PPy OXI Επιπλέον κατεργασία δείγματος OXI Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή</p> <p>Άλλα σχόλια: Το δοκίμιο εμβαπτίστηκε σε πυκνό θειικό οξύ για 1.5 λεπτό (90 sec) πριν αρχίσει η διαδικασία της επιχάλκωσης του. Το δοκίμιο ωστόσο δεν εμβαπτίστηκε αρχικά για 30 λεπτά στο διάλυμα του etching (διάλυμα οξειδωτικού), αλλά κατευθεία στον τελικό διάλυμα της πολυπυρρόλης για 15 λεπτά.</p>	<p>Peel strength (lb/in): 0,29 (Peel strength εμπορικού δοκιμίου επιχάλκωμένου FR4: 10,56 lb/in)</p> <p>Πιο γρήγορα επιχάλκώθηκε η κανονική (η απέναντι από το ηλεκτρόδιο του χαλκού) πλευρά: Σε όλα τα προηγούμενα πειράματα Γ1 - Γ13 και στο Δ1 επιχάλκωνόταν πρώτα η μη-κανονική (από πίσω) πλευρά. Αντίθετα στα Δ2, Δ3, Δ4 και Δ5 επιχάλκώθηκε πρώτα η κανονική πλευρά.</p>
Δ5	<p>Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,25 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού Κλασσική συνταγή Επιπλέον κατεργασία PPy OXI Επιπλέον κατεργασία δείγματος OXI Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή</p> <p>Άλλα σχόλια: Το δοκίμιο εμβαπτίστηκε σε πυκνό θειικό οξύ για 2.5 λεπτά (150 sec) πριν αρχίσει η διαδικασία της επιχάλκωσης του. Το δοκίμιο ωστόσο δεν εμβαπτίστηκε αρχικά για 30 λεπτά στο διάλυμα του etching (διάλυμα οξειδωτικού), αλλά κατευθεία στον τελικό διάλυμα της πολυπυρρόλης για 15 λεπτά.</p>	<p>Βλ. Διάγραμμα Δ5</p>
Δ6	<p>Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,25 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού Κλασσική συνταγή Επιπλέον κατεργασία PPy OXI Επιπλέον κατεργασία δείγματος OXI Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή</p> <p>Άλλα σχόλια: Το δοκίμιο εμβαπτίστηκε σε πυκνό θειικό οξύ για 20 sec πριν τοποθετηθεί αρχίσει η διαδικασία της επιχάλκωσης του. Το δοκίμιο ωστόσο δεν εμβαπτίστηκε αρχικά για 30 λεπτά στο διάλυμα του etching (διάλυμα οξειδωτικού), αλλά κατευθεία στον τελικό διάλυμα της πολυπυρρόλης για 15 λεπτά.</p>	<p>Επιχάλκώθηκε πιο γρήγορα η από πίσω πλευρά.</p> <p>Peel strength (lb/in): 0,09 (Peel strength εμπορικού δοκιμίου επιχάλκωμένου FR4: 10,56 lb/in)</p>

Ανάλυση προόδου επιχάλκωσης

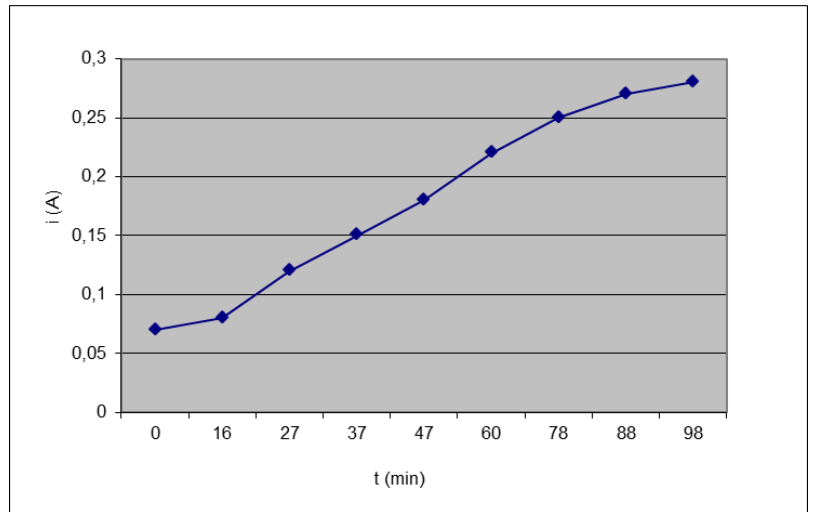
Πίνακας 11 – Ένταση ρεύματος συναρτήσει του χρόνου (Πειράματα Δ)

ΠΡΟΟΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Δ1			
	Volt	Ampere	t
20:01	0,3	0,08	0:00
20:12	0,3	0,09	0:11
20:19	0,3	0,11	0:18
20:29	0,3	0,17	0:28
20:40	0,3	0,2	0:39
20:52	0,3	0,25	0:51
21:00	0,3	0,27	0:59
21:11	0,3	0,3	1:10
21:27	0,3	0,32	1:26
21:43	0,3	0,34	1:42
22:02	0,3	0,34	2:01
22:13	0,3	0,34	2:12
22:20	0,3	0,31	2:19
22:26	0,3	0,32	2:25
22:31	0,3	0,33	2:30
22:39	0,3	0,32	2:38
22:49	0,3	0,33	2:48

ΠΡΟΟΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Δ2			
t	Volt	Ampere	
18:31	0,3	0,07	
18:47	0,3	0,08	
18:58	0,3	0,12	
19:08	0,3	0,15	
19:18	0,3	0,18	
19:31	0,3	0,22	
19:49	0,3	0,25	
19:59	0,3	0,27	
20:09	0,3	0,28	



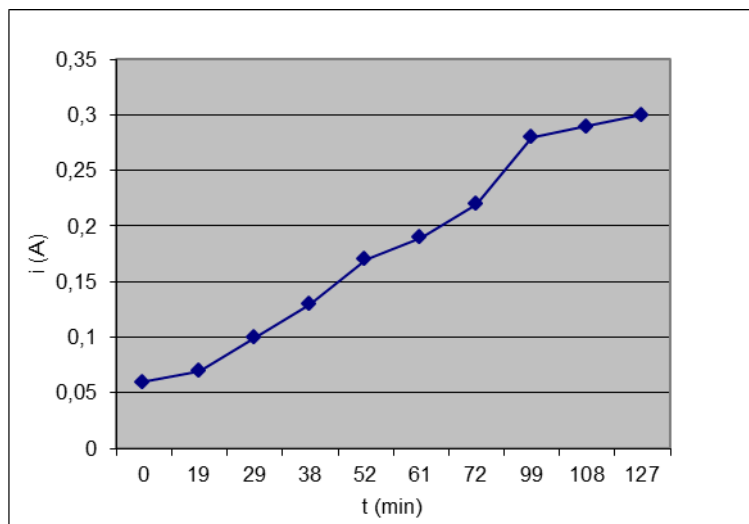
Πείραμα Δ1 – Πρόοδος επιχάλκωσης



Πείραμα Δ2 – Πρόοδος επιχάλκωσης

ΠΡΟΟΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Δ3

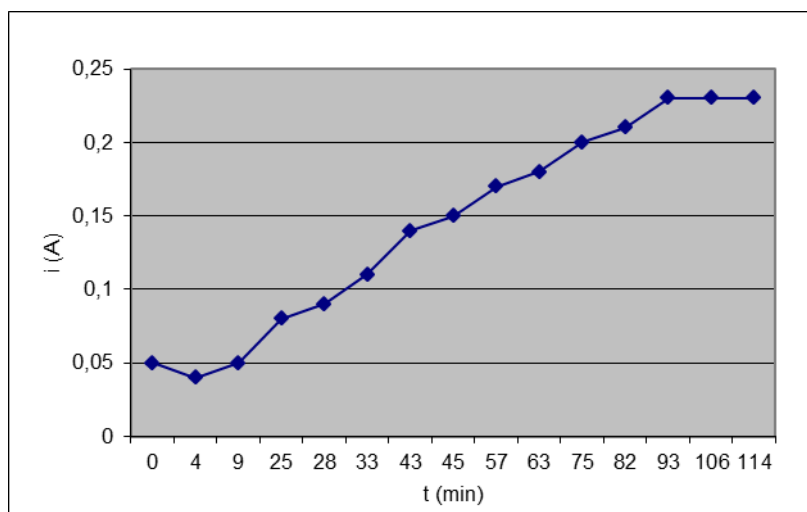
	Volt	Ampere	t
20:11	0,3	0,06	0:00
20:30	0,3	0,07	0:19
20:40	0,3	0,1	0:29
20:49	0,3	0,13	0:38
21:03	0,3	0,17	0:52
21:12	0,3	0,19	1:01
21:23	0,3	0,22	1:12
21:50	0,3	0,28	1:39
21:59	0,3	0,29	1:48
22:18	0,3	0,3	2:07



Πείραμα Δ3 – Πρόοδος επιχάλκωσης

ΠΡΟΟΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Δ4

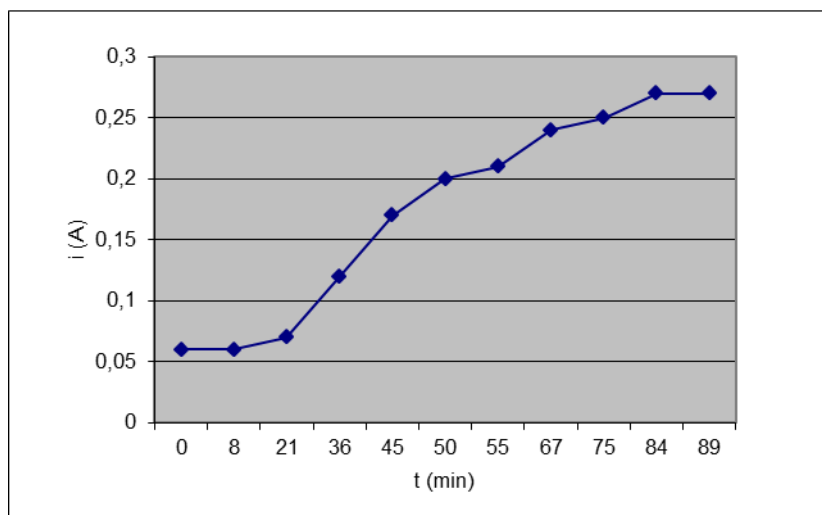
	Volt	Ampere	t (min)
0	0,3	0,05	0
4	0,3	0,04	4
9	0,3	0,05	9
25	0,3	0,08	25
28	0,3	0,09	28
33	0,3	0,11	33
43	0,3	0,14	43
45	0,3	0,15	45
57	0,3	0,17	57
63	0,3	0,18	63
75	0,3	0,2	75
82	0,3	0,21	82
93	0,3	0,23	93
106	0,3	0,23	106
114	0,3	0,23	114



Πείραμα Δ4 – Πρόοδος επιχάλκωσης

ΠΡΟΟΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Δ5

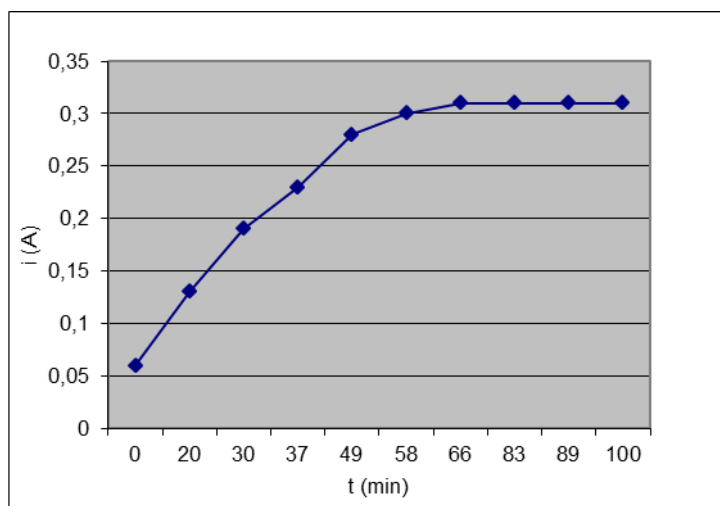
	Volt	Ampere	t
19:02	0,3	0,06	0:00
19:10	0,3	0,06	0:08
19:23	0,3	0,07	0:21
19:38	0,3	0,12	0:36
19:47	0,3	0,17	0:45
19:52	0,3	0,2	0:50
19:57	0,3	0,21	0:55
20:09	0,3	0,24	1:07
20:17	0,3	0,25	1:15
20:26	0,3	0,27	1:24
20:31	0,3	0,27	1:29



Πείραμα Δ5 – Πρόοδος επιχάλκωσης

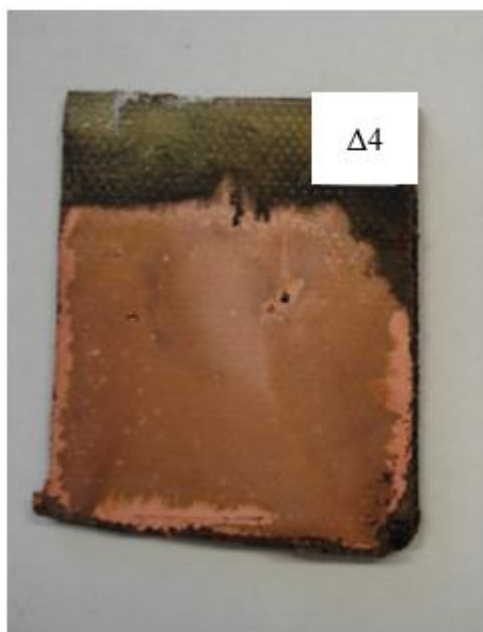
ΠΡΟΟΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Δ6

	Volt	Ampere	t
20:33	0,3	0,06	0:00
20:53	0,3	0,13	0:20
21:03	0,3	0,19	0:30
21:10	0,3	0,23	0:37
21:22	0,3	0,28	0:49
21:31	0,3	0,3	0:58
21:39	0,3	0,31	1:06
21:56	0,3	0,31	1:23
22:02	0,3	0,31	1:29
22:13	0,3	0,31	1:40

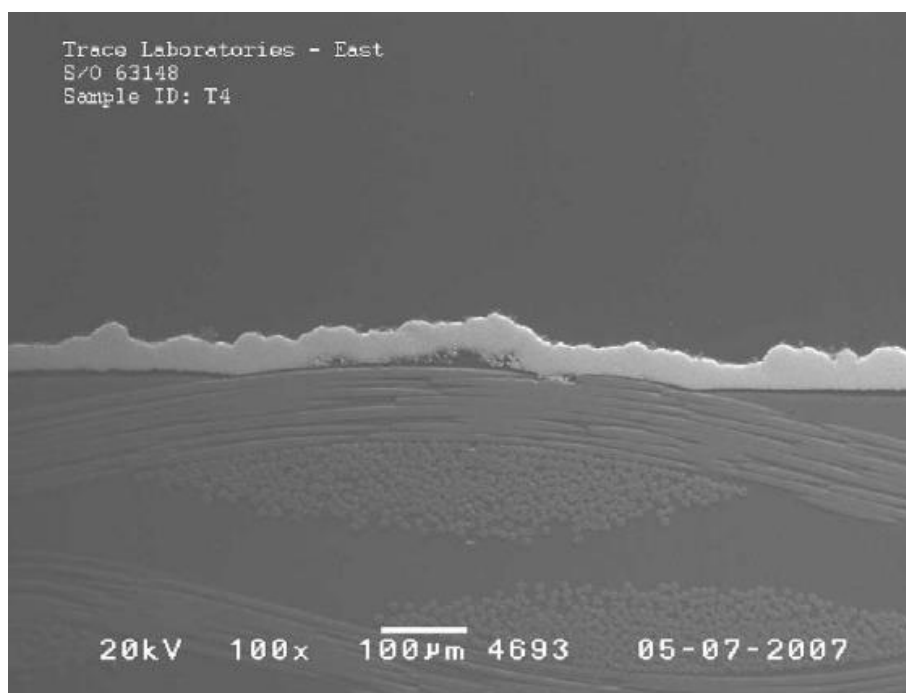


Πείραμα Δ6 – Πρόοδος επιχάλκωσης

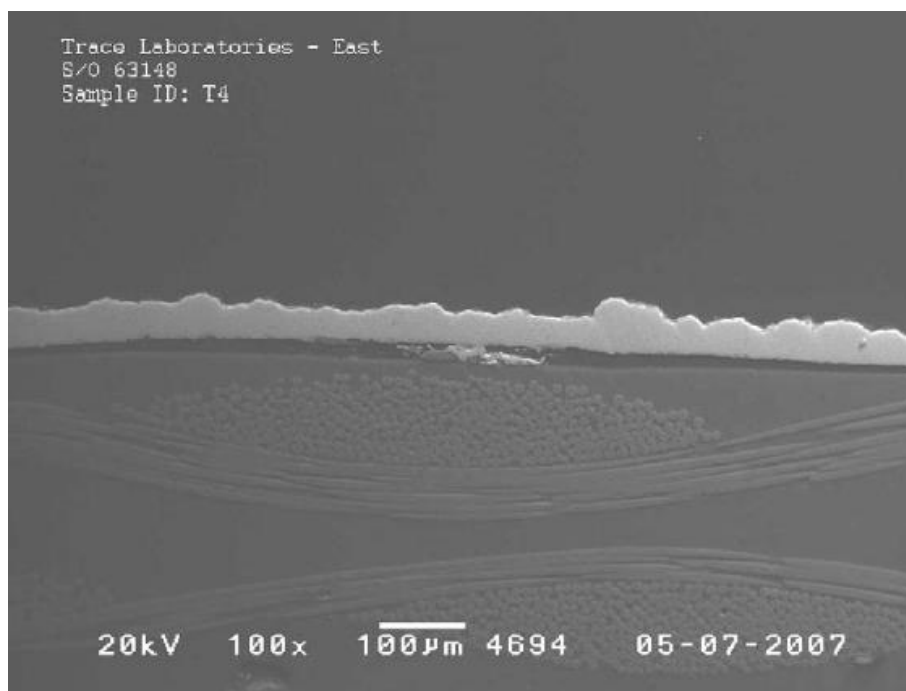
Τα παραπάνω πειράματα επιβεβαίωσαν το ότι από ένα σημείο και μετά η διάχυση του χαλκού αναλαμβάνει τον έλεγχο της διαδικασίας, με αποτέλεσμα το πλατώ που παρατηρείται από ένα σημείο και μετά στην ένταση του ρεύματος.



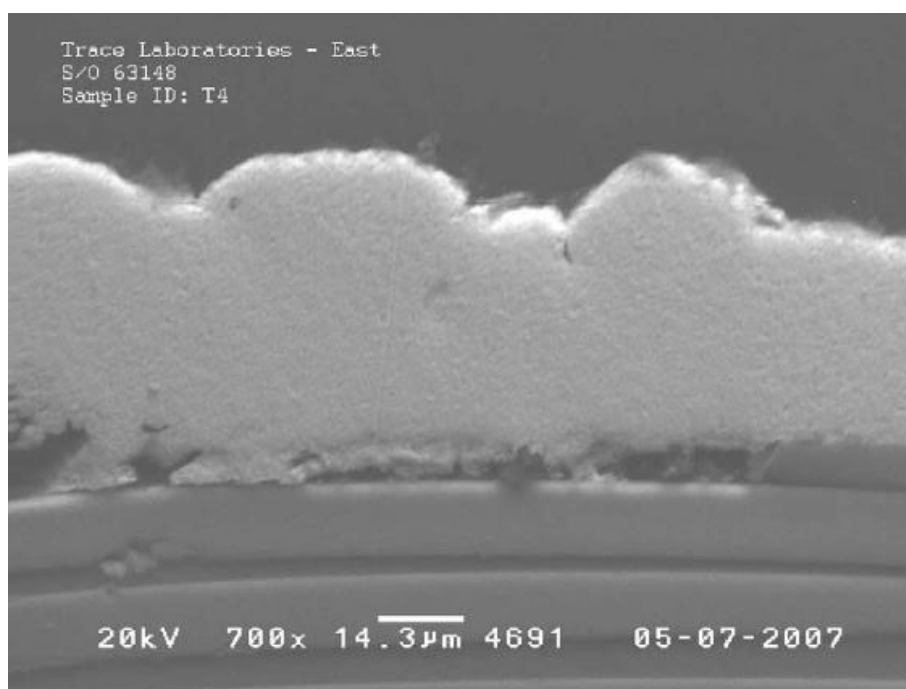
Σχήμα 35 – Δοκίμιο Δ4 μετά το πέρας της επιχάλκωσης (το μη επιχάλκωμένο τμήμα είναι το τμήμα που βρισκόταν εκτός του διαλύματος επιχάλκωσης)



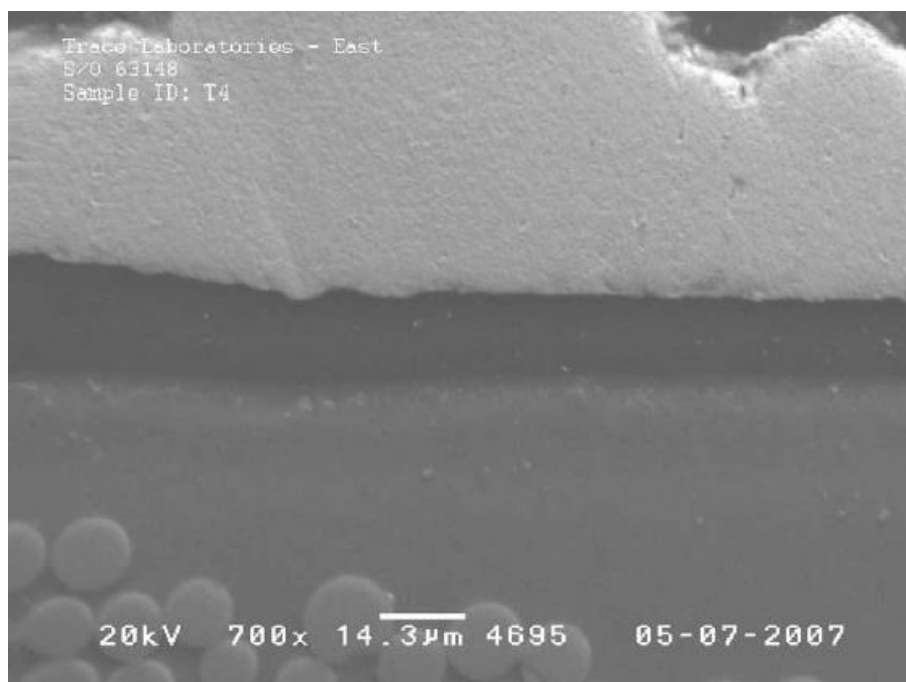
Σχήμα 36 – Φωτογραφία SEM επιχάλκωμένης διατομής δοκιμίου Δ4 [μεγέθυνση x100]



Σχήμα 37 – Φωτογραφία SEM επιχλωμένης διατομής δοκιμίου Δ4 [μεγέθυνση x100]



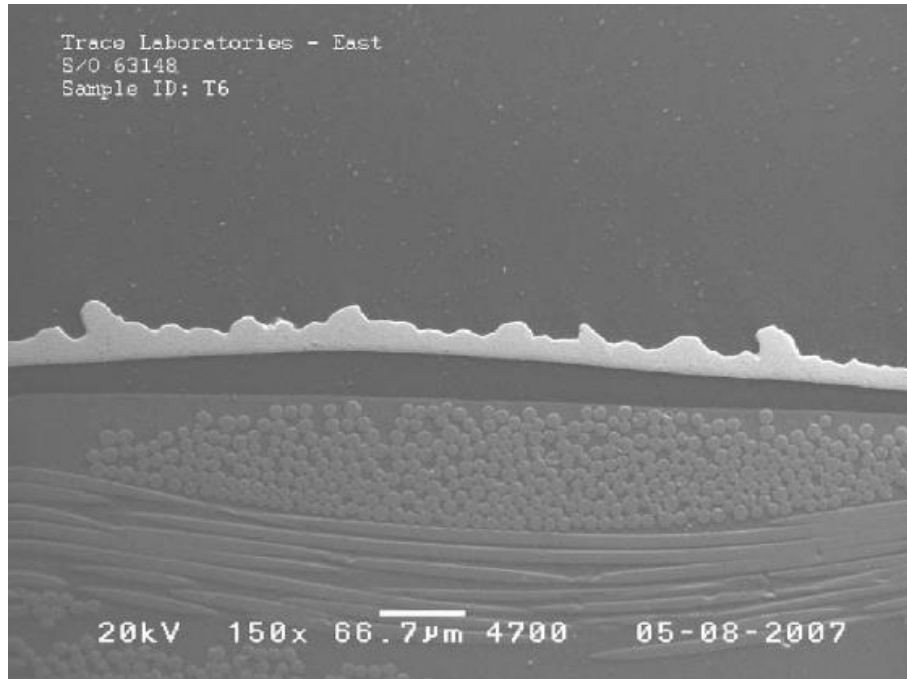
Σχήμα 38 – Φωτογραφία SEM λεπτομέρειας επιχλωμένης διατομής δοκιμίου Δ4. Σε ορισμένα σημεία ο χαλκός έχει αποθεθεί πάνω στις ίνες υάλου [μεγέθυνση x700]



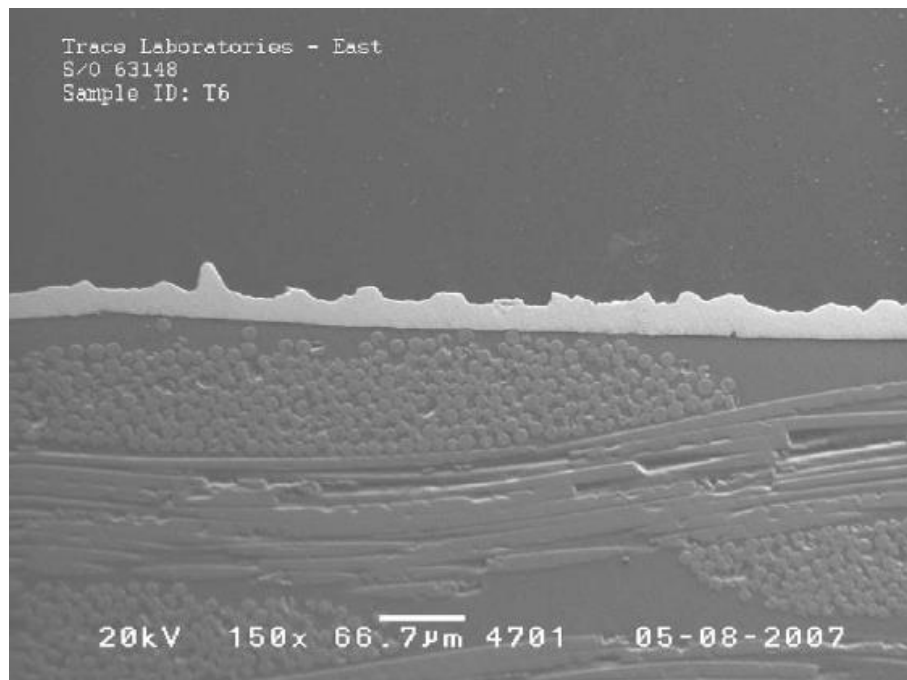
Σχήμα 39 – Φωτογραφία SEM λεπτομέρειας επιχάλκωμένης διατομής δοκιμίου Δ4. Διακρίνεται το ενδιάμεσο στρώμα πολυπυρρόλης μεταξύ FR4 και χαλκού και οι ίνες του FR4 στο κάτω μέρος της εικόνας [μεγέθυνση x700]



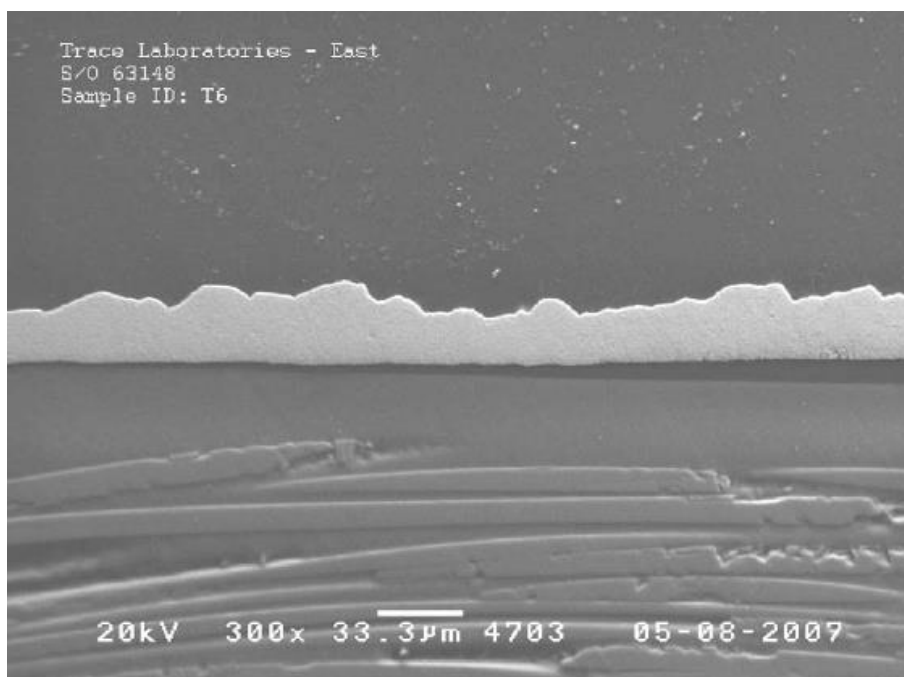
Σχήμα 40 – Δοκίμιο Δ6 μετά το πέρας της επιχάλκωσης (το μη επιχάλκωμένο τμήμα είναι το τμήμα που βρισκόταν εκτός του διαλύματος επιχάλκωσης)



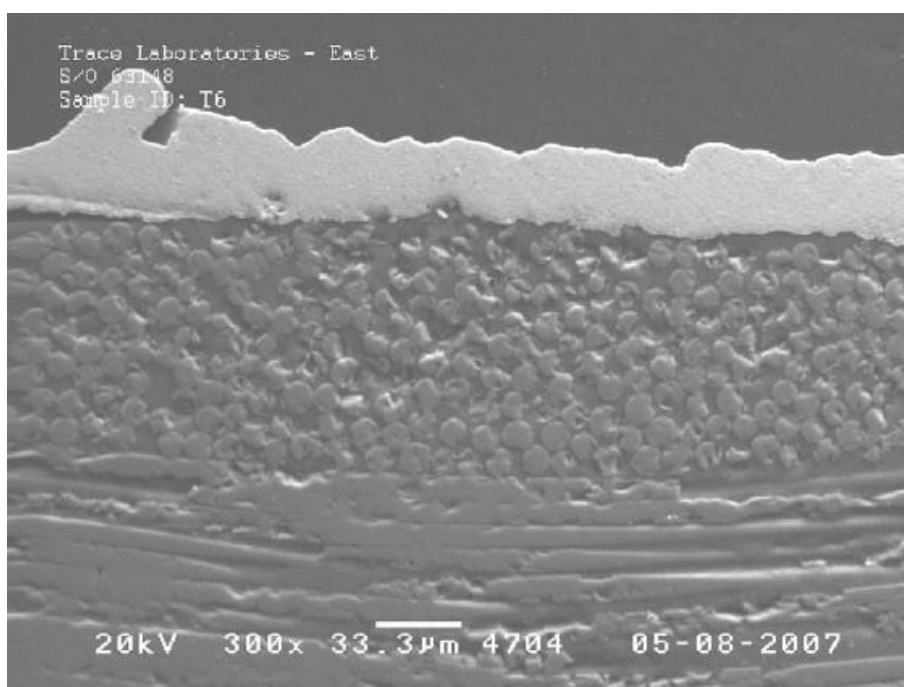
Σχήμα 41 – Φωτογραφία SEM διατομής δοκιμίου Δ6. Διακρίνεται το στρώμα της πολυπυρρόλης μεταξύ χαλκού και FR4 [μεγέθυνση x150]



Σχήμα 42 – Φωτογραφία SEM διατομής δοκιμίου Δ6 – Επιτυχής επιχάλκωση [μεγέθυνση x150]



Σχήμα 43 – Φωτογραφία SEM διατομής δοκιμίου Δ6. Διακρίνεται το στρώμα της πολυπυρρόλης μεταξύ χαλκού και FR4 [μεγέθυνση x300]



Σχήμα 44 – Φωτογραφία SEM διατομής επιχλωμένου δοκιμίου Δ6 [μεγέθυνση x300]

Η επιχάλκωση στα δοκίμια έγινε επιτυχώς και με καλή ποιότητα. Η ανάλυση της διατομής των επεξεργασμένων επιφανειών (Σχήμα 36 - Σχήμα 44) έδειξε καλή συνοχή του χαλκού με το υπόστρωμα χωρίς εμφανείς ατέλειες.

3.2.3 Σειρά πειραμάτων Ε

Στα πειράματα αυτά προστέθηκε ΚΟΗ στο διάλυμα πολυμερισμού για να μελετηθεί το τελικό αποτέλεσμα που θα επιφέρει η αλλαγή της οξειδωτικής κατάστασης της πολυπυρρόλης. Μελετήθηκε επίσης η αλλαγή του χρόνου χημικής προσβολής στην τελικά επιτυγχανόμενη πρόσφυση του χαλκού στο υπόστρωμα.

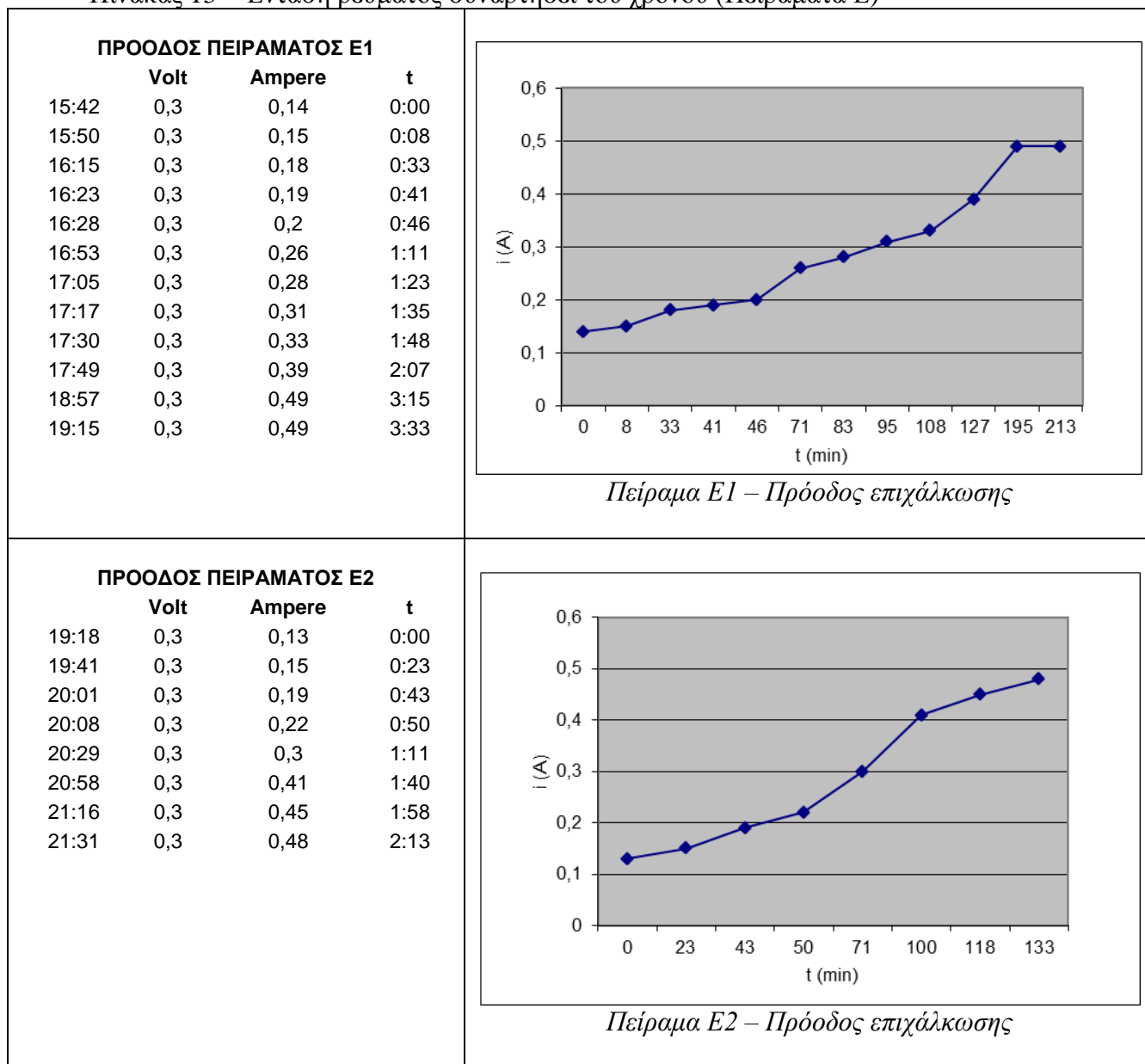
Ο Πίνακας 12 καταγράφει τα πειράματα αυτής της σειράς.

Πίνακας 12 – Πειράματα Ε: Διαδικασία παραγωγής

Κωδικός (α/α)	Παράμετροι πειράματος	Αποτελέσματα
E1	<p>Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,25 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού Κλασσική συνταγή Επιπλέον κατεργασία PPy ΟΧΙ Επιπλέον κατεργασία δείγματος ΟΧΙ Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή</p> <p>Άλλα σχόλια: Το δοκίμιο εμβαπτίστηκε σε πυκνό θειικό οξύ για 1,5 min πριν αρχίσει η διαδικασία της επιχάλκωσης του. Στο τελικό διάλυμα προστέθηκαν 15 ml KOH (0,1 N)</p>	Peel strength (lb/in): 0,35
E2	<p>Συγκέντρωση οξειδωτικού 2,25 g Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού Κλασσική συνταγή Επιπλέον κατεργασία PPy ΟΧΙ Επιπλέον κατεργασία δείγματος ΟΧΙ Σύσταση του λουτρού επιχάλκωσης Κλασσική συνταγή</p> <p>Άλλα σχόλια: Το δοκίμιο εμβαπτίστηκε σε πυκνό θειικό οξύ για 3 min πριν αρχίσει η διαδικασία της επιχάλκωσης του. Στο τελικό διάλυμα προστέθηκαν 15 ml KOH (0,1 N) (η προσθήκη του KOH έγινε τη στιγμή ακριβώς που τα δύο διαλύματα - του οξειδωτικού και της πυρρόλης - ενώθηκαν).</p>	Peel strength (lb/in): 0,9

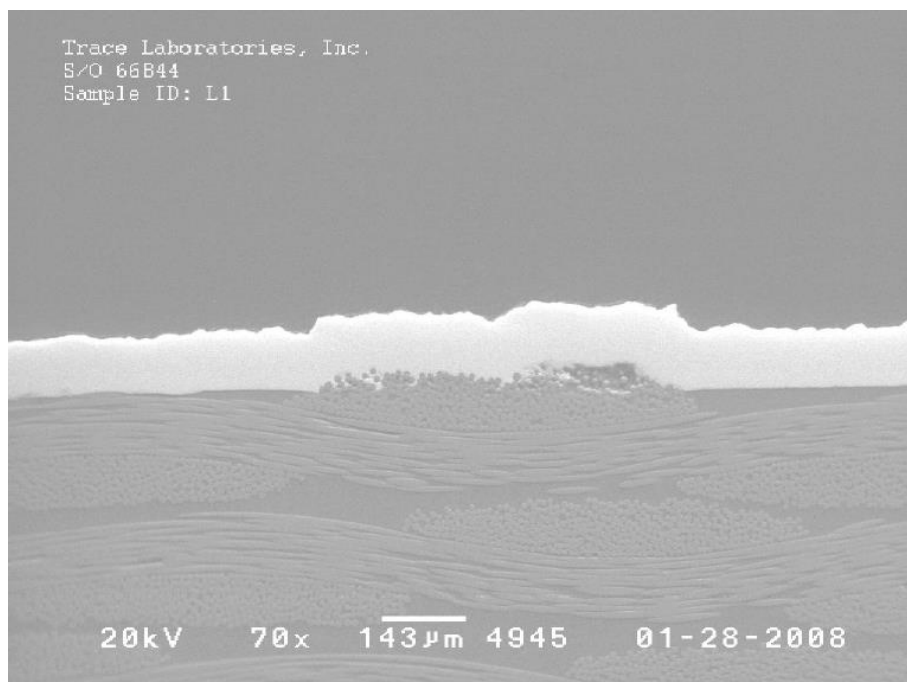
Πειράματα Ε - Ανάλυση προόδου επιχάλκωσης

Πίνακας 13 – Ένταση ρεύματος συναρτήσει του χρόνου (Πειράματα Ε)

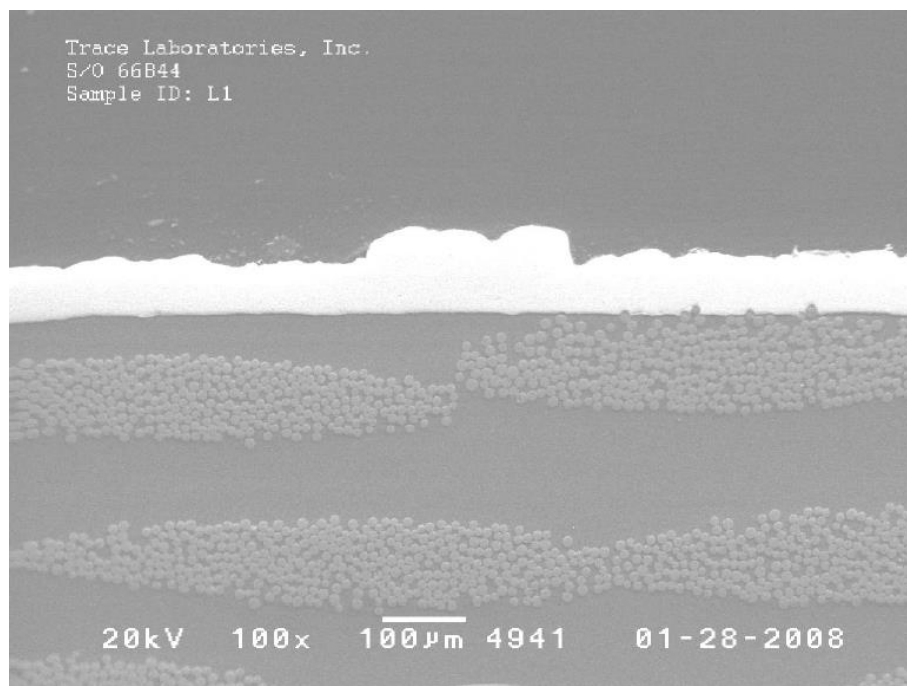


Στα δοκίμια Ε προστέθηκε ποσότητα ΚΟΗ στο διάλυμα πολυμερισμού και σαν αποτέλεσμα η ποιότητα της επιχάλκωσης αυξήθηκε πολύ σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα, όπως φαίνεται και στις παρακάτω εικόνες οπτικής μικροσκοπίας της διατομής FR4/PPy/Cu (Σχήμα 45 – Σχήμα 54).

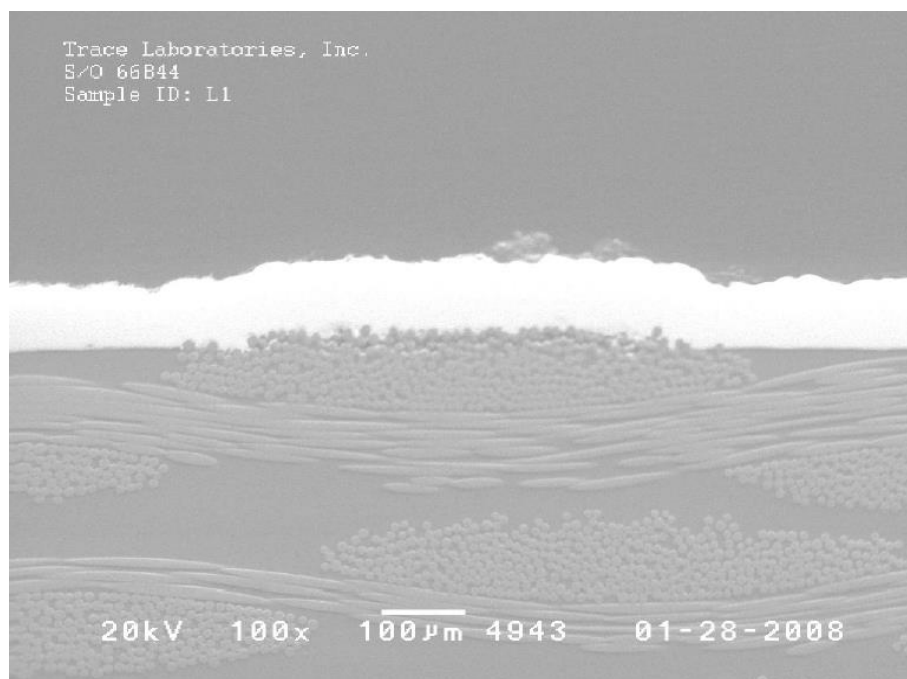
Εικόνες πειράματος E1



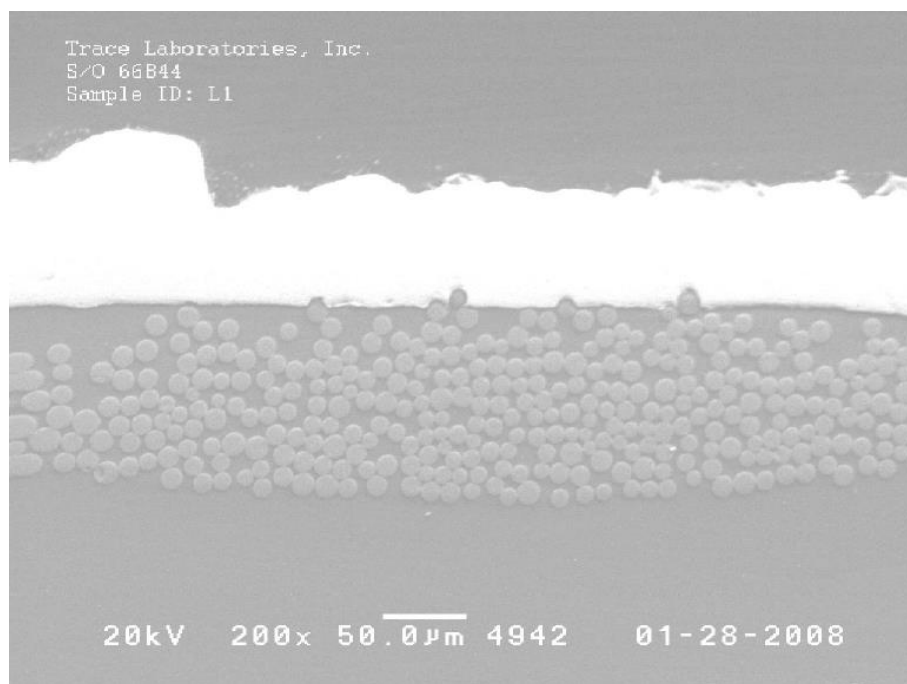
Σχήμα 45 – Φωτογραφία SEM διατομής επιχλωμένου δοκιμίου E1. Ομοιόμορφη απόθεση χαλκού χωρίς ατέλειες ή ασυνέχειες [μεγέθυνση x70]



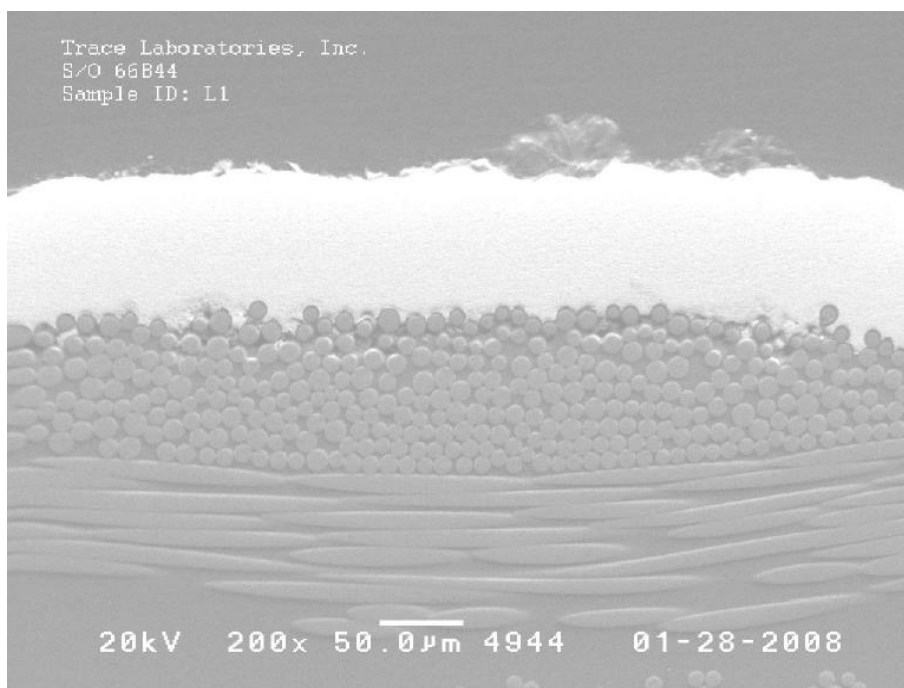
Σχήμα 46 – Φωτογραφία SEM διατομής δοκιμίου E1 [μεγέθυνση x100]



Σχήμα 47 – Φωτογραφία SEM διατομής δοκιμίου E1 [μεγέθυνση x100]



Σχήμα 48 – Φωτογραφία SEM διατομής δοκιμίου E1 [μεγέθυνση x200]

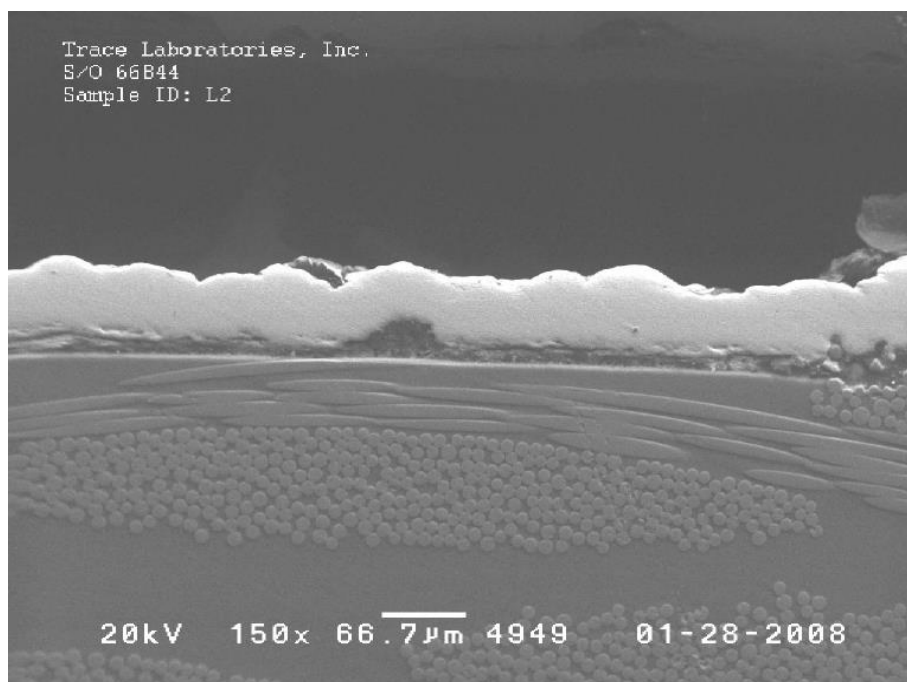


Σχήμα 49 – Φωτογραφία SEM διατομής δοκιμίου E1- λεπτομέρεια στρώματος χαλκού που έχει αποτεθεί πάνω στις ίνες υάλου του FR4 [μεγέθυνση x200]

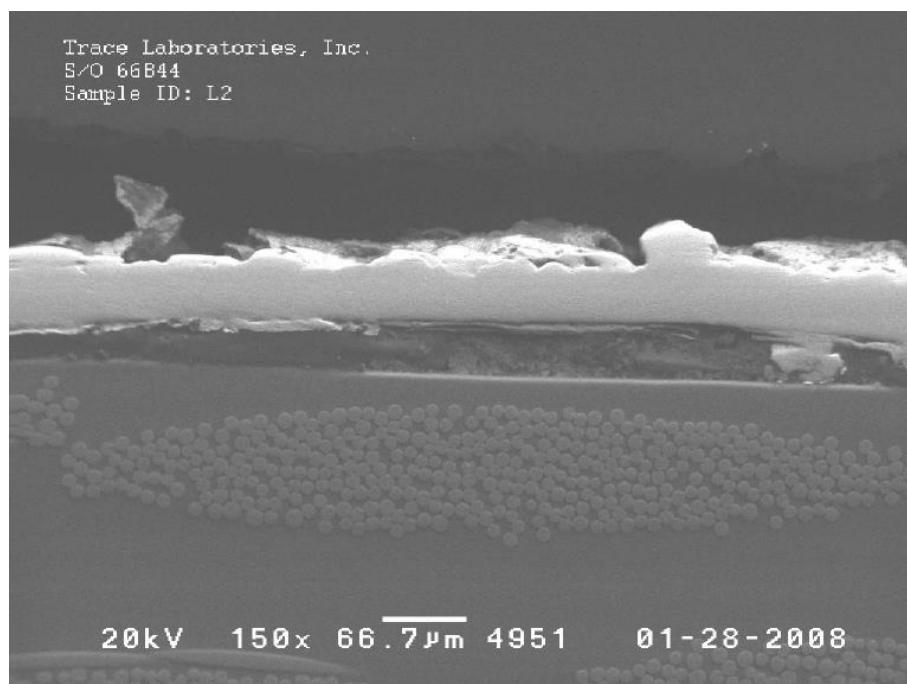
Εικόνες πειράματος E2



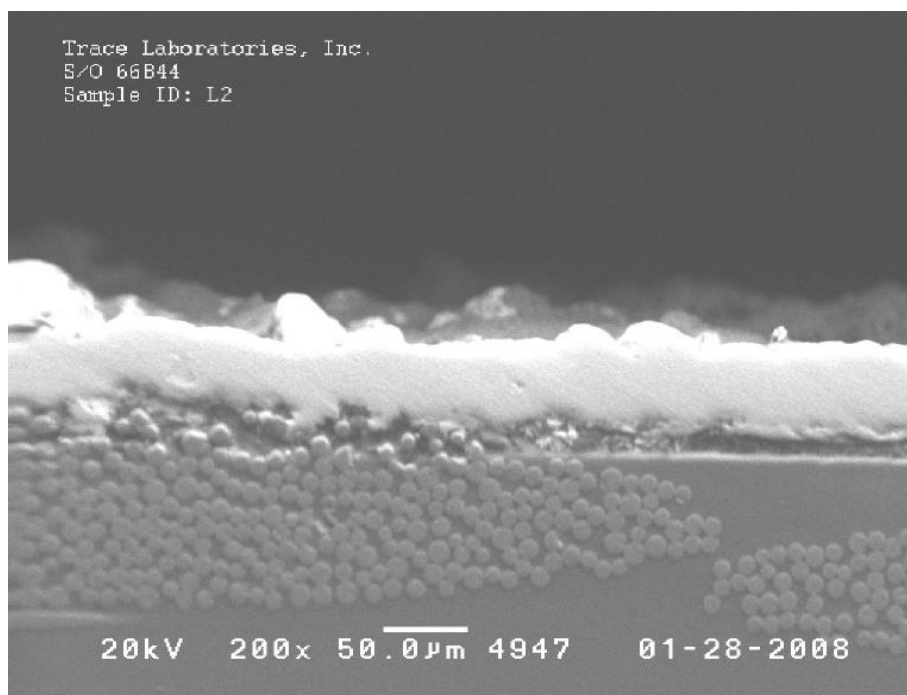
Σχήμα 50 – Φωτογραφία SEM διατομής επιχλωμένου δοκιμίου E2. Ομοιόμορφη απόθεση χαλκού χωρίς ατέλειες [μεγέθυνση x50]



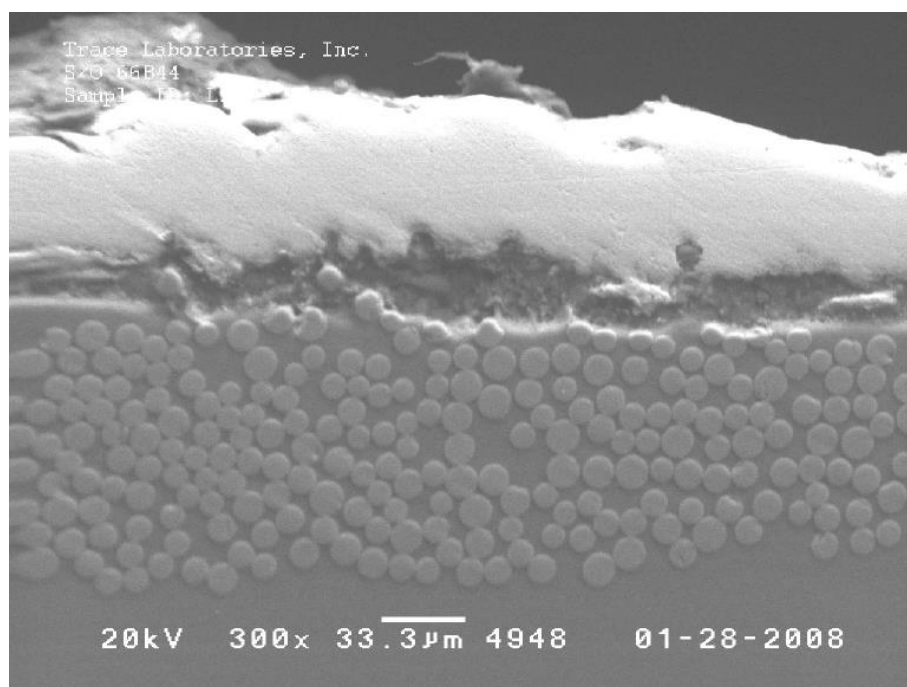
Σχήμα 51 – Φωτογραφία SEM διατομής δοκιμίου E2 – λεπτομέρεια της απόθεσης χαλκού [μεγέθυνση x150]



Σχήμα 52 – Φωτογραφία SEM διατομής δοκιμίου E2. Διακρίνεται το στρώμα της πολυπυρρόλης μεταξύ FR4 και χαλκού [μεγέθυνση x150]



Σχήμα 53 – Φωτογραφία SEM διατομής δοκιμίου E2 [μεγέθυνση x200]



Σχήμα 54 – Φωτογραφία SEM διατομής δοκιμίου E2 [μεγέθυνση x300]

3.3 Συνολικά συμπεράσματα πειραμάτων

Οι τρεις παραπάνω σειρές πειραμάτων (σειρές πειραμάτων Γ, Δ, Ε) οδήγησαν σε μια σειρά συμπερασμάτων. Σε αυτό το σημείο συνοψίζονται τα βασικά αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων, αναφορικά με τις συνθήκες επιχάλκωσης και τις συνέπειες που αυτές έχουν για το τελικό αποτέλεσμα.

Τα συμπεράσματα αυτά είναι εξής:

1. Πρέπει να γίνεται καλή ανάδευση όλων των διαλυμάτων πριν τη χρήση τους.
2. Τα κροκοδεικάκια που συγκρατούν τα ηλεκτρόδια πρέπει να μπαίνουν μέσα στο λουτρό και όχι να είναι εκτός αυτού.
3. Ο καλύτερος συνδυασμός έναρξης της επιχάλκωσης είναι: 1V και 0,23A.
4. Η πίσω πλευρά είναι αυτή που επιχάλκωνεται πρώτη. Για αυτό η πίσω πλευρά είναι αυτή που λαμβάνουμε υπόψη για να υπολογίσουμε το πότε ολοκληρώθηκε η επιχάλκωση. Αυτό μάλλον οφείλεται στο ότι η επιχάλκωση γίνεται μέσα σε κυκλικής διατομής γυάλινο δοχείο, με αποτέλεσμα οι δυναμικές γραμμές του ηλεκτρικού πεδίου να είναι κυκλικές και να πηγαίνουν - ακολουθώντας τα τοιχώματα του δοχείου - κατευθείαν στην πίσω πλευρά του υπό επεξεργασία δοκιμίου FR4.
5. Αρκούν 15' παραμονής στο τελικό διάλυμα (διάλυμα οξειδωτικού + διάλυμα πυρρόλης).
6. Η προσθήκη KOH βοηθάει πολύ την επιχάλκωση.
7. Μεγάλη αρχική τιμή ρεύματος (π.χ. αν τα ηλεκτρόδια είναι ολόκληρα μέσα στο διάλυμα της επιχάλκωσης), καταλήγει σε προβληματική επιχάλκωση.
8. Η καλή ανάδευση του τελικού διαλύματος είναι πολύ σημαντική για την επιτυχία της επιχάλκωσης.
9. Σε όλα τα πειράματα επιχάλκωνεται πρώτα η πίσω πλευρά του δοκιμίου, εκτός από τα πειράματα με επεξεργασία με AgNO_3 , όπου επιχάλκωνεται πρώτα η μπροστινή πλευρά.

4. Αποτελέσματα πειραμάτων – Σύνθεση πολυπυρρόλης

Τα βασικά στοιχεία που έγινε προσπάθεια να αριστοποιηθούν σχετικά με τη σύνθεση της πολυπυρρόλης, είναι:

- Η αγωγιμότητα του τελικά παραγόμενου υμένα (film) πολυπυρρόλης
- Η χημική σταθερότητα της πολυπυρρόλης
- Η οξειδωαναγωγική της δυνατότητα να ανάγει ιόντα χαλκού

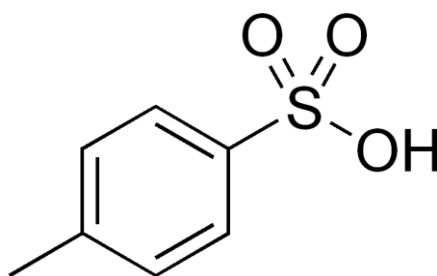
Τα δύο πρώτα διερευνήθηκαν στα πλαίσια παλαιότερων ερευνών (συνέχεια των οποίων είναι η παρούσα έρευνα). Τα αποτελέσματα αυτών των ερευνών παρουσιάζονται εδώ ξανά συνοπτικά ούτως ώστε να υπάρξει μια σύνδεση τους με τη συνταγή σύνθεσης πολυπυρρόλης που χρησιμοποιήθηκε για την επιχάλκωση των μονωτών. Η διερεύνηση της οξειδωαναγωγικής δυνατότητας της PPy είχε γίνει και σε παλαιότερες έρευνες αλλά διερευνήθηκε επισταμένα και στα πλαίσια αυτής της έρευνας.

4.1 Αριστοποίηση αγωγιμότητας πολυπυρρόλης

Για την αριστοποίηση της αγωγιμότητας της πολυπυρρόλης διεξήχθησαν μια σειρά πειραμάτων, που στόχο είχαν τη μελέτη του κατά πόσο η αλλαγή της σύνθεσης του διαλύματος πολυμερισμού μπορεί να αυξήσει την ενδογενή αγωγιμότητα του μορίου της πολυπυρρόλης.

Πιο συγκεκριμένα, ελέγχθηκε το κατά πόσο η αλλαγή της συγκέντρωσης του οξειδωτικού που χρησιμοποιείται για τον πολυμερισμό της πυρρόλης μπορεί να αυξήσει την τελική αγωγιμότητα.

Ελέγχθηκε επίσης και η επίδραση που έχουν τα ιόντα εμβολιασμού (στην έρευνα χρησιμοποιήσα PTS – βλ. Σχήμα 55) στην τελική αγωγιμότητα της πολυπυρρόλης



Σχήμα 55 – PTS

Στα πλαίσια παλαιότερων ερευνών⁽⁹⁾ μελετήθηκε η επίδραση του ιόντος εμβολιασμού στην τελική αγωγιμότητα της πολυπυρρόλης. Έγιναν πολλά πειράματα που κατέληξαν σε συγκεκριμένα αποτελέσματα αναφορικά με την αγωγιμότητα ως προς το ιόν εμβολιασμού, τα οποία λήφθησαν υπ' όψιν κατά το σχεδιασμό των πειραμάτων.

Πιο συγκεκριμένα, σε πειράματα που έγιναν παλαιότερα από την ομάδα μας ⁽⁹⁾, ο μέσος όρος αρχικής αγωγιμότητας για κάθε υλικό εμβολιασμού που μελετήθηκε καταγράφεται παρακάτω.

- PPy-Si : 41.896 S/cm
- PPy-P : 35.783 S/cm
- PPy-Ti : 35.352 S/cm
- PPy-Zr : 31.553 S/cm
- PPy-B : 22.409 S/cm

Βρέθηκε δηλαδή ότι τα δείγματα της πολυπυρρόλης, που είναι εμβολιασμένα με SiF_6^{2-} εμφανίζουν μεγαλύτερη αρχική αγωγιμότητα (κατά μέσο όρο), ενώ τα δείγματα τα εμβολιασμένα με BF_4^- παρουσιάζουν την χαμηλότερη (κατά μέσο όρο) αρχική αγωγιμότητα ⁽⁹⁾.

Η ομάδα μας είχε παλαιότερα κατορθώσει να παρασκευάσει πολυπυρρόλη με αγωγιμότητα έως και 67 S/cm με ιόν εμβολιασμού τη σουλφονική ομάδα του παρατολουολίου. (Α.Δ.Υφαντής) ⁽⁶³⁾. Για το λόγο αυτό και **επιλέχθηκε τελικά το PTS** ως ιόν εμβολιασμού για τη διεξαγωγή των πειραμάτων επιχάλκωσης μονωτών.

Αγωγιμότητα ηλεκτροδίων FR4/PPy

Μελετήθηκε επίσης η αγωγιμότητα των ηλεκτροδίων FR4/PPy. Η αντίσταση των οπών τυπωμένων κυκλωμάτων καλυμμένων με πολυπυρρόλη βρέθηκε ίση με 0.650-0.750 MΩm για μια οπή διαμέτρου 1 mm και μήκους 1 mm ⁽²⁶⁾. Η βιβλιογραφία αναφέρει πως η αύξηση της ξήρανσης των δοκιμίων μπορεί πιθανόν να οδηγήσει σε μεγαλύτερη αγωγιμότητα ⁽⁶⁴⁾, ωστόσο στο πλαίσιο της έρευνας κάτι τέτοιο δε διαπιστώθηκε.

4.2 Αριστοποίηση χημικής σταθερότητας πολυπυρρόλης

Η χημική σταθερότητα της πολυπυρρόλης έχει διερευνηθεί παλαιότερα στα πλαίσια των ερευνητικών προσπαθειών της ομάδας μας ⁽⁹⁾ και τα σχετικά αποτελέσματα παρατίθενται περιληπτικά στο κεφάλαιο αυτό.

Παρακάτω καταγράφεται η σειρά σταθερότητας των υλικών που αναλύθηκαν στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας μου ⁽⁹⁾, ξεκινώντας από την πολυπυρρόλη, η οποία δίνει τα σταθερότερα δείγματα και καταλήγοντας στην πολυπυρρόλη, που δίνει τα ασταθέστερα δείγματα (σε παρένθεση καταγράφεται το ποσοστό της αρχικής αγωγιμότητας, το οποίο έχει «παραμείνει» στο υλικό, μετά από θερμική καταπόνηση 100 ωρών) ⁽⁹⁾:

- Στους 80°C : PPy-P (36.319 %), PPy-Ti (34.568 %), PPy-Si (22.899 %), PPy-B (15.094 %), PPy-Zr (11.294 %).
- Στους 100°C : PPy-P (15.294 %), PPy-Si (9.622 %), PPy-B (8.515 %), PPy-Ti (5.132 %), PPy-Zr (4.585 %).

- Στους 120°C : PPy-Zr (2.43 %), PPy-B (1.472 %), PPy-P (0.424 %), PPy-Si (0.351 %), PPy-Ti (0.00229 %).
- Στους 140°C : PPy-B (0.549 %), PPy-Ti (0.316755 %), PPy-Zr (0.296 %), PPy-P (0.00098 %), PPy-Si (εκτός ορίων οργάνου).

Δηλαδή:

- Για θερμοκρασίες μέχρι και 100°C μεγαλύτερη σταθερότητα παρουσιάζει η πολυπυρρόλη εμβολιασμένη με PF_6^- , στους 120°C περισσότερο σταθερή είναι η PPy-Zr, ενώ σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 120°C μεγαλύτερη σταθερότητα παρουσιάζει η πολυπυρρόλη η εμβολιασμένη με BF_4^- . Γενικά όμως μπορούμε να πούμε ότι η PPy- BF_4^- είναι η σταθερότερη PPy σε υψηλές ($\theta > 100^\circ\text{C}$) θερμοκρασίες.
- Μετά από θερμική καταπόνηση 100 h στους 140°C, όλα τα υλικά έχουν απολέσει σχεδόν όλη την αρχική αγωγιμότητά τους. Δηλαδή σε αυτή τη θερμοκρασία, δεν έχει νόημα να γίνεται συζήτηση για «σταθερότερο» υλικό, καθώς η διαφορά του ποσοστού απώλειας της αρχικής αγωγιμότητας του σταθερότερου από το ασταθέστερο υλικό είναι μικρή (πιο συγκεκριμένα, η εν λόγω διαφορά είναι περίπου 0.5482 %) ⁽⁹⁾.

Όπως φαίνεται από αναλύσεις, οι επικαλύψεις πολυπυρρόλης σε μονωτικές επιφάνειες παρουσιάζουν χρονική σταθερότητα. Η θερμική σταθερότητα των επικαλύψεων της πολυπυρρόλης, που είναι σημαντική ιδιότητα για εφαρμογές PCB, είναι επίσης ικανοποιητική ⁽⁵³⁾.

Οι μελέτες που έχουμε διεξάγει σχετικά με τη χημική και θερμική σταθερότητα του μορίου της πολυπυρρόλης είναι άμεσα συνυφασμένες με την παρούσα έρευνα, δεδομένου ότι η πολυπυρρόλη, που χρησιμοποιείται στα Τυπωμένα Κυκλώματα, υπόκειται σε αυξημένες θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της λειτουργίας των σχετικών ηλεκτρονικών εξαρτημάτων στα οποία χρησιμοποιούνται. Η αυξημένη σταθερότητα, που διαπιστώθηκε ότι διαθέτει η πολυπυρρόλη, εξασφαλίζει ότι δεν πρόκειται να αποκολληθεί από το υπόστρωμα πάνω στο οποίο έχει αποθεθεί, διατηρώντας έτσι τη βασική δομή του ηλεκτροδίου FR4/PPy/Cu σταθερή ⁽⁹⁾.

4.3 Αριστοποίηση ικανότητας πολυπυρρόλης να ανάγει ιόντα χαλκού

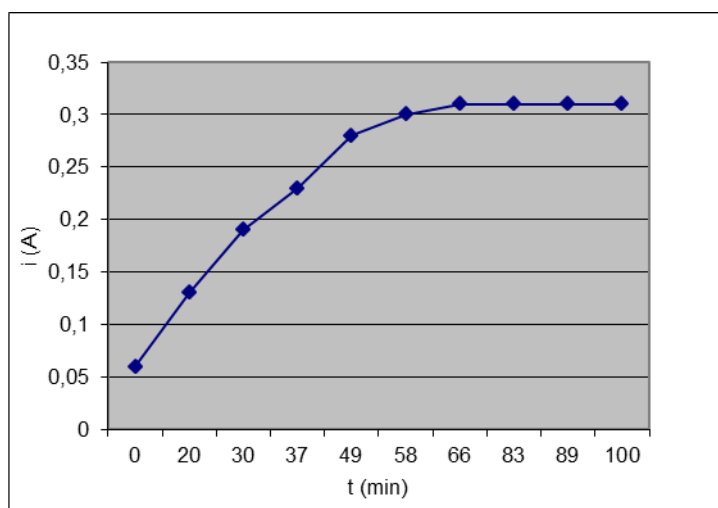
Μελετήθηκε επίσης η επίδραση της αλλαγής της κατάστασης οξειδωσης της πολυπυρρόλης στην ικανότητα της να ανάγει ιόντα χαλκού σε ατομικό χαλκό, μέσω της μελέτης της προσθήκης KOH σε διάφορες συγκεντρώσεις στο διάλυμα πολυμερισμού.

Όπως προαναφέρθηκε η πολυπυρρόλη μπορεί να υπάρχει σε πολλές καταστάσεις οξειδωσης. Η προσθήκη KOH στο διάλυμα παρασκευής της πολυπυρρόλης αλλάζει την κατάσταση οξειδωσης της πολυπυρρόλης με αποτέλεσμα την αλλαγή της δυνατότητας που διαθέτει να αποφορτίζει ιόντα χαλκού προς ουδέτερο ατομικό χαλκό. Έγινε μελέτη του μηχανισμού απόθεσης του χαλκού με και χωρίς προσθήκη KOH στο διάλυμα πολυμερισμού. Διεξήχθησαν πειράματα και μελετήθηκε η ποιότητα του αποτιθέμενου χαλκού για να διερευνηθεί το κατά πόσο η αλλαγμένη κατάσταση οξειδωσης της πολυπυρρόλης οδηγεί σε αύξηση της ποιότητας του στρώματος του χαλκού που αποτίθεται στο υπόστρωμα.

Μείωση του ρόλου της διάχυσης για αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης

Ένας πιθανός μηχανισμός απόθεσης χαλκού κατά τη χημική επιχάλκωση (copper deposition mechanism) περιλαμβάνει τη διάχυση ιόντων χαλκού από το διάλυμα προς την επιφάνεια του FR4 ^(65, 66).

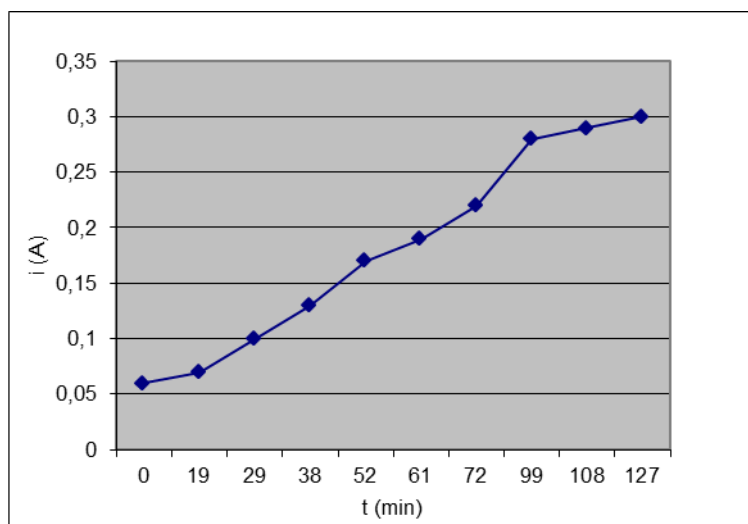
Η μεταβολή του ρεύματος που διαπερνάει το ηλεκτροχημικό κελί επιχάλκωσης κατά τη διάρκεια της επιμετάλλωσης του FR4 φαίνεται στο Σχήμα 56 για το δείγμα Δ6.



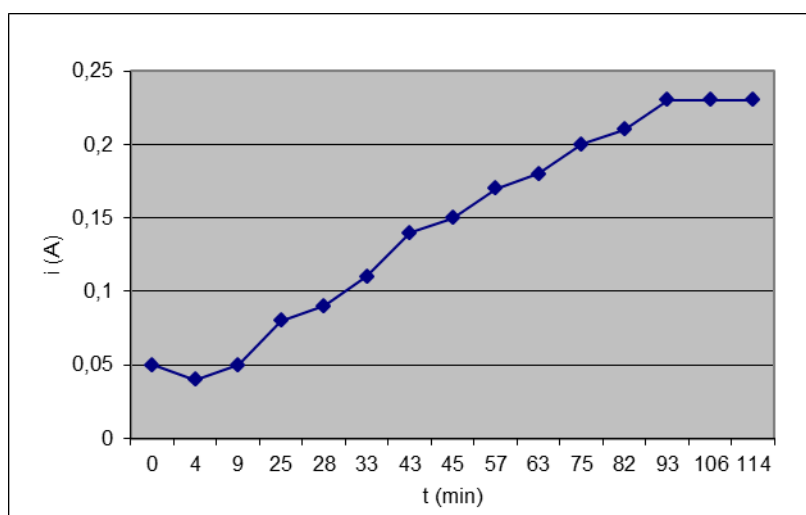
Σχήμα 56 – Ένταση ρεύματος (A) – Χρόνος για το δείγμα Δ6

Το Σχήμα 56 δείχνει ότι το ρεύμα αρχικά αυξάνεται με μεγάλο ρυθμό και τελικά φτάνει σε ένα όριο (το πλάτωμα που παρατηρείται στο διάγραμμα) όταν το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του υποστρώματος έχει επιχάλκωθεί. Αυτό υποδηλώνει ότι ο μηχανισμός επιχάλκωσης έχει σαν βραδύτερο στάδιο τη διάχυση των ιόντων του χαλκού (Cu^{2+}) από το διάλυμα στην επιφάνεια του υποστρώματος. Όταν στην αρχή η διαφορά συγκέντρωσης χαλκού μεταξύ διαλύματος-επιφάνειας FR4 είναι μεγάλη, η επιχάλκωση προχωράει με μεγάλο ρυθμό. Καθώς η επιφάνεια επιχάλκωνεται, αυτή η διαφορά συγκέντρωσης μειώνεται με αποτέλεσμα και τη μείωση της αύξησης του ρυθμού επιχάλκωσης (ήτοι της τιμής του ρεύματος, που διαπερνάει το ηλεκτροχημικό κελί). Πειράματα που έγιναν σε άλλα δοκίμια αλλά και παλαιότερες έρευνες μας ⁽¹³⁾ ενισχύουν τα παραπάνω συμπεράσματα.

Ωστόσο η προσθήκη KOH στο διάλυμα πολυμερισμού ή η αυξημένη χημική προσβολή φαίνεται ότι μειώνει το ρόλο της διάχυσης στο μηχανισμό της επιχάλκωσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ποιότητας του αποτιθέμενου χαλκού ⁽⁵⁷⁾. Από πειράματα που διεξήχθησαν σε δοκίμια προέκυψαν οι καμπύλες ρεύματος-χρόνου που φαίνονται στο Σχήμα 57 και στο Σχήμα 58.



Σχήμα 57
i (A) vs. t (mins)
 Δοκίμιο Δ3 (χρήση 15 ml KOH + 15' H₂SO₄)



Σχήμα 58
i (A) vs. t (mins)
 Δοκίμιο Δ4 (1.5' H₂SO₄)

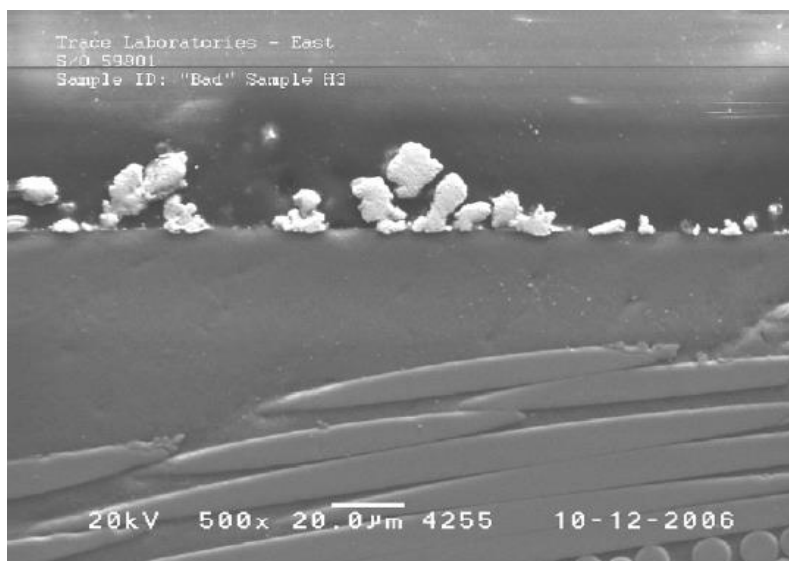
Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η προσθήκη ΚΟΗ στο διάλυμα πολυμερισμού ή η αυξημένη χημική προσβολή του υποστρώματος οδηγούν σε μείωση του ρόλου της διάχυσης στο μηχανισμό της επιχάλκωσης.

Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα άλλων ερευνητών αναφορικά με το μηχανισμό της επιχάλκωσης. Οι Scharifker and Hills, προτείνουν έναν 3-διάστατο μηχανισμό πυρήνωσης ο οποίος ελέγχεται από τη διάχυση.⁽⁶⁷⁾ Το ότι η απόθεση του χαλκού γίνεται με έναν 3-διάστατο μηχανισμό πυρήνωσης προτείνεται και από άλλους ερευνητές^(68, 69). Η διάχυση παίζει ρόλο κλειδί και σε αυτόν τον μηχανισμό^(26, 69). Να σημειωθεί ότι η ανάδευση κατά τη διάρκεια της επιχάλκωσης έχει επίσης σαν αποτέλεσμα την αλλαγή του μηχανισμού απόθεσης του χαλκού⁽²⁶⁾.

Ένταση ρεύματος και πυρήνωση

Μετά την αναγωγή των ιόντων χαλκού (Cu^{2+}) σε χαλκό (Cu) στην επιφάνεια του υποστρώματος, η επιχάλκωση φαίνεται να προχωράει με μηχανισμό πυρήνωσης. Αυξανόμενης της έντασης ρεύματος, τα αποτελέσματα της πυρήνωσης φαίνονται πολύ έντονα στην επιφάνεια του δοκιμίου.

Αρχικά επιχειρήθηκε η επιχάλκωση δοκιμίων επιβάλλοντας διαφορά δυναμικού ίση με 1 Volt. Στην περίπτωση αυτή και για τα δοκίμια Γ3 και Γ8, τα αποτελέσματα της επιχάλκωσης φαίνονται στις παρακάτω εικόνες (Σχήμα 59, Σχήμα 60).



Σχήμα 59

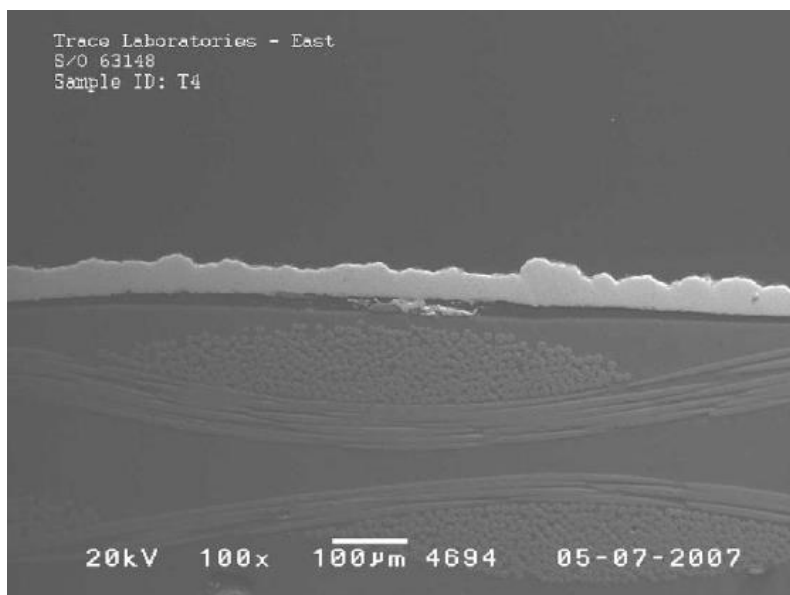
Φωτογραφία SEM διατομής δοκιμίου Γ3. Ο χαλκός έχει αποτεθεί σε πυρήνες στην επιφάνεια χωρίς συνοχή, εξαιτίας της μεγάλης έντασης του ρεύματος κατά τη διάρκεια της επιχάλκωσης [μεγέθυνση x500]



Σχήμα 60

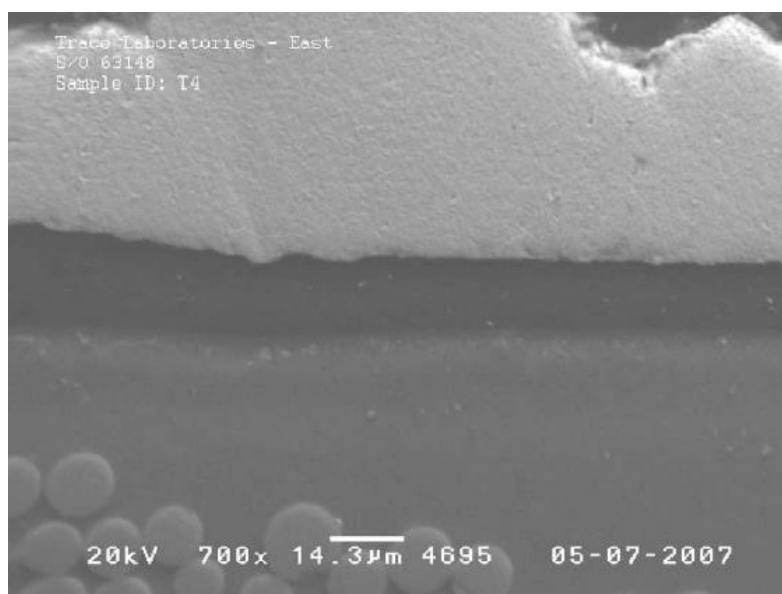
Φωτογραφία SEM διατομής δοκιμίου Γ8. Εμφανείς ατέλειες στην απόθεση του χαλκού λόγω μεγάλης έντασης ρεύματος κατά την επιχάλκωση [μεγέθυνση x500]

Οι παραπάνω εικόνες υποδηλώνουν ότι τα άτομα του χαλκού αποτίθενται με έναν μηχανισμό πυρήνωσης πάνω στο υπόστρωμα, όπως έχουμε διαπιστώσει και σε άλλα πειράματα που έχουν διεξαχθεί ⁽⁴⁸⁾. Καθώς στην περίπτωση του δοκιμίου Γ3 και του δοκιμίου Γ8 η διαφορά δυναμικού ήταν μεγάλη, τα άτομα του χαλκού ουσιαστικά συνέχισαν να αποτίθενται επάνω στους λίγους αρχικούς πυρήνες χαλκού που δημιουργήθηκαν στο FR4 – με αποτέλεσμα η επιφάνεια και των δύο να μην επιχλωθεί επαρκώς (βλ. παραπάνω σχήμα)⁽⁷⁰⁾. Όταν στη συνέχεια επιχειρήσαμε να επιχλώσουμε ένα δοκίμιο επιβάλλοντας μικρότερη διαφορά δυναμικού ίση με 0.3 Volt, τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω (Σχήμα 61 - Σχήμα 63) για το δοκίμιο Δ4.



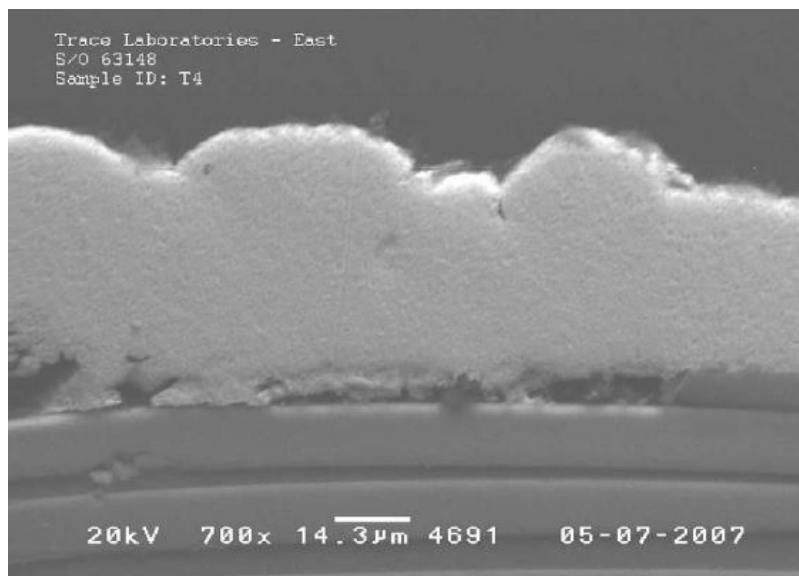
Σχήμα 61

Εικόνα SEM διατομής δοκιμίου Δ4. Η απόθεση του χαλκού είναι συνεχής και χωρίς ατέλειες. Διακρίνονται οι ίνες υάλου στο σώμα του FR4



Σχήμα 62

Εικόνα SEM διατομής δοκιμίου Δ4, με εμφανείς τις διαστρωματώσεις πολυπυρρόλης-χαλκού [μεγέθυνση x700]



Σχήμα 63

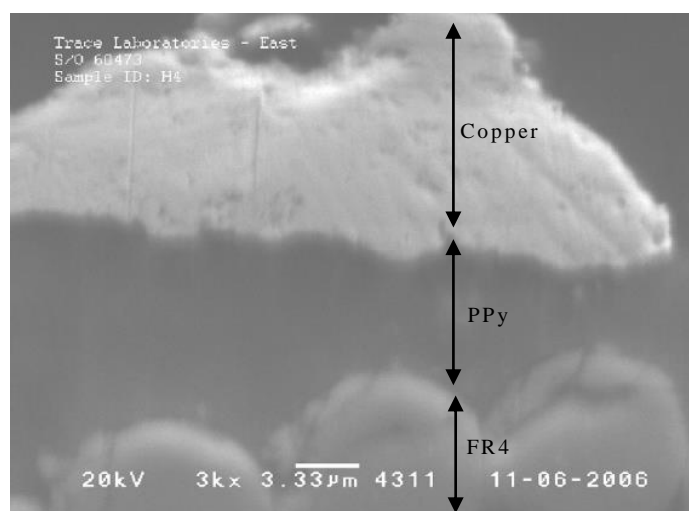
Εικόνα SEM διατομής δοκιμίου Δ4. Σε ορισμένα σημεία η απόθεση του χαλκού γίνεται με ελάχιστη απόθεση πολυπυρρόλης απευθείας πάνω στις ίνες υάλου του FR4 [μεγέθυνση x700]

Από τις παραπάνω εικόνες φαίνεται ότι στην περίπτωση αυτή τα άτομα του χαλκού είχαν το χρόνο να αποτεθούν ομαλά στην επιφάνεια του υποστρώματος εξαιτίας της μικρότερης επιβαλλόμενης διαφοράς δυναμικού.

Έγινε ανάλυση SEM/EDS δύο ομάδων δοκιμίων FR4 τροποποιημένα με υμένα πολυπυρρόλης στην επιφάνειά τους:

- Ομάδα Α (δοκίμια Η): χωρίς προσθήκη ΚΟΗ στο διάλυμα πολυμερισμού.
- Ομάδα Β (δοκίμια Τ): με προσθήκη ΚΟΗ στο διάλυμα πολυμερισμού.

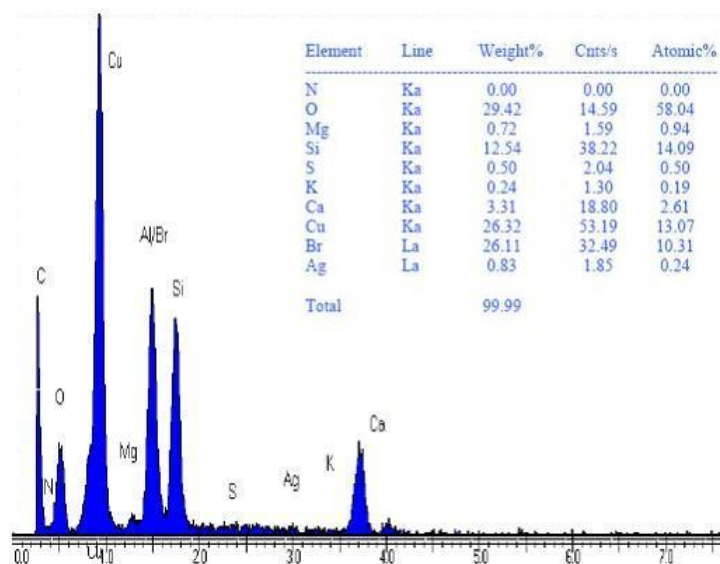
Ομάδα Α – Χωρίς ΚΟΗ



Σχήμα 64

Δοκίμια Ομάδας Α: Φωτογραφία SEM αντιπροσωπευτικής διατομής. Διακρίνονται το FR4 στο κάτω μέρος της φωτογραφίας, το στρώμα της πολυπυρρόλης και η απόθεση του χαλκού [μεγέθυνση x3000]

Στα δοκίμια της Ομάδας Α ο υμένας της πολυπυρρόλης δεν έχει ομοιόμορφη διατομή και το πάχος του κυμαίνεται από 4.5 μm έως και 9.65 μm (Σχήμα 64). Στο Σχήμα 65 παρουσιάζεται η ανάλυση EDS ενός δοκιμίου της Ομάδας Α ^(70, 71).



Σχήμα 65 – Ανάλυση EDS δοκιμίου της Ομάδας Α

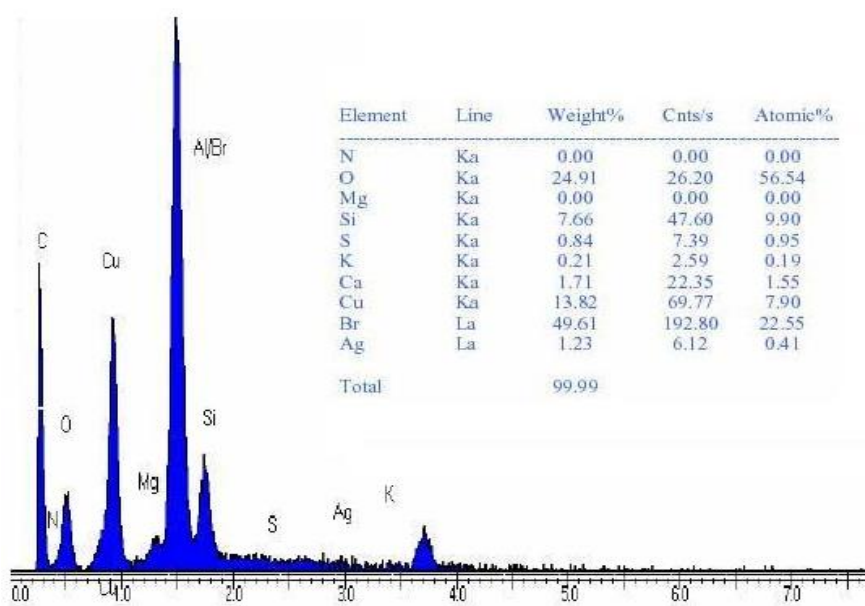
Ομάδα Β – Με KOH



Σχήμα 66

Δοκίμιο Ομάδας Β: Εικόνα SEM αντιπροσωπευτικής διατομής. Διακρίνεται η απόθεση του χαλκού στο κάτω μέρος, το στρώμα της πολυπυρρόλης και το FR4 [μεγέθυνση x3000]

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 66, στα δοκίμια της Ομάδας Β ο υμένας της πολυπυρρόλης είχε ομοιόμορφη διατομή και πάχος ίσο με 1.88 μm . Η ανάλυση EDS του δοκιμίου φαίνεται στο Σχήμα 67^(70, 71).



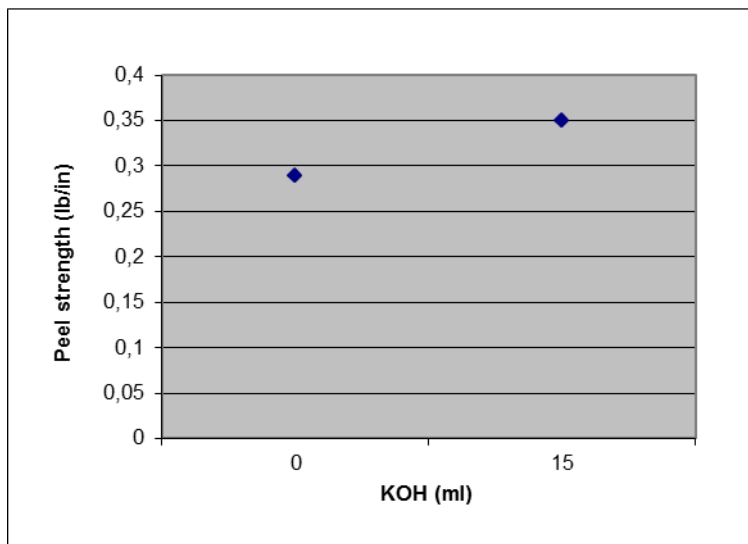
Σχήμα 67 – Ανάλυση EDS δοκιμίου της Ομάδας Β

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS (Σχήμα 65, Σχήμα 67) δείχνουν ξεκάθαρα ότι η **προσθήκη του KOH** μειώνει την απόθεση του χαλκού. Το αποτέλεσμα έρχεται σε πλήρη συμφωνία με το μειωμένο πάχος στρώματο χαλκού, που παρατηρείται στα δοκίμια της Ομάδας Β με τη χρήση SEM^(70, 71).

Ωστόσο η προσθήκη KOH φαίνεται να αυξάνει την ομοιομορφία του στρώματος του χαλκού. Αυτό οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα στο ότι η αύξηση της δυνατότητας της πολυπυρρόλης να ανάγει ιόντα χαλκού σε χαλκού οδηγεί σε μια πιο γρήγορη απόθεση χωρίς να προλαβαίνουν να σχηματίζονται μεγάλοι πυρήνες χαλκού στην επιφάνεια (οι οποίοι μπορούν να οδηγήσουν σε ανομοιομορφίες στο αποτιθέμενο στρώμα χαλκού).

Προσθήκη ΚΟΗ στο διάλυμα πολυμερισμού και πρόσφυση

Η προσθήκη στάγδην 6% w/v ΚΟΗ στο διάλυμα πολυμερισμού έχει σαν αποτέλεσμα μια σημαντική αύξηση της δύναμης πρόσφυσης του αποτιθέμενου χαλκού από 0.29 lb/in (50.78 N/m) σε 0.35 lb/in (61.29 N/m) (Σχήμα 68) ^(70, 71).



Σχήμα 68 – Αύξηση αντοχής στην αποφλοίωση με προσθήκη ΚΟΗ

Η προσθήκη ΚΟΗ στο διάλυμα πολυμερισμού έχει αποδειχθεί πως συμβάλλει στην αποπροτονίωση της πολυπυρρόλης (deprotonation/undoping of the polypyrrole) ⁽¹³⁾. Αυτό, όπως προαναφέρθηκε, μπορεί να αυξήσει την ικανότητα της πολυπυρρόλης να ανάγει ιόντα χαλκού Cu^{2+} σε Cu . Ωστόσο αυτό δεν μπορεί να εξηγήσει γιατί η προσθήκη ΚΟΗ αυξάνει την πρόσφυση. Απαιτείται διερεύνηση για να βρεθεί αν το ΚΟΗ αλλάζει τη χημεία της επιφάνειας του FR4 τόσο ώστε να αυξήσει τους χημικούς δεσμούς μεταξύ της επόξει επιφάνειας και των μορίων της πολυπυρρόλης ⁽⁷²⁾.

Τα αποτελέσματα που έχουμε έως τώρα ωστόσο δείχνουν ότι το ΚΟΗ δεν αλλάζει σημαντικά τη χημεία στην διεπιφάνεια του υποστρώματος (FR4) και του πολυμερούς (PPy) (ελάχιστες αλλαγές στις μετρήσεις μπορούν να αποδοθούν στα περιθώρια σφάλματος της μεθόδου SEM/EDS).

Η αποπροτονίωση με ΚΟΗ οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων εμβολιασμού στο σώμα της πολυπυρρόλης. Μπορεί να προταθεί ότι η αποπροτονίωση της πολυπυρρόλης μειώνει την απόσταση μεταξύ της επιφάνειας και του πολυμερούς της πυρρόλης, κάτι που ίσως θα μπορούσε να οδηγήσει και σε αύξηση του αριθμού των δεσμών μεταξύ τους. Ερευνητές θεωρούν ότι αυτό μπορεί να προκαλέσει αύξηση της πρόσφυσης ^(73, 74). Η βιβλιογραφία επίσης αναφέρει πως η μείωση των επιπλέον υλικών, που παρεμβάλλονται μεταξύ πολυμερούς και υποστρώματος, μπορεί να αυξήσει την πρόσφυση. Στην ίδια πηγή αναφέρεται ότι η ύπαρξη μορίων του διαλύτη, του καταλύτη κλπ και η ύπαρξη διασυνδέσεων (crosslinking), μπορεί να μειώσει την τελική πρόσφυση ⁽⁷⁵⁾.

4.4 Αύξηση χημικής συγγένειας – Δυνατότητες για μελλοντική διερεύνηση

Οι προοπτικές της έρευνας για τη βελτίωση της σύνθεσης της πολυπυρρόλης αναφορικά με εφαρμογές επιμετάλλωσης μονωτών θα μπορούσαν να έχουν σχέση με την αύξηση της χημικής συγγένειας της πολυπυρρόλης με το υπόστρωμα.

Στο πλαίσιο αυτό θα μπορούσαν να μελετηθούν τα εξής:

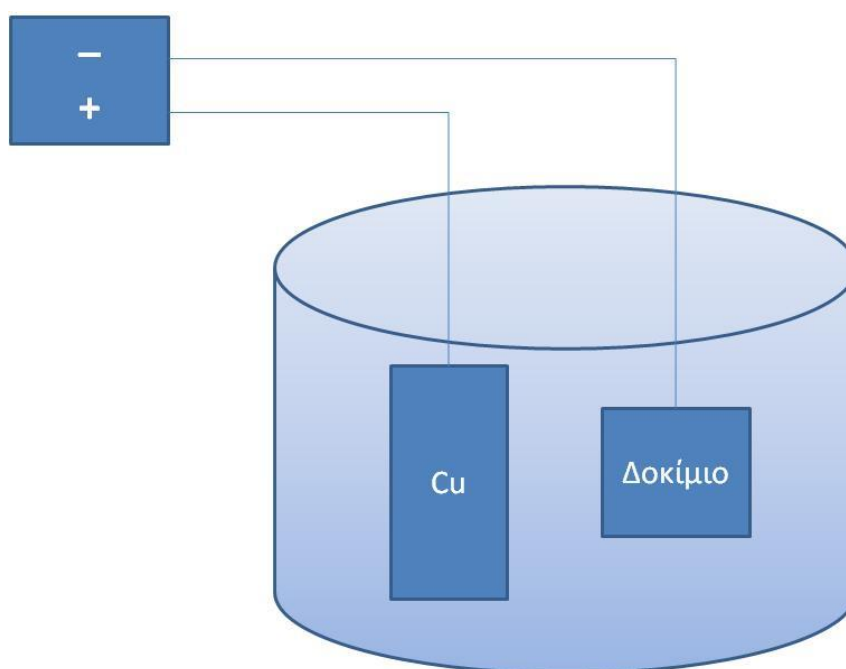
- Η βιβλιογραφία αναφέρει ότι μια αύξηση της συγκέντρωσης ομάδων όπως OH, NH₂ or COOH οδηγεί σε μια αύξηση της πρόσφυσης του πολυμερούς με το επόξει υλικό ^(73, 74). Μια τέτοια εξήγηση θα μπορούσε να είναι σχετική με την περίπτωση των πειραμάτων μας.
- Άλλοι ερευνητές οδηγούν την πολυπυρρόλη σε υπεροξείδωση σε ένα βαθμό για δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ πολυπυρρόλης και επόξει ^(9, 13).
- Άλλοι ερευνητές προτείνουν ότι η χαμηλότερη στοιχειομετρική αναλογία οξειδωτικού-μονομερούς οδηγεί σε μονοδιάστατη δομή πολυπυρρόλης και άρα και στη δημιουργία περισσότερων δεσμών υδρογόνου N-H ⁽¹³⁾. Επίσης το μικρό ιόν εμβολιασμού οδηγεί σε μικρή παραμόρφωση της αλυσίδας της πολυπυρρόλης με αποτέλεσμα να κυριαρχεί ο αρωματικός τύπος και να έχουμε εντονότεροι δεσμοί υδρογόνου ⁽¹³⁾.

5. Αποτελέσματα πειραμάτων – Διαδικασία επιχάλκωσης

5.1 Γεωμετρία της επιχάλκωσης

Η γεωμετρία της επιχάλκωσης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο πως αυτή λαμβάνει χώρα. Στα πειράματα που έγιναν, ένα δοκίμιο προς επιχάλκωση τοποθετούνταν απέναντι από μία πλάκα χαλκού.

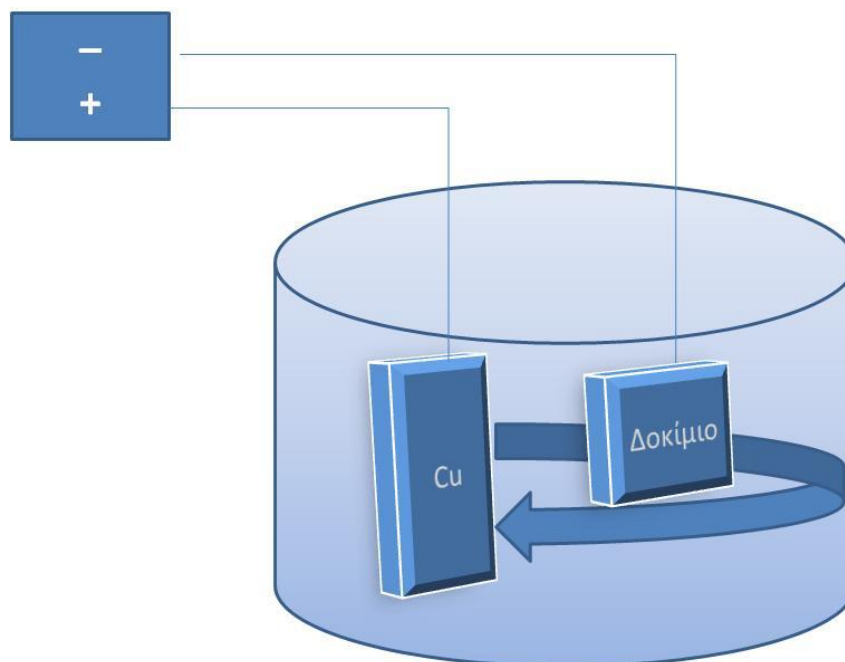
Η γεωμετρική διάταξη του πειράματος για την επιχάλκωση ήταν η εξής (Σχήμα 69):



Σχήμα 69 – Γεωμετρική διάταξη πειράματος

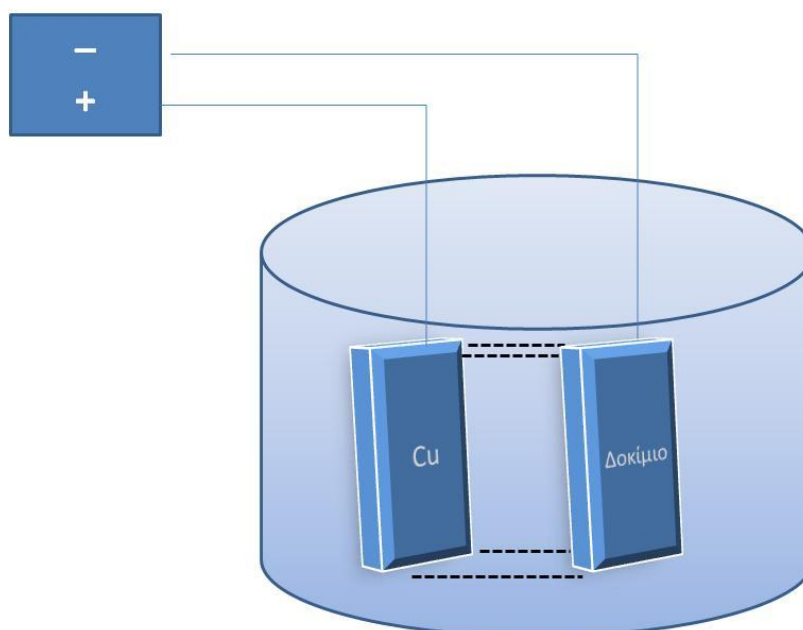
Ορισμένα από τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τα παραπάνω πειράματα είναι:

1. Σε όλα τα πειράματα Γ1 έως και Γ9, χρησιμοποιούνταν ένα ηλεκτρόδιο χαλκού. Τοποθετούσα το δοκίμιο με τη μεγάλη επιφάνεια του απέναντι στη μεγάλη επιφάνεια του ηλεκτροδίου του χαλκού. Σαν αποτέλεσμα, επιχάλκωνόταν πρώτα η πίσω επιφάνεια του δοκιμίου. Αυτό μάλλον συνέβαινε επειδή οι δυναμικές γραμμές του ηλεκτρικού πεδίου (άρα και τα ιόντα του χαλκού) ακολουθούσαν τα τοιχώματα του γυάλινου σκεύους που χρησιμοποιείται σαν δοχείο της επιχάλκωσης (Σχήμα 70).



Σχήμα 70 – Συμπεριφορά επιχάλκωσης σε κυλινδρικό δοχείο

2. Σε όλα τα πειράματα Γ1 έως και Γ8, χρησιμοποιούνταν δοκίμια τετραγωνικής γεωμετρίας. Ωστόσο όταν χρησιμοποιήθηκε δοκίμιο παραλληλόγραμμης γεωμετρίας στο πείραμα Γ9 (Σχήμα 71), υπήρχε πολύ μεγαλύτερος ρυθμός αύξησης της έντασης του ρεύματος στο πείραμα. Μάλλον αυτό οφειλόταν στο ότι η γεωμετρία του δοκιμίου ταυτιζόταν καλύτερα με την επίσης παραλληλόγραμμη γεωμετρία του ηλεκτροδίου του χαλκού.

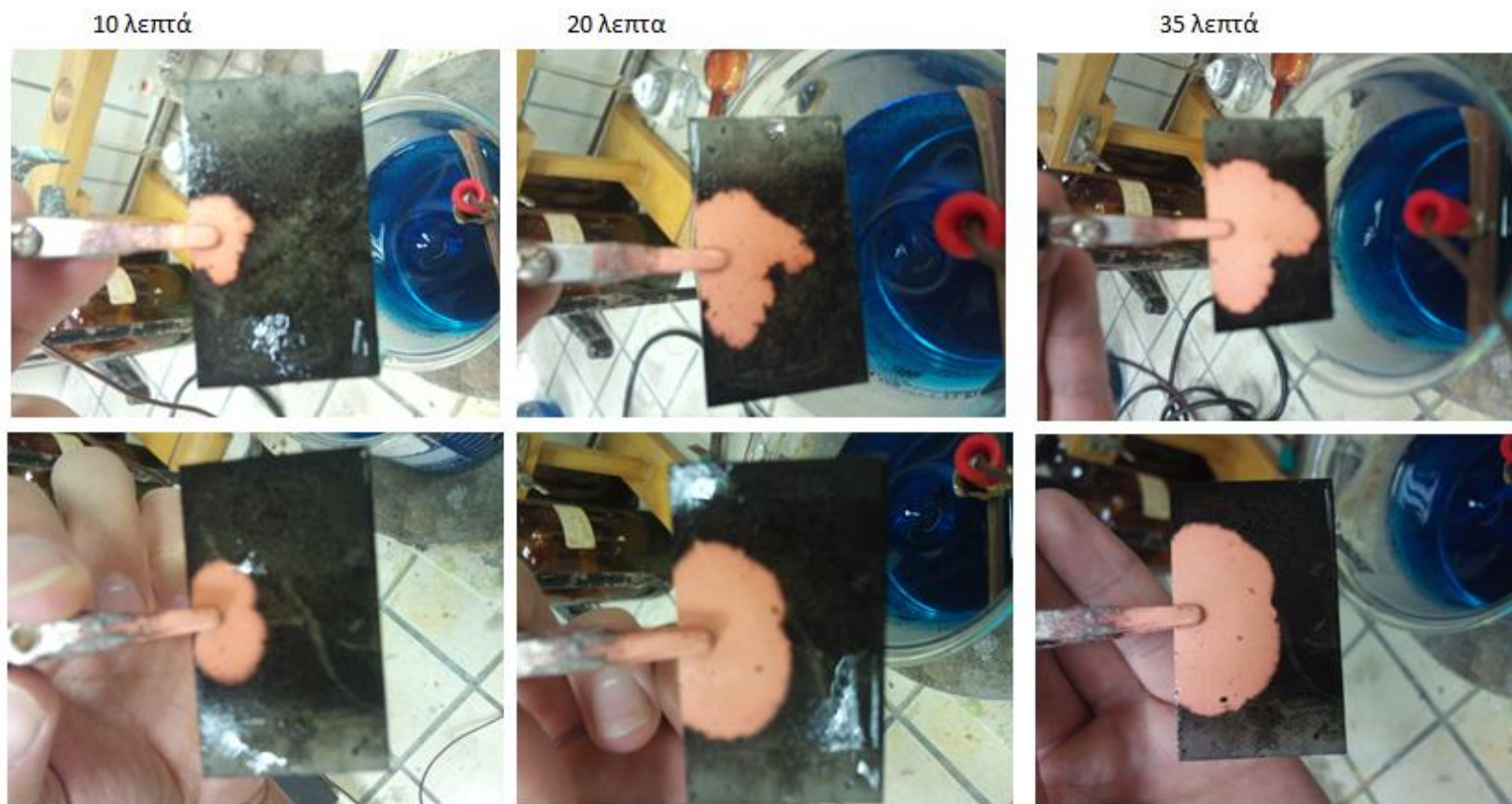


Σχήμα 71 – Γεωμετρική διάταξη πειράματος επιχάλκωσης (αντικρυστά δοκίμια παράλληλης γεωμετρίας σε κυλινδρικό δοχείο)

Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στα δοκίμια τυπωμένων κυκλωμάτων που επιχαλκώσαμε.

Ωστόσο ενώ σε όλα τα πειράματα Γ1 - Γ13 και στο Δ1 επιχαλκωνόταν πρώτα η μη-κανονική (από πίσω) πλευρά, αντίθετα στα Δ2, Δ3, Δ4 και Δ5 επιχαλκώθηκε πρώτα η κανονική πλευρά αν και το σχήμα τους ήταν παρόμοιο. Αυτό επιβεβαιώνει ότι η διάταξη των ηλεκτροδίων της επιχάλκωσης παίζει σημαντικό ρόλο και χρίζει περαιτέρω ανάλυσης, καθώς μικρές αλλαγές στο πως τοποθετείται το ένα απέναντι στο άλλο μπορεί να επιφέρει μεγάλες αλλαγές στο πως εξελίσσεται η διαδικασία.

Παρακάτω (Σχήμα 72 - Σχήμα 76) παρατίθενται φωτογραφίες από δοκίμια που επιχαλκώθηκαν (κατά τη σειρά πειραμάτων Η – για λεπτομέρειες της εν λόγω σειράς πειραμάτων βλ. Κεφάλαιο 6.2).



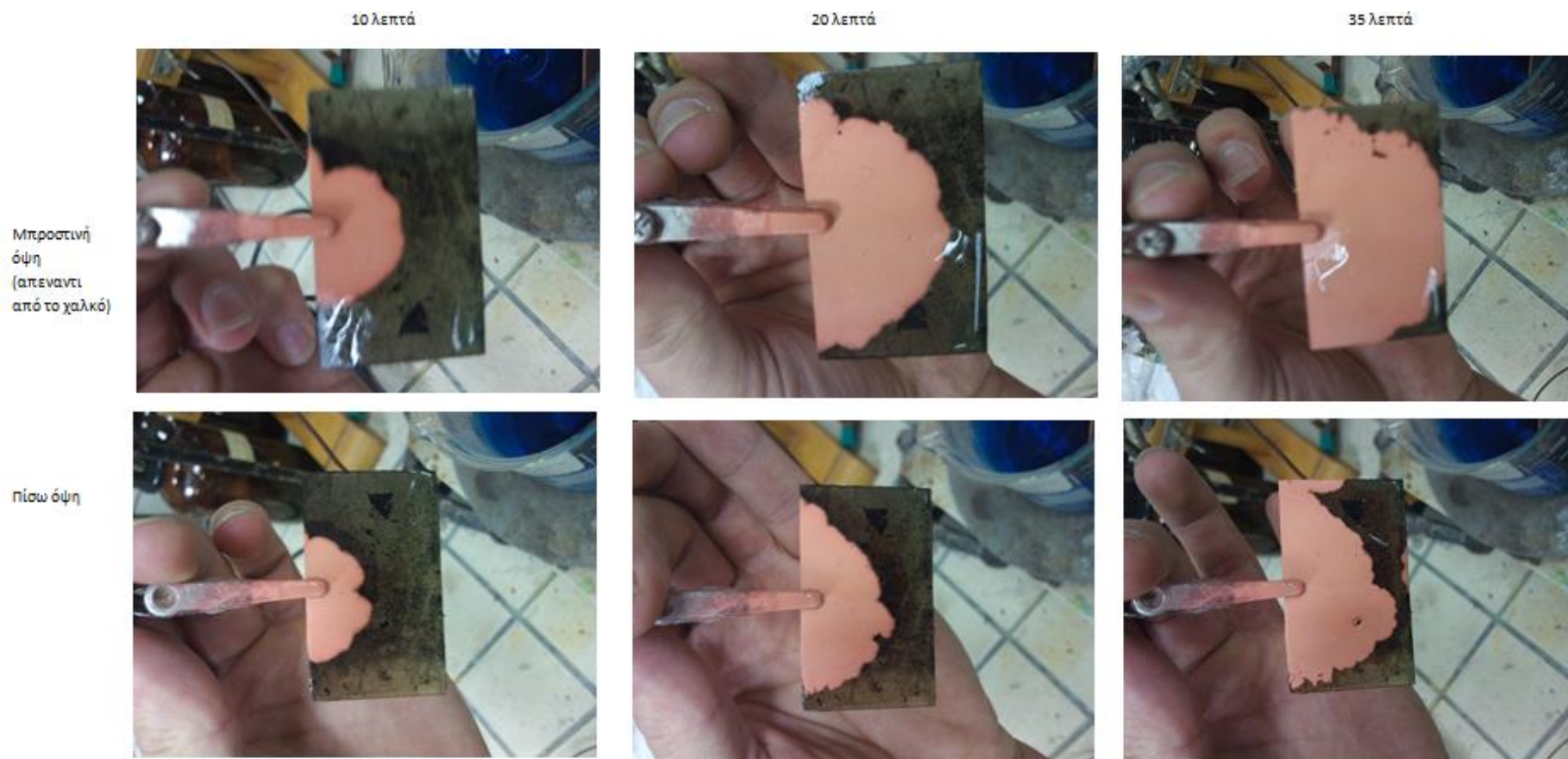
Σχήμα 72 – Δοκίμιο H2-1: Η εξέλιξη του μετώπου του χαλκού (εμπρός και πίσω πλευρά)

Στο Σχήμα 72 φαίνεται η εξέλιξη του μετώπου του χαλκού κατά την επιχάλκωση του δοκιμίου H2-1. Η ανάπτυξη του μετώπου ξεκινάει από την επαφή με το «κροκοδειλάκι» και συνεχίζεται μέχρις ότου καλύψει όλη την επιφάνεια.



Σχήμα 73 – Δοκίμιο H2-2: Φωτογραφίες της εξέλιξης της διαδικασίας της επιχάλκωσης. Το μέτωπο του χαλκού μεταδίδεται σταδιακά από τις επιχάλκωμένες περιοχές προς την υπόλοιπη επιφάνεια του δοκιμίου.

Η εξέλιξη της επιχάλκωσης και στο δοκίμιο H2-2 (Σχήμα 73) δείχνει πως από τη στιγμή που ο χαλκός θα βρει μια πρόσφορη οδό για την προώθηση του μετώπου της επιχάλκωσης, θα συνεχίσει σε αυτή έως ότου αυτή ολοκληρωθεί.



Σχήμα 74 – Δοκίμιο H2-4: Φωτογραφίες της εξέλιξης της διαδικασίας της επιχάλκωσης

Αγώγιμα πολυμερή της πυρρόλης – Εφαρμογές στην τροποποίηση επιφανειών

Εξέλιξη
επιχάλκωσης

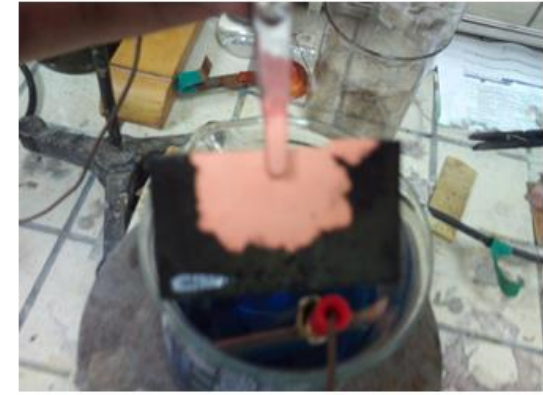
10 λεπτά



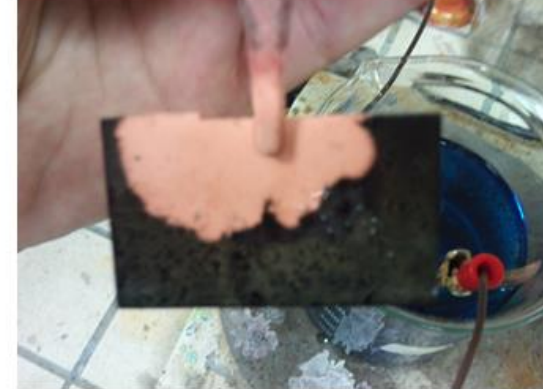
20 λεπτά



30 λεπτά



Μπροστινή
όψη
(απεναντι
από το χαλκό)



Πίσω όψη

Σχήμα 75 – Δοκίμιο H3-1: Εξέλιξη της επιχάλκωσης. Διακρίνεται η διάδοση του μετώπου του χαλκού από το σημείο της ηλεκτρικής επαφής.

Αγώγιμα πολυμερή της πυρρόλης – Εφαρμογές στην τροποποίηση επιφανειών

Εξέλιξη
επιχάλκωσης

10 λεπτά

20 λεπτά

Μπροστινή όψη
(απεναντι από το
χαλκό)



Πίσω όψη



Σχήμα 76 – Δοκίμιο H3-2: Εξέλιξη της επιχάλκωσης. Η πίσω πλευρα επιχάλκώθηκε πιο γρήγορα εξαιτίας της γεωμετρίας της διάταξης.

Τα παραπάνω επιβεβαιώνουν το ότι το μέτωπο του χαλκού προωθείται σταδιακά από τα σημεία της ηλεκτρικής επαφής μέσω οδών υψηλής αγωγιμότητας.

Όπως προαναφέρθηκε, η πίσω όψη πολλές φορές επιχαλκώνεται πιο γρήγορα εξαιτίας της γεωμετρικής διαμόρφωσης της διάταξης επιχάλκωσης.

5.2 Αριστοποίηση σταδίου προκατεργασίας υποστρώματος

Η προκατεργασία του υποστρώματος (της υπό επιμετάλλωση επιφάνειας) παίζει σημαντικό ρόλο στην επιτυχία της επιχάλκωσης. Διάφορες παράμετροι αυτού του σταδίου αναλύθηκαν.

I. Αλλαγές στο λουτρό χημικής προσβολής

Δοκιμάστηκαν διάφορες αλλαγές στις παραμέτρους του λουτρού χημικής προσβολής:

- οξειδωτικό σε διάφορες συγκεντρώσεις
- αλλαγή διάρκειας χημικής προσβολής
- θειικό οξύ σε διάφορες συγκεντρώσεις
- ιόν εμβολιασμού σε διάφορες συγκεντρώσεις

Στο πλαίσιο της έρευνας που έγινε μελετήθηκε η επίδραση της σύστασης του διαλύματος με το οποίο γίνεται η χημική προσβολή (etching) του υποστρώματος στον συνολικό χρόνο της επιχάλκωσης. Τα πειράματα έδειξαν ότι η βελτίωση του βήματος της χημικής προσβολής – είτε με αύξηση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού είτε με χρήση πυκνού θειικού οξέος σαν διάλυμα προσβολής – οδηγεί γενικά και μέχρις ένα σημείο σε μείωση του συνολικού χρόνου επιχάλκωσης.

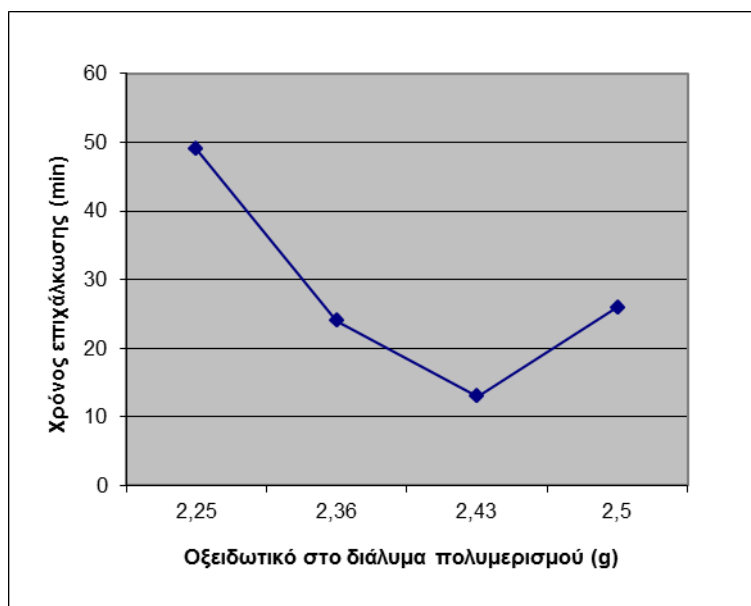
Οι αλλαγές στην συγκέντρωση του οξειδωτικού αναλύθηκαν προκειμένου να ανακαλύψει αν η παράμετρος επηρεάζει τη συνολική διαδικασία επιμετάλλωσης (Πίνακας 14).

Συγκέντρωση οξειδωτικού – Χρόνος επιχάλκωσης

Πίνακας 14 – Οξειδωτικό vs. Χρόνος επιχάλκωσης

Δοκίμιο	Γ3	Γ7	Γ8	Γ4 (κλασσική)
Ποσότητα οξειδωτικού (g) (με 4,41g PTS)	2,25	2,36	2,43	2,5
Χρόνος επιχάλκωσης (min)	49	24	13	26

Μια άριστη τιμή συγκέντρωσης του οξειδωτικού παρατηρήθηκε (Σχήμα 77), κοντά ωστόσο στην τιμή που χρησιμοποιήθηκε στην έρευνα. Απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση για να βρεθεί αν αυτή η αριστοποίηση επιβεβαιώνεται.



Σχήμα 77: Χρόνος επιχάλκωσης (min) – Προσθήκη οξειδωτικού στο διάλυμα (ml)

Ο χρόνος της επιχάλκωσης είναι μία πολύ βασική παράμετρος της διαδικασίας, αν αυτή πρόκειται να εφαρμοστεί σε βιομηχανικό επίπεδο. Όπως δείχνουν και τα παρακάτω πειράματα, μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων στον χρόνο επιχάλκωσης.

Η αυξημένη συγκέντρωση του οξειδωτικού οδήγησε σε πιο έντονη προσβολή της επιφάνειας του υποστρώματος (ABS ή FR4). Αυτό προσθέτει ενδεχομένως περισσότερες περιοχές πυρήνωσης που οδηγούν σε μειωμένους χρόνους επιχάλκωσης. Η επίδραση αυτή ωστόσο φαίνεται να έχει ένα όριο, πέρα από το οποίο η περαιτέρω χημική προσβολή της επιφάνειας της οπής δε βελτιώνει το χρόνο επιχάλκωσης.

Η βελτίωση του χρόνου επιχάλκωσης συνδέεται μάλλον με το ότι η επιχάλκωση ξεκινάει από σημεία που υπάρχουν ατέλειες στα τοιχώματα της οπής, τα οποία αποτελούν σημεία όπου η πυρήνωση μπορεί να ξεκινήσει πιο εύκολα ⁽²⁶⁾.

Επιπλέον, η επίδραση της πολύ χαμηλής συγκέντρωσης μονομερούς φαίνεται να επηρεάζει την ποιότητα της αποτιθέμενης πολυπυρρόλης – όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία. Εν προκειμένω, αξίζει να αναφερθεί ότι οι προσπάθειες των Saurin και Armes να αυξήσουν την αναλογία mole οξειδωτικού-μονομερούς της συνταγής “Los Alamos” (απλά διατηρώντας την αρχική συγκέντρωση FeCl_3 και μειώνοντας τη συγκέντρωση του μονομερούς της πυρρόλης κατά έναν παράγοντα 10 και όχι με την αύξηση του οξειδωτικού 5 φορές και ταυτόχρονα τη μείωση του μονομερούς 5 φορές, όπως έκαναν πριν) παρήγαγε μόνο ορισμένα πολύ ασυνεχή επιστρώματα πολυπυρρόλης πολύ υψηλής αντίστασης ($10^5 - 10^6 \Omega$ ανά 4 cm^2) με χρόνους εμβάπτισης 20 λεπτά. Οι Saurin και Armes πιστεύουν ότι αυτή η κακή ποιότητα του επιστρώματος PPy οφείλεται στον πολύ μειωμένο ρυθμό πολυμερισμού, που λαμβάνεται σε αυτήν τη χαμηλή συγκέντρωση μονομερούς ⁽³⁷⁾.

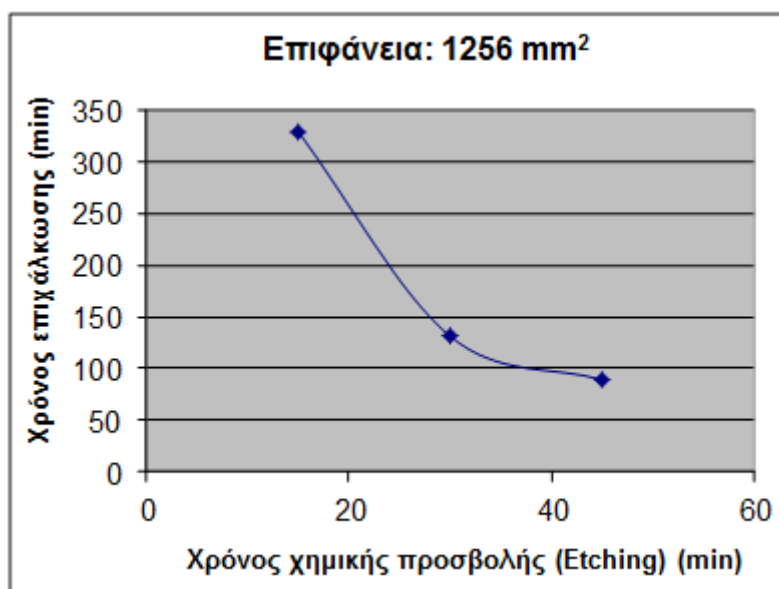
Αλλαγή διάρκειας χημικής προσβολής – Χρόνος επιχάλκωσης

Η αύξηση της διάρκειας της χημικής προσβολής του υποστρώματος οδήγησε σε μείωση του χρόνου που απαιτείται για την ολοκλήρωση της επιχάλκωσης ^(13, 48).

Οι αλλαγές στο χρόνο που απαιτείται για την επιχάλκωση ηλεκτροδίων ABS / PPγ σε σχέση με το χρόνο χημικής προσβολής τους φαίνονται παρακάτω (Πίνακας 15) ⁽⁴⁸⁾.

Πίνακας 15 – Χρόνος επιχάλκωσης ως προς το χρόνο χημικής προσβολής
(επιχάλκωση δοκιμίων ABS με 0.022 A/cm^2 – επιφάνεια δοκιμίου: 1256 mm^2)

Χρόνος χημικής προσβολής (min)	Χρόνος που απαιτήθηκε για επιχάλκωση
15'	5:29'
30'	2:11'
45'	1:29'



Σχήμα 78 – Χρόνος που απαιτείται για επιχάλκωση - Χρόνος χημικής προσβολής

Όπως μπορούμε να δούμε από τον πίνακα, η αύξηση του χρόνου χημικής προσβολής οδηγεί σε μια σχετική μείωση του χρόνου που απαιτείται για την επιμετάλλωση, μέχρι ένα ορισμένο σημείο (Σχήμα 78). Μετά από αυτό το ορισμένο σημείο, η επίδραση του χρόνου etching στο συνολικό χρόνο της επιμετάλλωσης καθίσταται λιγότερο σημαντική.

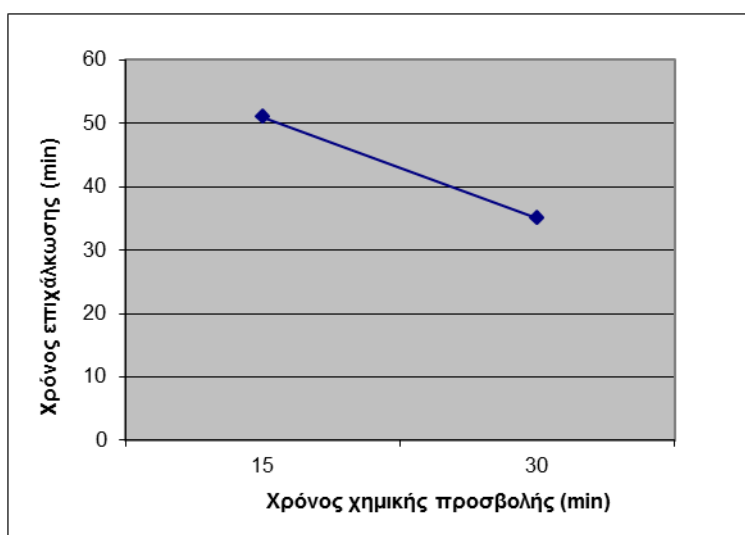
Ειδικότερα, ο διπλασιασμός του χρόνου χημικής προσβολής από 15 min σε 30 min έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του συνολικού χρόνου επιχάλκωσης σε λιγότερο από το μισό (Πίνακας 15). Όταν προσπαθήσαμε να αυξήσουμε όμως περαιτέρω το χρόνο της χημικής προσβολής για ακόμα 15 min (σε 45 min συνολικά), η μείωση στο συνολικό χρόνο επιμετάλλωσης ήταν μικρότερη από ό,τι θα περίμενε κανείς αν η σχέση {χρόνος χημικής προσβολής - χρόνος επιχάλκωσης} ήταν γραμμική. Αυτό υποδεικνύει ότι υπάρχει ένα όριο στα αποτελέσματα της χημικής προσβολής του υποστρώματος, μετά το οποίο δεν υπάρχει σημαντική περαιτέρω μεταβολή της

μορφολογίας της επιφάνειας του υποστρώματος. Βρέθηκε ότι ο βελτιστοποιημένος χρόνος etching ήταν 30 min σε υδατικό διάλυμα που περιέχει 8% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Νέα πειράματα που διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσης έρευνας επιβεβαίωσαν και αυτά ότι μια αύξηση του χρόνου της χημικής προσβολής οδηγεί σε σαφή μείωση του συνολικού χρόνου της επιχάλκωσης.

Πίνακας 16 – Χημική προσβολή vs Χρόνος επιχάλκωσης

Δοκίμιο	Γ1	Γ2
Χρόνος χημικής προσβολής (min)	15	30
Χρόνος επιχάλκωσης (min)	51	35



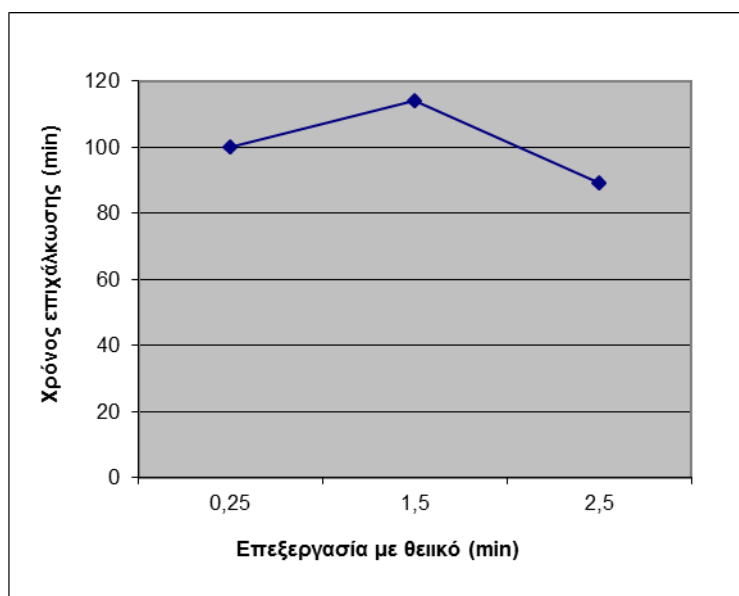
Σχήμα 79 – Χρόνος επιχάλκωσης vs. Χρόνος χημικής προσβολής (δοκίμια Γ1, Γ2)

Χρήση θειϊκού οξέος – Χρόνος επιχάλκωσης

Η επεξεργασία των δοκιμίων με θειϊκό οξύ φάνηκε να επηρεάζει επίσης το χρόνο της διαδικασίας της επιχάλκωσης. Τα σχετικά αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 17 – Επεξεργασία με H₂SO₄ και χρόνος επιχάλκωσης (Πειράματα Δ)

Δοκίμιο	Δ6	Δ4	Δ5
Επεξεργασία με H ₂ SO ₄ (min) (με 2,25g οξειδωτικού, 0,3V)	0,25	1,5	2,5
Χρόνος επιχάλκωσης (min)	100	114	89
Peel strength (lb/in)	0,09	0,29	

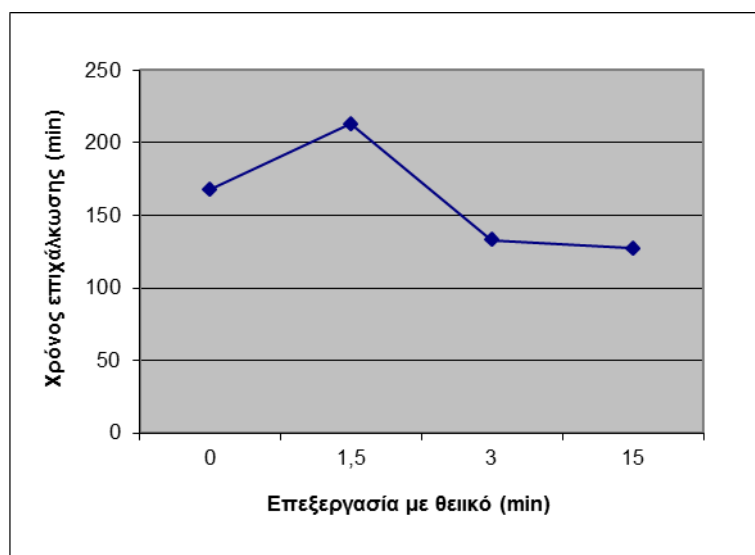


Σχήμα 80
Χρόνος επιχάλκωσης - Επεξεργασία με θειϊκό οξύ
(δοκίμια Δ6, Δ4, Δ5)

Η χρήση H₂SO₄ σαν μέσο χημικής προσβολής αυξάνει την πρόσφυση του χαλκού στο υπόστρωμα μέχρι 0.90 lb/in (Πίνακας 17) ^(70, 71), (βλ. παρακάτω στην ανάλυση της πρόσφυσης)

Πίνακας 18 – Επεξεργασία με H₂SO₄ και χρόνος επιχάλκωσης (Πειράματα E)
[Οξειδωτικό 2,25 / Voltage: 0,3V]

Δοκίμιο	A1	E1	E2	A3
Προσθήκη KOH [0,1N] (ml)	15	15	15	15
+ Επεξεργασία με H ₂ SO ₄ (min)	0	1,5	3	15
Χρόνος επιχάλκωσης (min)	168	213	133	127
Peel strength (lb/in)	0,12	0,35	0,9	



Σχήμα 81 – Χρόνος επιχάλκωσης vs. Διάρκεια επεξεργασίας με θειικό οξύ

Η μείωση του χρόνου επιχάλκωσης εξαιτίας της αύξησης του χρόνου etching (Σχήμα 80, Σχήμα 81) μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η επιμετάλλωση πραγματοποιείται με ένα μηχανισμό πυρήνωσης επί της επιφανείας του υποστρώματος. Η αυξημένη χημική προσβολή δημιουργεί περισσότερες περιοχές όπου τα άτομα του χαλκού μπορούν να σχηματίσουν μεγάλες αποθέσεις πυρήνων - αυξάνοντας έτσι την ταχύτητα διάδοσης του μετώπου του χαλκού.

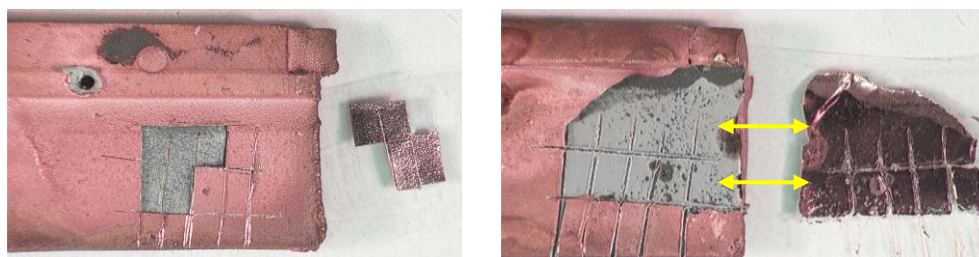
Τα ευρήματα αυτά είναι σε συμφωνία με προηγούμενες έρευνες της ερευνητική ομάδα μας σχετικά με το μηχανισμό με τον οποίο ο χαλκός διαδίδεται στην επιφάνεια της μονωτικής επιφάνειας κατά τη διάρκεια της χημικής επιμετάλλωσης⁽⁴⁸⁾.

Αριστοποίηση αντοχής στην αποφλοιώση (peel strength) χαλκού-πολυπυρρόλης-υποστρώματος

Η πρόσφυση του χαλκού στο υπόστρωμα είναι μία σημαντική ιδιότητα που έχει σημασία στα πλαίσια της βιομηχανίας κατασκευής τυπωμένων κυκλωμάτων. Αποτυχία πρόσφυσης στη διεπιφάνεια υποστρώματος-χαλκού (FR4-Cu) μπορεί να οδηγήσει σε μερική ή ολική καταστροφή του κυκλώματος. Στο πλαίσιο της έρευνας αυτής πολλοί παράγοντες εξετάστηκαν προκειμένου να αριστοποιηθεί η πρόσφυση του χαλκού στο μονωτικό υπόστρωμα.

Εντοπισμός προβλήματος

Όπως διαπιστώθηκε από πειράματα που έγιναν, το πρόβλημα της πρόσφυσης βρίσκεται στη διεπιφάνεια μεταξύ πολυπυρρόλης και FR4. Πιο συγκεκριμένα, η πρόσφυση (adhesion) αποθέσεων χαλκού ελέγχθηκε με τη μέθοδο **ASTM D 3359, method B** (“*Cross-Cut Tape Test*”). Σε δύο δοκίμια που εξετάστηκαν, στο πρώτο το 42% του χαλκού αφαιρέθηκε ενώ στο άλλο το ποσοστό του χαλκού που αφαιρέθηκε έφτασε το 66%. Φωτογραφίες από τα δοκίμια αυτά φαίνονται στο Σχήμα 82 ⁽⁴⁸⁾.



Σχήμα 82

Δοκιμή κατά ASTM D 3359, method B test σε ηλεκτρόδια ABS/PPy.

Η αστοχία του χαλκού φαίνεται πως οφειλόταν στην όχι τόσο καλή πρόσφυση της πολυπυρρόλης στην επιφάνεια του δοκιμίου ABS. (ο χαλκός που ξεκόλλησε φαίνεται να έχει μείνει κολλημένος με την πολυπυρρόλη) ^(13, 26, 48, 49).

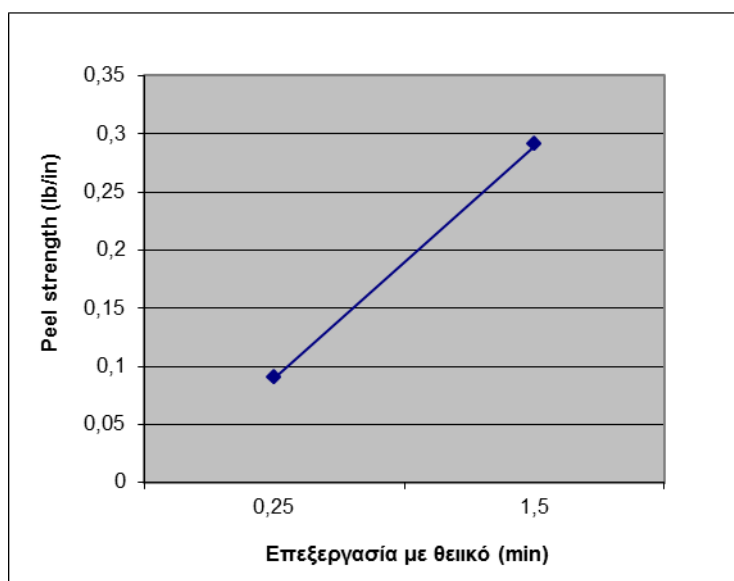
Αλλαγή χρόνου χημικής προσβολής – Επίδραση στην πρόσφυση

Η χημική προσβολή (etching) των δοκιμίων με H₂SO₄ πριν τον πολυμερισμό της πυρρόλης στην επιφάνεια του οδηγεί σε σημαντική αύξηση της πρόσφυσης στη διεπιφάνεια ABS/PPy. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλή αντίσταση των πλαστικών / επόξει μονωτικών υλικών σε δυνατά οξέα ⁽⁵⁸⁾, η οποία οδήγησε στη δημιουργία πολλών θέσεων «αγκύρωσης» του υμένα της πολυπυρρόλης πάνω στο τοίχωμα της οπής.

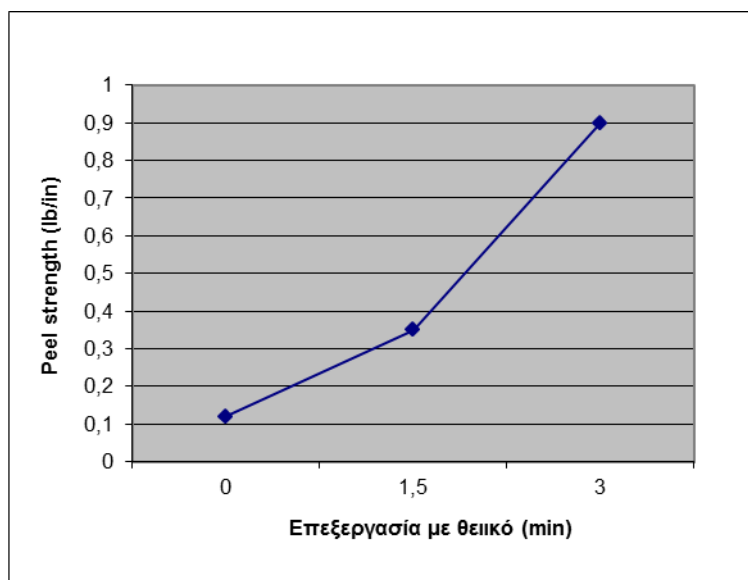
Σε μια προηγούμενη εργασία η ομάδα μας είχε ελέγξει την πρόσφυση του στρώματος χαλκού σε δοκίμια ABS με την πρότυπη μέθοδο ASTM D 3359, method B (“*Cross-Cut Tape Test*”) ⁽⁴⁹⁾. Τα αποτελέσματα της δοκιμής έδειξαν ότι η αστοχία κατά τη

δοκιμή οφειλόταν σε χαμηλή πρόσφυση του στρώματος της πολυπυρρόλης στο ABS⁽⁷⁶⁾ (όπως έχουμε δείξει σε άλλα πειράματα, ο χαλκός ουσιαστικά ενσωματώνεται στη δομή της πολυπυρρόλης με αποτέλεσμα η πρόσφυση χαλκού-πολυπυρρόλης να είναι πολύ υψηλή). Για αυτό τον λόγο επιχειρήσαμε να αυξήσουμε την πρόσφυση της πολυπυρρόλης (PPy) στο υπόστρωμα (FR4) με (α) χημική προσβολή (etching) των δοκιμίων με H₂SO₄ και (β) προσθήκη KOH στο διάλυμα πολυμερισμού^(70, 71).

Το Σχήμα 83 δείχνει την αύξηση της δύναμης πρόσφυσης του χαλκού (peel strength) (lb/in) συναρτήσει του χρόνου χημικής προσβολής των δοκιμίων (min)^(70, 71).



Σχήμα 83 – Αντοχή στην αποφλοιώση χαλκού σε υπόστρωμα FR4 (lb/in) συναρτήσει του χρόνου χημικής προσβολής (min) [Δοκίμια Δ6, Δ4]



Σχήμα 84 – Δύναμη πρόσφυσης χαλκού σε υπόστρωμα FR4 (lb/in) συναρτήσει του χρόνου χημικής προσβολής (min) [Δοκίμια Δ1, E1, E2]

Η αύξηση της πρόσφυσης λόγω της επεξεργασίας με θειικό οξύ συμβαίνει εξαιτίας του ότι περισσότερη επεξεργασία προκαλεί μεγαλύτερες ατέλειες στις επιφάνειες, οι

οποίες ατέλειες εν συνεχεία δρουν ως σημεία αγκίστρωσης της απόθεσης της πολυπυρρόλης στο υπόστρωμα.

Δύναμη πρόσφυσης ίση με 0.90 lb/in επιτεύχθηκε μετά από χημική προσβολή με θειικό οξύ για 3 λεπτά (Σχήμα 113). Η αύξηση της χημικής προσβολής με θειικό οξύ παρατηρήθηκε ότι συνεπάγεται και μεγάλη αύξηση της πρόσφυσης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλή αντοχή του επόξει υλικού του FR4 στο οξύ, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας του ^(70, 71).

Προκατεργασία του δοκιμίου με νιτρικό άργυρο

Η προκατεργασία του υποστρώματος με νιτρικό άργυρο (AgNO_3) έδειξε να έχει θετική επίδραση στη μείωση του συνολικού χρόνου της επιχάλκωσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις ο χρόνος επιχάλκωσης μειώθηκε σχεδόν στο μισό του χρόνου που απαιτούνταν για την επιχάλκωση υπό τις ίδιες συνθήκες αλλά χωρίς την προκατεργασία ^(48, 70, 71).

Πίνακας 19 – Προσθήκη AgNO_3 και χρόνος επιχάλκωσης

Δοκίμιο	Γ6	Γ9
Προσθήκη AgNO_3 (με 2,25g οξειδωτικού)	0,2M / 10'	0,1M / 10'
Χρόνος επιχάλκωσης (min)	26	25

Ο άργυρος που αποτίθεται στην επιφάνεια δίνει τα κατάλληλα σημεία πυρήνωσης για τον αποτιθέμενο χαλκό με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του χρόνου επιχάλκωσης. Με την έννοια αυτή, η εν λόγω διαδικασία έχει πολλές ομοιότητες με τη διαδικασία προσθήκης παλλαδίου, η οποία περιγράφηκε στα προηγούμενα κεφάλαια. Ωστόσο και πάλι μια τέτοια προσθήκη θα δημιουργούσε προβλήματα περιβαλλοντικής διαχείρισης των αποβλήτων, τα οποία στόχος είναι να μειώσουμε κατά το δυνατόν.

Φαίνεται ωστόσο ότι η επίδραση αυτής της κατεργασίας έχει κάποιο όριο, καθώς ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης του AgNO_3 δεν επιφέρει ανάλογη μείωση του χρόνου επιχάλκωσης. Χαρακτηριστικά αναφέρονται τα παρακάτω ζεύγη πειραμάτων με και χωρίς επεξεργασία με AgNO_3 (Πίνακας 20, Πίνακας 21):

Πίνακας 20 – Επεξεργασία με AgNO_3 και χρόνος επιχάλκωσης (με προσθήκη KOH) [Οξειδωτικό 2,25 / Voltage: 0,3V]

Δοκίμιο	Γ5	Γ12
Προσθήκη KOH [0,1N] (ml)	5	5
Επεξεργασία σε AgNO_3 0,1M (min)	0	10
Χρόνος επιχάλκωσης (min)	24	13

Πίνακας 21 – Επεξεργασία με AgNO₃ και χρόνος επιχάλκωσης (χωρίς προσθήκη KOH) [Οξειδωτικό 2,25 / Voltage: 0,3V]

Δοκίμιο	Γ3	Γ6	Γ9
Επεξεργασία σε AgNO ₃ για 10 min	n/a	0,2M	0,1M
Χρόνος επιχάλκωσης (min)	49	26	25

Ανάλογες αναφορές υπάρχουν και στη βιβλιογραφία ⁽⁵⁹⁾. Η μείωση αυτή πιθανότατα οφείλεται στη δημιουργία πολλών νέων θέσεων πυρήνωσης των ατόμων του χαλκού προς το σχηματισμό του στρώματος της επιχάλκωσης. Όπως έχει προταθεί και από τη βιβλιογραφία ⁽¹³⁾ και από άλλες δημοσιεύσεις της ομάδας μας ⁽⁴⁸⁾, η διαδικασία της επιχάλκωσης προχωράει με το χαλκό να αποτίθεται στην επιφάνεια του υποστρώματος σχηματίζοντας πυρήνες, οι οποίοι στη συνέχεια αποτελούν τα σημεία όπου ευνοείται περισσότερο η συνέχιση της αποφόρτισης των ιόντων Cu²⁺.

II. Αλλαγή σύνθεσης λουτρού πολυμερισμού

Δοκιμάστηκαν:

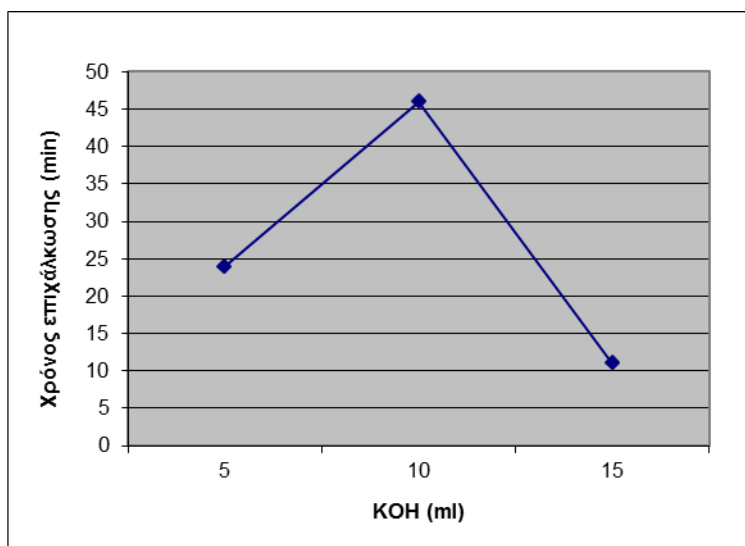
- προσθήκη KOH στο διάλυμα πολυμερισμού
- ιόν εμβολιασμού για διάφορες συγκεντρώσεις

Προκατεργασία υποστρώματος με προσθήκη KOH

Σύμφωνα με μελέτες και σύμφωνα με πειράματα που διεξήγαμε και εμείς, η πλήρως ανηγμένη πολυπυρρόλη (με επεξεργασία με υδραζίνη ⁽¹³⁾, οδηγεί σε καλύτερη αποφόρτιση χαλκού με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της διαδικασίας στο σύνολο της (Πίνακας 22).

Πίνακας 22 – KOH vs. Χρόνος επιχάλκωσης

Δοκίμιο	Γ3	Γ5	Γ10	Γ11
Προσθήκη KOH [0,1N] (ml) (με 2,25g οξειδωτικού)	0	5	10	15
Χρόνος επιχάλκωσης (min)	49	24	46	11



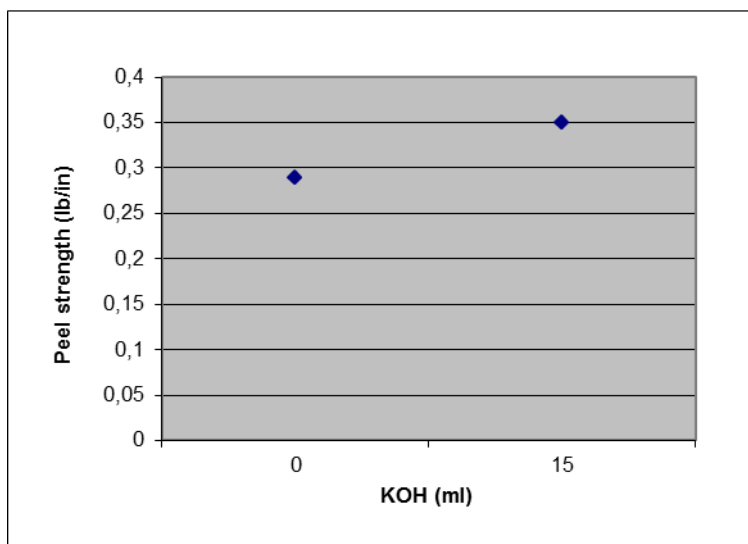
Σχήμα 85 – Χρόνος επιχάλκωσης vs. ml KOH στο διάλυμα πολυμερισμού

Η προσθήκη KOH βοηθάει στην παραγωγή ανηγμένης μορφής πολυπυρρόλης, η οποία εν συνεχεία μπορεί να οξειδωθεί ευκολότερα (και ταυτόχρονα να βοηθήσει πιο έντονα την αναγωγή των ιόντων του χαλκού προς ατομικό χαλκό).

Αυτό δείχνει ότι το στάδιο της αποφόρτισης των ιόντων του χαλκού (Cu^{2+}) προς ατομικό χαλκό (Cu) είναι ένα από τα καθοριστικά στάδια της χημικής επιχάλκωσης (όχι όμως το βραδύτερο καθώς όπως δείχνουν τα αποτελέσματα της ποτενσιοστατικής ανάλυσης της επιχάλκωσης, το βραδύτερο στάδιο πιθανότατα είναι η διάχυση των ιόντων του χαλκού προς την επιφάνεια του υποστρώματος).

Πίνακας 23 – Προσθήκη KOH και αντοχή στην αποφλοιώση

Δοκίμιο	<i>A4</i>	<i>E1</i>
Επεξεργασία με H_2SO_4 (min) (με 2,25g οξειδωτικού, 0,3V)	1,5	1,5
Προσθήκη KOH [0,1N] (ml)	0	15
Peel strength (lb/in)	0,29	0,35



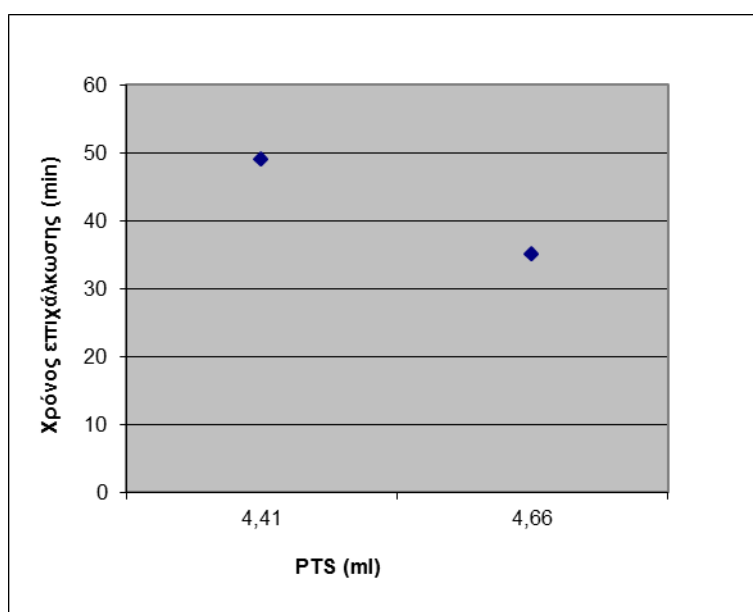
Σχήμα 86 – Αντοχή στην αποφλοίωση vs. ml KOH στο διάλυμα πολυμερισμού

Παραπάνω (Πίνακας 23) φαίνεται και ότι η προσθήκη KOH στο διάλυμα πολυμερισμού αυξάνει και αυτή την πρόσφυση της πολυπυρρόλης/χαλκού στο υπόστρωμα. Η βελτίωση της δυνατότητας της ανηγμένης (λόγω του KOH) πολυπυρρόλης να αναγάγει ιόντα χαλκού προς ατομικό χαλκό πιθανόν αυξάνει την ενσωμάτωση των ιόντων αυτών στη δομή της, με αποτέλεσμα την αυξημένη πρόσφυση (Σχήμα 86).

Συγκέντρωση ιόντος εμβολιασμού – Χρόνος επιχάλκωσης

Πίνακας 24 – PTS vs. Χρόνος επιχάλκωσης

Συγκέντρωση PTS (g)	Γ3	Γ2
(με 2,25g οξειδωτικού)	4,41	4,66
Χρόνος επιχάλκωσης (min)	49	35



Σχήμα 116 - PTS vs. Χρόνος επιχάλκωσης

Η επίδραση της αλλαγής της συγκέντρωσης του ιόντος εμβολιασμού δεν διερευνήθηκε εκτενώς στην παρούσα έρευνα και δεν μπορούν να εξαχθούν σχετικά συμπεράσματα. Ωστόσο φάνηκε (Πίνακας 24, Σχήμα 106) ότι η επιλεγμένη συγκέντρωση είναι πιθανόν να οδηγεί σε βέλτιστη αγωγιμότητα – πιθανόν επειδή η μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης του ιόντος στη δομή της πολυπυρρόλης να δημιουργεί τόσο μεγάλες διαταραχές οι οποίες να δρουν σαν επιπλέον φραγμοί στη μετακίνηση φορτίων σε αυτήν.

5.3 Αριστοποίηση σταδίου απόθεσης χαλκού

Πολλά προβλήματα στη βιομηχανική εφαρμογή της επιχάλκωσης μονωτών προκαλούνται από αστοχίες εξαιτίας προσμίξεων (H, F, O) και ακαθαρσιών στον αποτιθέμενο χαλκό^(57, 77). Η μέθοδος μας δεν έχει στάδια τα οποία προσθέτουν προσμίξεις στον αποτιθέμενο χαλκό. Αυτό το συμπέρασμα αποδεικνύεται και από την υψηλή αγωγιμότητα του χαλκού, όπως διαπιστώθηκε από πειράματα που διεξήχθησαν.

Πιο συγκεκριμένα, μετρήσαμε την ηλεκτρική **αγωγιμότητα** του στρώματος του χαλκού και τη βρήκαμε ίση με 1.83 $\mu\Omega$ cm [μέτρηση από Trace laboratories]. Αυτή η αγωγιμότητα είναι καλύτερη από την αγωγιμότητα άλλων εμπορικών δοκιμίων (όπως τα φύλλα copper-clad FR4 που αναλύσαμε), δείχνοντας ότι η διαδικασία που αναπτύξαμε οδηγεί σε επιχάλκωμένα δοκίμια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη βιομηχανία π.χ. των Τυπωμένων Κυκλωμάτων.

Η ηλεκτραπόθεση (electrodeposition) πρέπει να ελέγχεται από την κινητική (kinetic control) για να εξασφαλιστεί καλή ποιότητα χαλκού. (αυτό γίνεται με την προσθήκη ΚΟΗ ή με την ανάδευση; - βλ. Πως αλλάζει το διάγραμμα του δυναμικού σε αυτή την περίπτωση) . Η βιβλιογραφία περιέχει πολλές έρευνες σχετικά με το πως μπορούμε να διασφαλίσουμε το παραπάνω και να αποφύγουμε π.χ. τον έλεγχο της αντίδρασης από τη διάχυση⁽⁵⁷⁾.

6. Αριστοποίηση διαδικασίας επιχάλκωσης οπών τυπωμένων κυκλωμάτων

6.1 Παράμετροι έρευνας στα Τυπωμένα Κυκλώματα

Όπως προαναφέρθηκε στη μικροηλεκτρονική τα τυπωμένα κυκλώματα χρησιμοποιούνται για τη στήριξη και την ηλεκτρική διασύνδεση ηλεκτρονικών εξαρτημάτων μέσω αγώγιμων ιχνών από χαλκό. Υπάρχουν πολλά είδη τυπωμένων κυκλωμάτων (Printed Circuit Boards – PCB), με το πιο διαδεδομένο να αποτελείται από υπόστρωμα εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με ίνες υάλου (FR4), στο οποίο έχει αποθεθεί χαλκός με τη διαδικασία της θερμομηχανικής επιμετάλλωσης (cladding). Τα περισσότερα τυπωμένα κυκλώματα έχουν μέχρι και 20 επίπεδα κυκλώματος (Multi-layer PCBs), τα οποία επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω επιχάλκωμένων οπών ⁽²⁹⁾.

Η κατασκευή τυπωμένων κυκλωμάτων με δύο ή περισσότερα στρώματα είναι εφικτή μόνο μετά την επιχάλκωση των οπών, που αυτά τα κυκλώματα διαθέτουν για την επικοινωνία των στρωμάτων μεταξύ τους. Ωστόσο οι έως τώρα χρησιμοποιούμενες μέθοδοι έχουν ορισμένα μειονεκτήματα, τα οποία έχουν εκτεθεί περιληπτικά παραπάνω ⁽⁷⁸⁾.

Στα προηγούμενα κεφάλαια (βλ. Θεωρητικό Μέρος) περιγράφηκε ο συμβατικός τρόπος για την επιχάλκωση αυτών των οπών (through-hole plating - PTH), ο οποίος χρησιμοποιεί παλλάδιο (Pd) για να καταστεί η επιφάνεια του υποστρώματος αγώγιμη, είναι πολύπλοκος, δαπανηρός και περιλαμβάνει τη χρήση πολλών βλαβερών για το περιβάλλον χημικών. Εκτός από το παλλάδιο η χημική απόθεση χαλκού απαιτεί έναν αναγωγικό παράγοντα. Η φορμαλδεΐδη, η πλέον χρησιμοποιούμενη αναγωγική ένωση, είναι βλαβερή για το περιβάλλον. Επιπλέον τα λουτρά χημικής επιχάλκωσης είναι ασταθή και απαιτούν συνεχή επιτήρηση. Ο έλεγχος της διαδικασίας γίνεται ακόμα πιο δύσκολος όταν στα διαλύματα της προστίθενται και παράγοντες όπως κυανιούχες ενώσεις (cyanide) και σχηματίζοντες χηλικές ενώσεις ουσίες (chelating agents), οι οποίες είναι δύσκολο να αφαιρεθούν από το ρεύμα των αποβλήτων ⁽⁷⁸⁾.

Εκτός των παραπάνω περιβαλλοντικών προβλημάτων, η χημική επιχάλκωση είναι μία περίπλοκη διαδικασία 8-10 βημάτων κατά τη διάρκεια της οποίας χρησιμοποιούνται πολλά ακριβές ενώσεις, όπως το PdCl₂. Εκτός όμως αυτής της διαδικασίας υπάρχουν τεχνολογίες, οι οποίες χρησιμοποιούν γραφίτη ή αγώγιμα πολυμερή για να επιτύχουν την επιχάλκωση των οπών των τυπωμένων κυκλωμάτων ^(7, 46). Και αυτές ωστόσο οι μέθοδοι αντιμετωπίζουν ορισμένα προβλήματα (όπως η χρήση κολλοειδών διαλυμάτων, η μη καλή απόθεση χαλκού στα τοιχώματα κλπ – βλ. παραπάνω). Προς αντικατάσταση της παραπάνω μεθόδου έχουν προταθεί πολλές άλλες, οι οποίες περιγράφησαν στα προηγούμενα κεφάλαια. Η δική μας μέθοδος είναι απλούστερη από τις παραπάνω και το ίδιο αποτελεσματική, αποτελώντας την πρώτη αμιγώς ελληνική προσπάθεια επιχάλκωσης οπών πολυστρωματικών τυπωμένων κυκλωμάτων με τη χρήση αγώγιμων πολυμερών της πυρρόλης.

Στην παρούσα έρευνα μελετήθηκαν πολυστρωματικά PCB βασισμένα σε FR4, με στόχο την εύρεση μιας μεθόδου που θα είναι πιο απλή και φιλικότερη στο περιβάλλον από αυτές που ήδη περιγράφηκαν.

6.1.1 Προδιαγραφές Τυπωμένων Κυκλωμάτων

Ο Πίνακας 25 περιέχει τυπικές προδιαγραφές τυπωμένων κυκλωμάτων. Βάση αυτών των προδιαγραφών έγινε η παρούσα έρευνα, με στόχο την κάλυψη τους με τον απλούστερο δυνατό τρόπο (ελαχιστοποίηση των απαραίτητων βημάτων).

Πίνακας 25 – Τυπικές προδιαγραφές τυπωμένων κυκλωμάτων

Προδιαγραφή	Τιμή
Πάχος υποστρώματος FR-4	0.6 – 3.2 mm ⁽⁷⁹⁾ , 0.8 mm ⁽⁸⁰⁾ , 0.059-0.062'' ⁽⁵⁷⁾
Ελάχιστο διάκενο μεταξύ γραμμών του κυκλώματος (track to track)	0.10 mm ⁽⁸⁰⁾ , 0.10 mm ⁽⁸¹⁾ , 0.006'' ⁽⁵⁷⁾
Ελάχιστο διάκενο μεταξύ γραμμών του κυκλώματος και της άκρης του υποστρώματος (track to pad)	0.10 mm ⁽⁸⁰⁾
Διάμετρος οπών	0.30 mm (0.0118'') (single sided) ⁽⁸⁰⁾ / 0.15 mm (0.0059'') (PHT/,multilayer) ⁽⁸⁰⁾ , 0.23 mm (0.008'') ⁽⁸¹⁾ , 0.010'' ⁽⁵⁷⁾
Όριο λόγου διαμέτρου οπών / πάχος υποστρώματος πριν την εμφάνιση προβλήματος στην επιμετάλλωση	7:1 (0.0135'' διάμετρος οπής σε υπόστρωμα πάχους 0.093'') ⁽³⁴⁾ , blind microvias: 0.5:1 (διάμετρος οπών 0.006'') ⁽³⁴⁾
Αντίσταση οπών	<700 mohms ⁽³⁴⁾
Πάχος στρώματος χαλκού	{0.5, 1 ή 2} oz ⁽⁷⁹⁾ , {1, 2, 3, 4} oz ⁽⁸²⁾ , {0.5, 1, 2} oz ⁽⁸⁰⁾ , 0.001'' (0.025 mm) – 0.0028'' (0.0457 mm) ⁽⁸¹⁾ , {1, 1.5, 2.5} oz ⁽⁵⁷⁾
Πάχος επιμετάλλωσης στα τοιχώματα των οπών	Βλ. IPC-6016 standards: >10 microns (0.4 mil) Cu / 1 mm ⁽⁸³⁾
Απορρόφηση υγρασίας (moisture absorption)	< 0.02% ⁽⁸⁴⁾
Flexural strength (PSI και N/mm ²)	X > 276, Y > 241 ⁽⁸⁴⁾
Αντοχή στην αποφλοιώση (Peel strength) επιφάνειας χαλκού (lbs/inch ή N/mm ²)	12 lbs/inch (= 2.1 N/mm ²) ⁽⁸⁴⁾ , 1158 N/m ⁽¹³⁾
Αντοχή στην αποφλοιώση οπών PCB	Αντοχή σε stress tests κατά IPC
Συντελεστής θερμικής διαστολής	Z-ppm (25-250°C): 70 ⁽⁸⁴⁾ % (25-250°C): 1.7 ⁽⁸⁴⁾ X-Y ppm (50-150°C): 9-12 ⁽⁸⁴⁾
Διηλεκτρική σταθερά (Dielectric constant)	3.20 ± 0.05 στα 10 GHz ⁽⁸⁴⁾
Συντελεστής διάδοσης (Dissipation factor)	0.003 στα 10 GHz ⁽⁸⁴⁾
Επικάλυμμα επιφάνειας (φινίρισμα)	Sn-Pb, Au (απουσία ρεύματος, ηλεκτρολυτικά) ⁽⁸⁰⁾ , Organic ⁽⁸⁰⁾
Επιπεδότητα	Βλ. IPC-A-600 standards ⁽⁸⁵⁾
Συνθήκες λειτουργίας	Θερμοκρασία: -15°C – 75°C ⁽⁸⁶⁾ Υγρασία: 0 – 95% ⁽⁸⁶⁾ Shock: 30g peak for 11 ms ⁽⁸⁶⁾ Vibration (sine): 10g (peak) 5 Hz to 2 kHz ⁽⁸⁶⁾ Vibration (random): 0.1 g ² /Hz at 15 Hz to 2 kHz ⁽⁸⁶⁾

Οι προδιαγραφές, οι οποίες μας ενδιαφέρουν, είναι κυρίως η ποιότητα του αποτιθέμενου χαλκού (χωρίς ελαττώματα), η ηλεκτρική αντίσταση και η πρόσφυση (η οποία μετράται με την αντοχή στην αποφλοιώση - peel strength) του στο υπόστρωμα. Η έρευνα αφορά μόνο το στάδιο της through-hole επιχάλκωσης του υποστρώματος FR4 ή της επιχάλκωσης συγκεκριμένων σημείων που δε γίνεται να επιχάλκωθούν με τη διαδικασία του copper cladding – και όχι τα υπόλοιπα στάδια κατασκευής τυπωμένων κυκλωμάτων.

6.1.2 Πιθανά προβλήματα επιχάλκωσης οπών – Παραδείγματα

Για την επιχάλκωση των οπών και την ποιότητα του αποτιθέμενου στα τοιχώματα τους στρώματος χαλκού, υπάρχουν συγκεκριμένες προδιαγραφές. Παρακάτω καταγράφονται οι βασικότερες από αυτές⁽⁸⁷⁾.

Κενά (Voids)

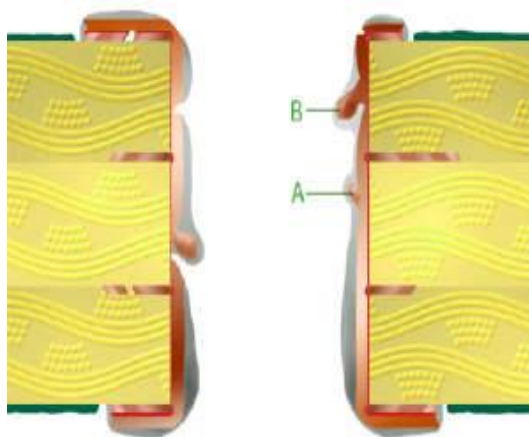
Οι προδιαγραφές που υπάρχουν για τα κενά έχουν ως εξής (Σχήμα 87):



Σχήμα 87 – Κενά επιχάλκωσης οπών σε PCB

Δεν επιτρέπονται παραπάνω από 3 κενά ανά οπή σε παραπάνω από το 2% των οπών του συνολικού τυπωμένου κυκλώματος. Η συνολική επιφάνεια των κενών δεν πρέπει να ξεπερνάει το 5% της επιφάνειας του τοιχώματος της οπής. Δεν επιτρέπονται κενά στο σημείο της σύνδεσης της οπής με την επιφάνεια. Η διαρραγή της οπής δεν πρέπει να είναι συνεχής για περισσότερες από 90°. (προδιαγραφή PERFAG 3C)

Προεξοχές (Nodules)

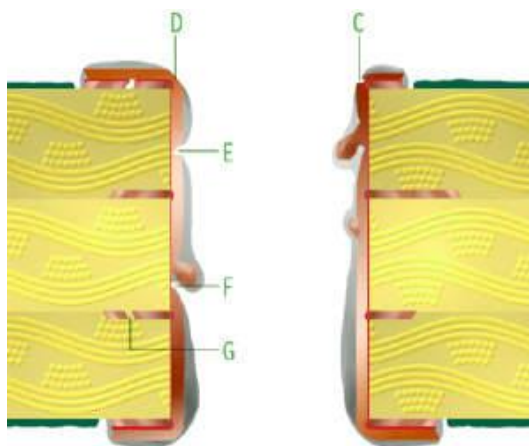


Σχήμα 88 – Προεξοχές αποτιθέμενου χαλκού σε τοιχώματα οπών PCB

Είναι αποδεκτές με την προϋπόθεση ότι:

- Το τοίχωμα της οπής παρουσιάζει μια κατά τα άλλα ομοιογενή και συμπαγή δομή. (A)
- Δεν υπάρχουν σημάδια ρωγμών κοντά στις προεξοχές. (B)
- Ικανοποιείται η απαίτηση για ελάχιστο πάχος του αποτιθέμενου χαλκού. (Σχήμα 88)

Ρωγμές (Cracks)



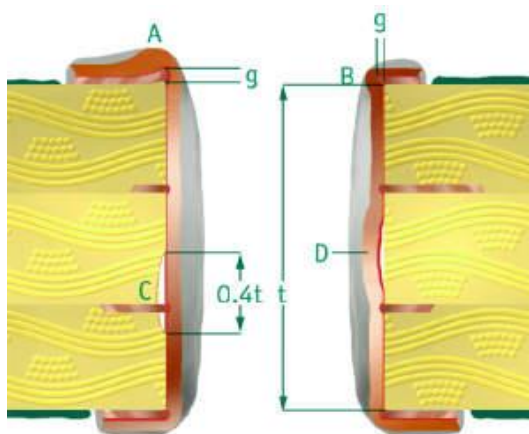
Σχήμα 89 – Ρωγμές απόθεσης χαλκού σε επιφάνεια ή οπή τυπωμένου κυκλώματος

Η ύπαρξη ρωγμών δεν είναι αποδεκτή πριν ή μετά τη διενέργεια θερμικών δοκιμών, εκτός από την περίπτωση των ρωγμών κοντά στο χείλος της οπής οι οποίες όμως δε διαπερνούν όλο χείλος της επιχαλκωμένης οπής (D)(C). (προδιαγραφή IPC-A-600 E)

Άλλες τυπικές ρωγμές είναι οι εξής:

- (E),(F) Ρωγμές στο τοίχωμα που δεν επιτρέπονται πριν ή μετά το θερμικό σοκ.
- (G) Ρωγμή στο εσωτερικό στρώμα του χαλκού που δεν επιτρέπονται πριν ή μετά το θερμικό σοκ.
- (H) Foil-crack επιτρέπεται μετά από θερμικό σοκ μόνο (προδιαγραφή IPC-A-600 E) (Σχήμα 89)

Εξογκώματα (Burr)



Σχήμα 90 – Εξογκώματα απόθεσης χαλκού σε επιφάνεια ή οπή τυπωμένου κυκλώματος

Ο χαλκός στα όρια της οπής δεν πρέπει να έχει εξογκώματα πάχους μεγαλύτερου του 50% του πάχους του χαλκού της επιφάνειας του PCB, πάχος το οποίο σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερων των 25 μικρών. (Σχήμα 90) (προδιαγραφή PERFAG 3C)

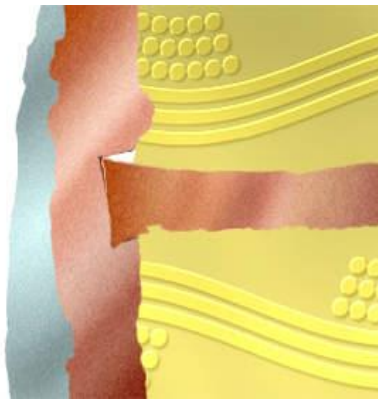
Διαχωρισμός επιχάλκωσης (Plating separation)

Διαχωρισμός της απόθεσης του χαλκού και του τοιχώματος της οπής είναι αποδεκτός εφόσον εκτείνεται σε λιγότερο από το 40% του πάχους του PCB (t). (προδιαγραφή PERFAG 3C) (Σχήμα 90)

Ο διαχωρισμός αυτός μπορεί να λάβει χώρα αν

- Η ρητίνη υποχωρήσει γύρω από το τοίχωμα της οπής (C).
- Ο αποτιθέμενος χαλκός απομακρυνθεί από το τοίχωμα της οπής (D).

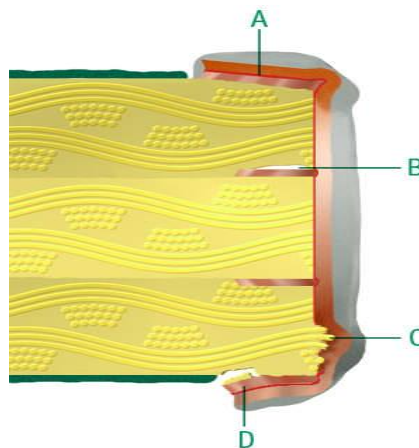
Διαχωρισμός ενδιάμεσων στρωμάτων (Inter plane separation)



Σχήμα 91 – Διαχωρισμός ενδιάμεσων στρωμάτων σε πολυστρωματικό PCB

Δεν επιτρέπεται. (IPC-A-600 E) (Σχήμα 91)

Συστροφή της επιφάνειας (Pad rotation) (A)



Σχήμα 92 – Περιπτώσεις (A) Συστροφής της επιφάνειας (B) Εσωτερικού διαχωρισμού χαλκού και FR4 (C) Εισχώρησης της ίνας υάλου στο χαλκό των τοιχωμάτων της οπής (D) Υπερύψωσης αποτιθέμενου χαλκού

Επιτρέπεται. (Σχήμα 92)

Ροζ δακτύλιος [Εσωτερικός διαχωρισμός] (Pink ring)

Επιτρέπεται. (προδιαγραφή IPC-RB-276) (Σχήμα 92B)

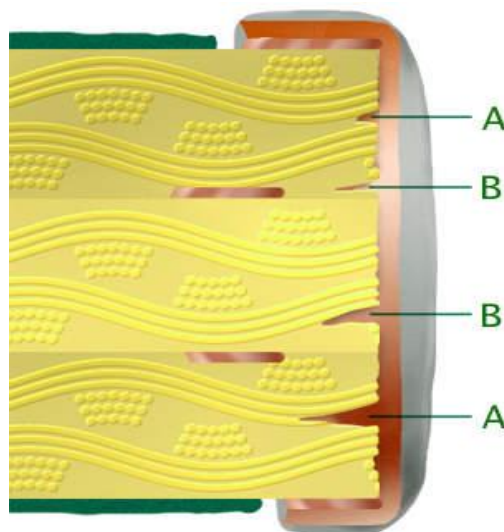
Εισχώρηση ίνας υάλου (Glassfibre protrusion)

Επιτρέπεται αν δε μειώνει τη διάμετρο της οπής ή το πάχος του αποτιθέμενου χαλκού κάτω από τις ελάχιστες απαιτήσεις IPC-RB-276. (Σχήμα 92C)

Υπερύψωση χαλκού (Lifted land)

Επιτρέπεται μόνο αν προκύψει μετά από θερμική καταπόνηση ή επεξεργασία του τυπωμένου κυκλώματος. (προδιαγραφή IPC-RB-276) (Σχήμα 92D)

Εισχώρηση χαλκού σε ενδιάμεσα στρώματα (Wicking)

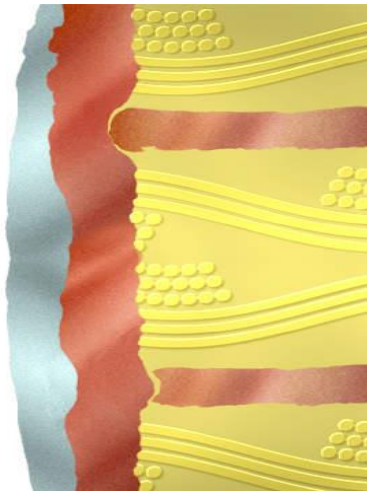


Σχήμα 93 – Περιπτώσεις εισχώρησης χαλκού σε ενδιάμεσα στρώματα του τυπωμένου κυκλώματος

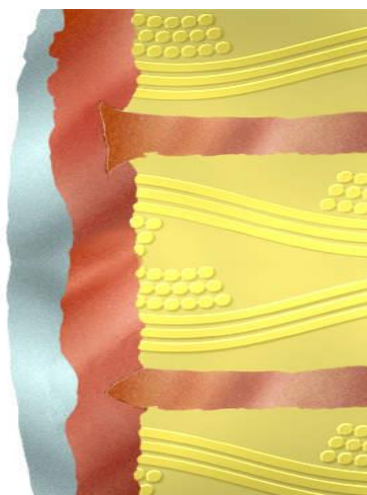
Επιτρέπεται αν δεν ξεπερνάει τα 100 μικρά (A) (προδιαγραφή IPC-A-600 E class 2) και δε μειώνει την ελάχιστη απόσταση διαχωρισμού των ενδιάμεσων στρωμάτων (B). (προδιαγραφή IPC-A-600 E class 2) (Σχήμα 93)

Διάβρωση του επόξει-υλικού (Epoxy smear)

Ατέλειες μεταξύ του χαλκού στα τοιχώματα της οπής και του χαλκού των εσωτερικών στρωμάτων (Σχήμα 94, Σχήμα 95) δεν επιτρέπονται. (προδιαγραφή Perfag 3C)



Σχήμα 94 – Ατέλειες διεπαφής μεταξύ χαλκού τοιχωμάτων οπής και εσωτερικών στρωμάτων του PCB



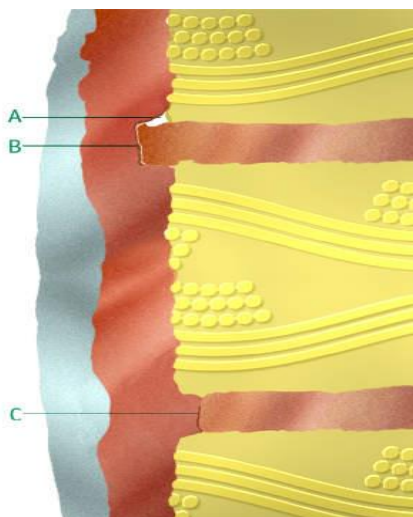
Σχήμα 95 – Ατέλεια τύπου «Κεφάλι καρφιού» και «Κεφαλή βέλους»

Κεφάλι καρφιού (Nail heading)

Επιτρέπεται αν δεν υπάρχει διαχωρισμός. (προδιαγραφή IPC-A-600 E) (Σχήμα 95)

Κεφαλή βέλους (Arrow heading)

Επιτρέπεται αν δεν υπάρχει διαχωρισμός. (Σχήμα 95)



Σχήμα 96 – Περιπτώσεις (Α) Σκίασης (Β) Θετικής διάβρωσης (Γ) Αρνητικής διάβρωσης κατά τη διάρκεια επιχάλκωσης οπών PCB

Σκίαση (Shadowing)

Επιτρέπεται. (Σχήμα 96Α)

Θετική διάβρωση εσωτερικού στρώματος (Positive etchback)

Διάβρωση του διηλεκτρικού υλικού: το μέγιστο 80 μm . (προδιαγραφή IPC-A-600 E) (Σχήμα 96B)

Αρνητική διάβρωση εσωτερικού στρώματος (Negative etchback)

Επιτρέπεται μέχρι 25 μm . (προδιαγραφή IPC-A-600 E) (Σχήμα 96Γ)

Καμένη επίστρωση (Burned plating)

Δεν επιτρέπεται να υπάρχουν έντονα καμένες επιφάνειες.

Διάφοροι οργανισμοί έχουν εκδώσει τις δικές τους προδιαγραφές για τα τυπωμένα κυκλώματα, όπως για παράδειγμα η στρατιωτική προδιαγραφή MIL-PRF-55110G⁽⁸⁸⁾ ή η MIL-PRF-31032 η οποία την αντικατέστησε. Η μη ύπαρξη ατελειών είναι εξαιρετικά σημαντική στα τυπωμένα κυκλώματα, καθώς ακόμα και μία ατέλεια μπορεί να καταστήσει τελείως άχρηστο και μη λειτουργικό όλο το κύκλωμα. Όπως διαπιστώθηκε από τα πειράματα που έγιναν, τα δοκίμια που παρασκευάσαμε δεν παρουσίασαν τα παραπάνω προβλήματα.

6.2 Πειράματα σε πολυστρωματικά PCB

6.2.1 Σειρά πειραμάτων Z

Η σειρά αυτών των πειραμάτων έγινε για τη διερεύνηση της επίδρασης διαφόρων παραγόντων που σχετίζονται με τη διαδικασία και τη διάταξη επιχάλκωσης (ανάδευση κατά την επιχάλκωση, καθαρισμός οπών πριν την επιχάλκωση, διάταξη ψεκασμού).

Στα πειράματα αυτά μελετήθηκαν επίσης συγκριτικά η μέθοδος ψεκασμού και η μέθοδος εμβάπτισης (Πίνακας 26).

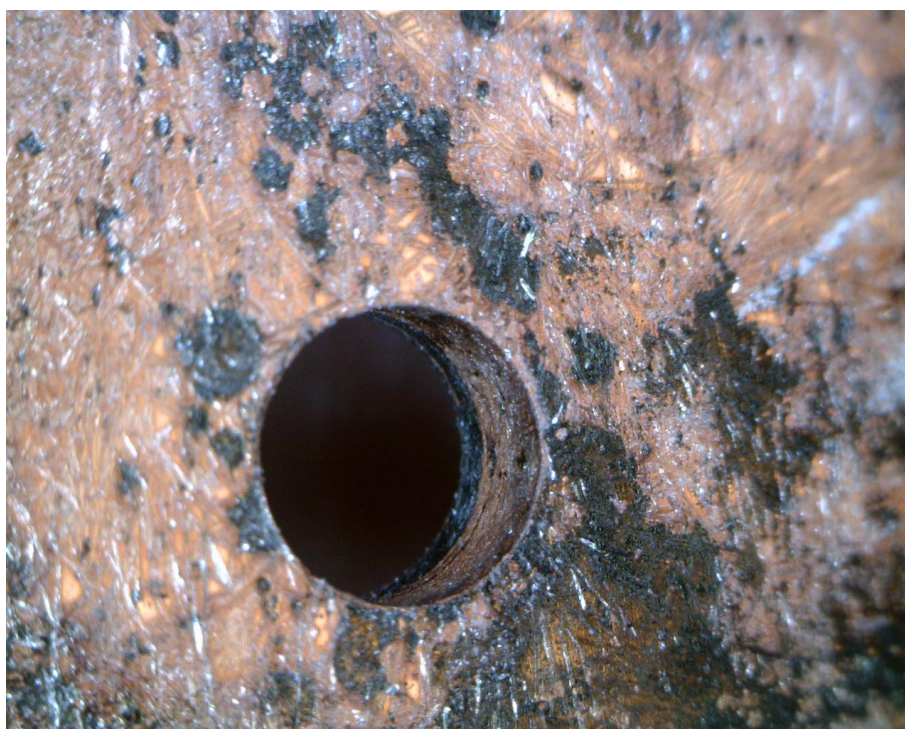
Πίνακας 26 – Διαδικασία παρασκευής δοκιμών - Σειρά πειραμάτων Z

A/A	Συνταγή			Στάδια παραγωγής								Αποτέλεσμα
	Οξειδωτικό	PTS	KOH (ml)	Εμβάπτιση στο διάλυμα του...	Ψεκασμός με το διάλυμα του...	Διάταξη ψεκασμού	Χρόνος ψεκασμού (sec)	Έκπλυση	Στάδιο πολυμερισμού (sec)	Ξήρανση στους 100°C	Επιχάλκωση στα 0.3V (min)	
Z1	2,25	4,41	0	PTS για 5 min	Οξειδωτικού	Το δοκίμιο σε κάθετη ελεύθερη αιώρηση σε απόσταση 10 cm.	10	Ναι	20	5		Επιτυχής επιχάλκωση
Z2	2,25	4,41	0	PTS για 5 min	Οξειδωτικού	Το δοκίμιο σε κάθετη ελεύθερη αιώρηση σε απόσταση 10 cm.	25	Ναι	20	5		Αποτυχία επιχάλκωσης. Ο μεγάλος χρόνος ψεκασμού μάλλον απομάκρυνε το διάλυμα πριν προλάβει να γίνει ο πολυμερισμός
Z3	2,25	4,41	0	PTS για 5 min	Οξειδωτικού	Το δοκίμιο σε κάθετη ελεύθερη αιώρηση σε απόσταση 10 cm.	10	Όχι. Μόνο φύσημα.	20	5		Επιτυχής επιχάλκωση
Z4	2,25	4,41	0	PTS για 5 min	Οξειδωτικού	Το δοκίμιο σε κάθετη ελεύθερη αιώρηση σε απόσταση 10 cm.	10	Όχι. Μόνο φύσημα.	20	5		Μερική επιτυχία: Μία οπή επιχάλκωθηκε

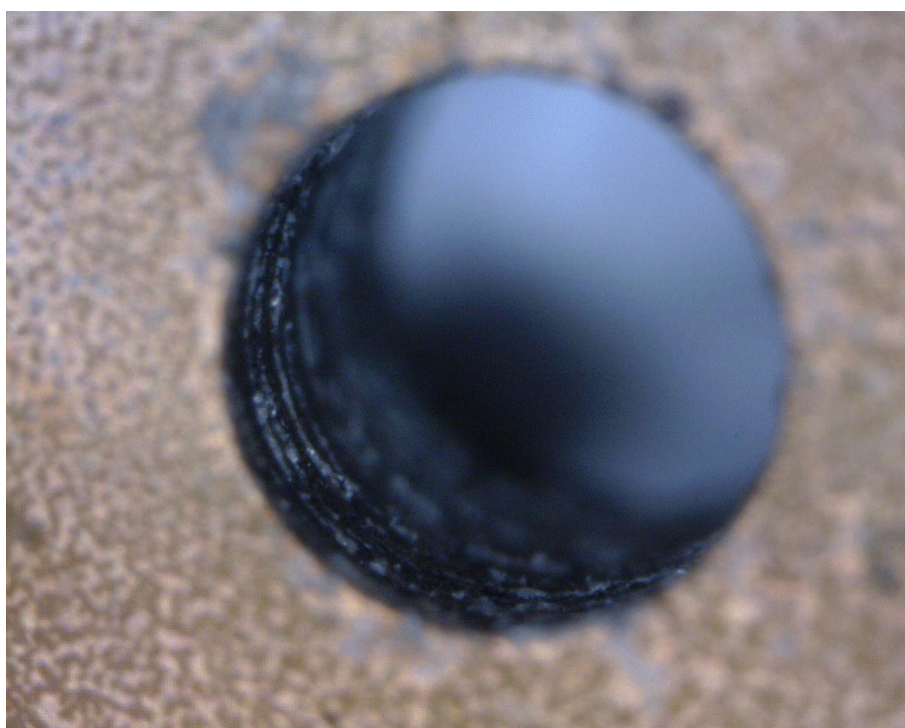
Αγώγιμα πολυμερή της πυρρόλης – Εφαρμογές στην τροποποίηση επιφανειών

A/A	Συνταγή			Στάδια παραγωγής								Αποτέλεσμα
	Οξειδωτικό	PTS	KOH (ml)	Εμβάπτιση στο διάλυμα του...	Ψεκασμός με το διάλυμα του...	Διάταξη ψεκασμού	Χρόνος ψεκασμού (sec)	Έκπλυση	Στάδιο πολυμερισμού (sec)	Ξήρανση στους 100°C	Επιχάλκωση στα 0.3V (min)	
Z5	2,25	4,41	0	PTS για 5 min	Οξειδωτικού	Το δοκίμιο σε κάθετη ελεύθερη αιώρηση σε απόσταση 10 cm.	10	Ναι	20	5		Αποτυχία (Το δοκίμιο είχε πολύ μικρές οπές που μπλοκάρανε)
Z6	2,25	4,41	0	PTS για 5 min	Οξειδωτικού	Το δοκίμιο σε κάθετη ελεύθερη αιώρηση σε απόσταση 30 cm. Νέος αερογράφος.	10	Όχι. Μόνο φύσημα.	10	5		Επιτυχής επιχάλκωση
Z7	2,25	4,41	0	Ψεκασμός ταυτόχρονα με δύο αερογράφους αντικριστά	Ψεκασμός σε διαφορετικές αποστάσεις, με δύο αερογράφους αντικριστά		10	Όχι. Μόνο φύσημα.	20	5		Αποτυχία επιχάλκωσης, μάλλον εξαιτίας του ότι δεν υπήρχε σταθερή απόσταση των δύο αερογράφων
Z8	2,25	4,41	0	Οξειδωτικού για 5 min	Προσθήκη του διαλύματος του PTS	5 min με καλή ανάδευση	Όχι. Μόνο φύσημα.	5	30	5		

Φωτογραφίες από ορισμένα από τα παραπάνω δοκίμια παρουσιάζονται παρακάτω.



Σχήμα 97 – Φωτογραφία οπής δοκιμίου Z1 κατά τη διαδικασία της επιχάλκωσης. Η οπή είναι μερικώς επιχάλκωμένη



Σχήμα 98 – Φωτογραφία οπής δοκιμίου Z2 με απόθεση πολυπυρρόλης και πριν την έναρξη της διαδικασία επιχάλκωσης



Σχήμα 99 – Φωτογραφία δοκιμίου Z3 κατά τη διάρκεια της επιχάλκωσης. Τα τοιχώματα της οπής έχουν επιχάλκωθεί μερικώς με το υπόλοιπο τμήμα να είναι επικαλυμμένο με πολυπυρρόλη



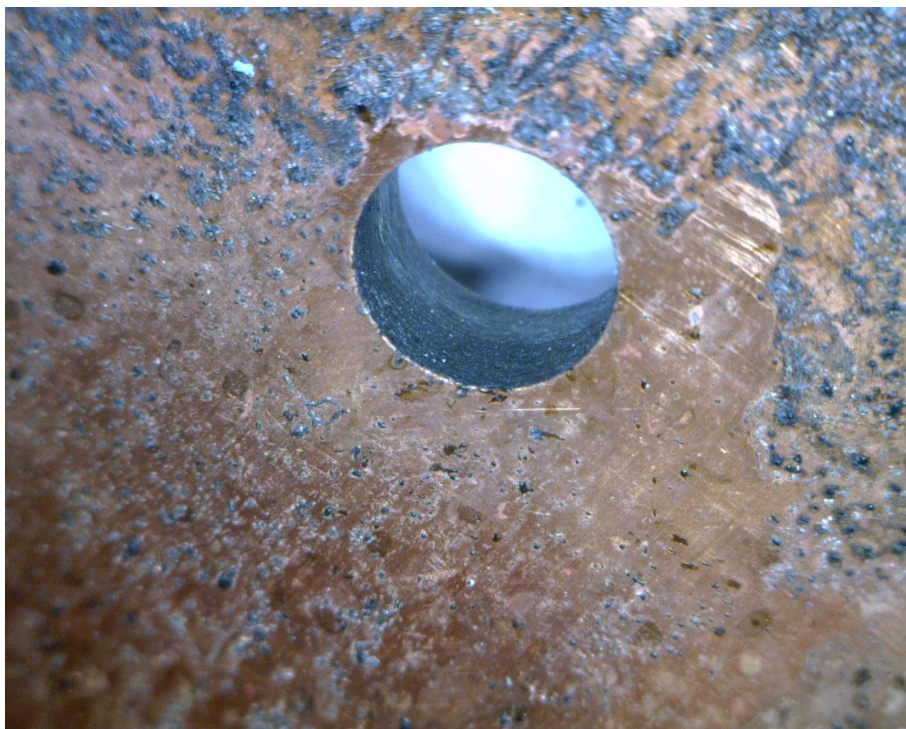
Σχήμα 100 – Φωτογραφία επιχάλκωμνης οπής δοκιμίου Z4. Εμφανείς αποθέσεις πολυπυρρόλης στην επιφάνεια του τυπωμένου κυκλώματος οι οποίες θα πρέπει να αφαιρεθούν με επιπλέον επεξεργασία



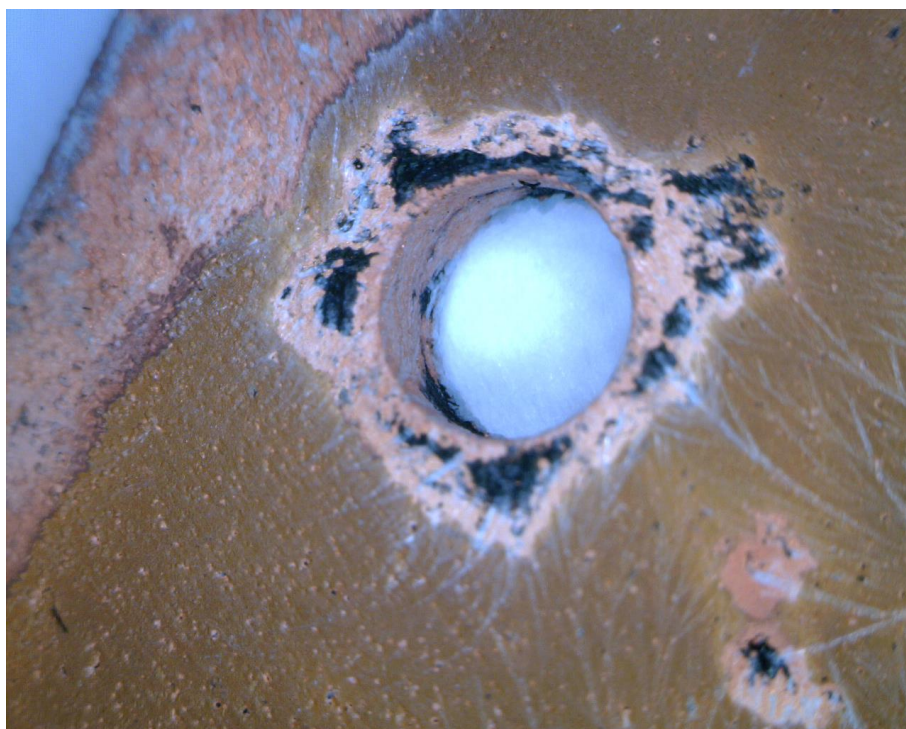
Σχήμα 101 – Φωτογραφία φραγμένης οπής δοκιμίου Z5 εξαιτίας μη αφαίρεσης αποθέσεων πολυπυρρόλης πριν την επιχάλκωση

Από τα πειράματα βρέθηκε ότι ο ελλιπής καθαρισμός των οπών μετά την απόθεση της πολυπυρρόλης, οδηγεί σε φράξιμο των οπών (Σχήμα 101).

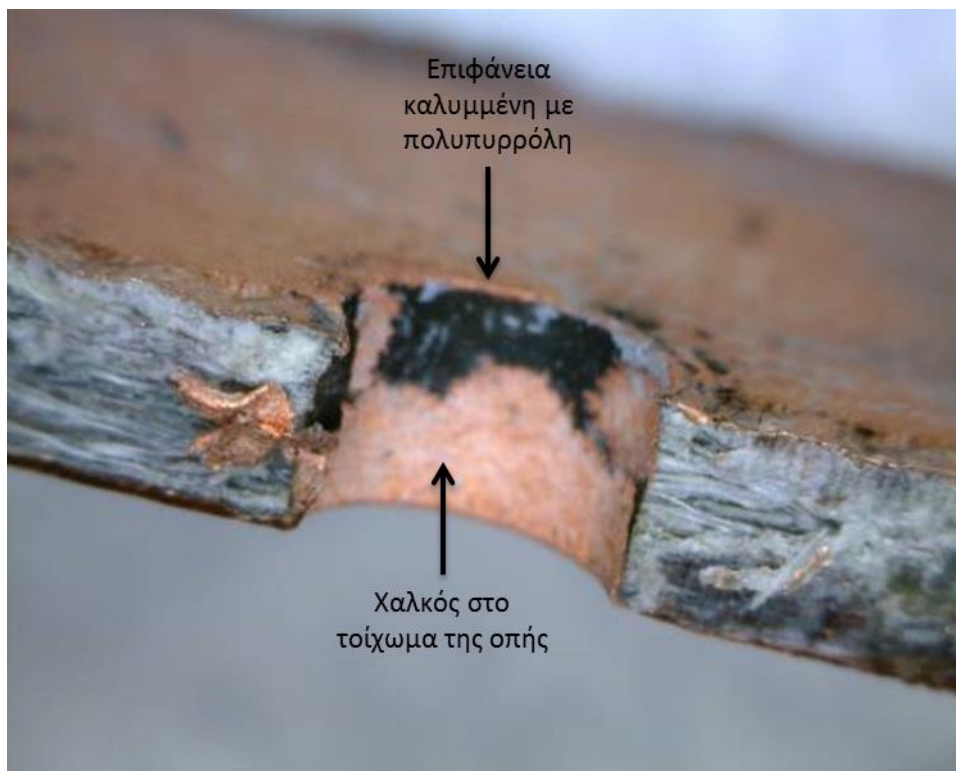
Για αυτό το λόγο η βέλτιστη διαδικασία περιλαμβάνει τον καθαρισμό των οπών μετά την απόθεση της πολυπυρρόλης, με ρεύμα αέρα. Με αυτή τη μέθοδο οδηγούμαστε σε πολύ καλά αποτελέσματα επιχάλκωσης οπών (Σχήμα 103).



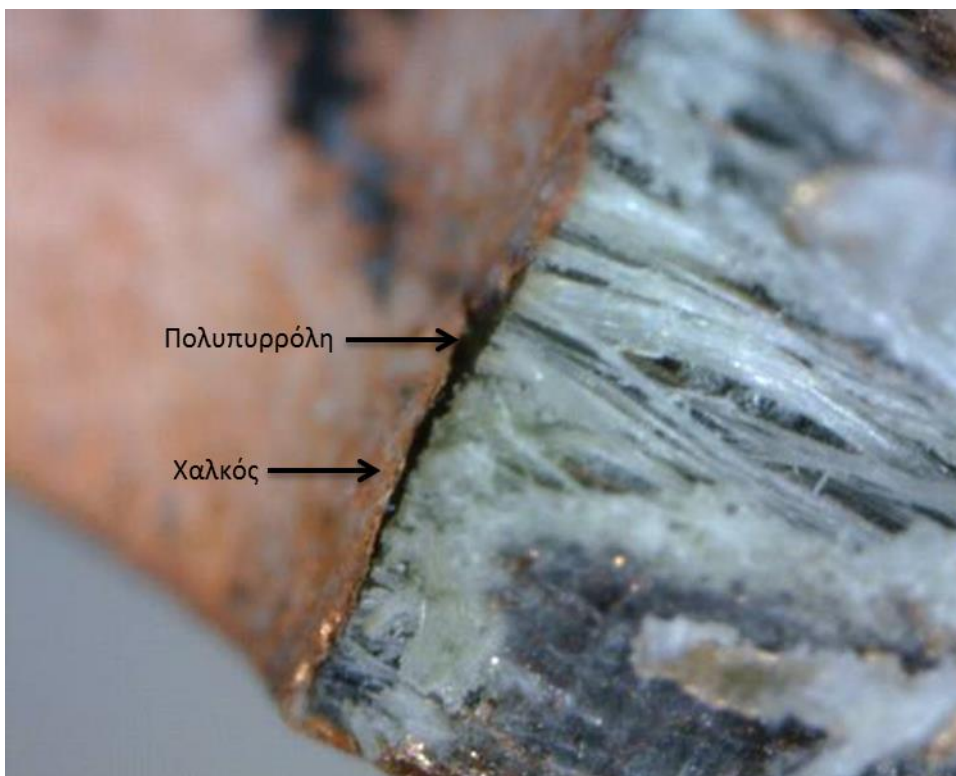
Σχήμα 102 – Φωτογραφία οπής δοκιμίου Z6 πριν την έναρξη της επεξεργασίας του



Σχήμα 103 – Φωτογραφία επιχαλκωμένης οπής του δοκιμίου Z6 κατά τη διάρκεια της επιχάλκωσης. Διακρίνονται περιοχές στην επιφάνεια του τυπωμένου κυκλώματος όπου υπάρχουν αποθέσεις πολυπυρρόλης. Σε μετέπειτα στάδιο επεξεργασίας αυτές οι αποθέσεις πρέπει να αφαιρεθούν



Σχήμα 104 – Φωτογραφία δοκιμίου Z6 κατά τη διάρκεια της επιχάλκωσης. Διακρίνεται η διατομή μιας ατελώς επιχάλκωμνης οπής



Σχήμα 105 – Φωτογραφία διατομής επιχάλκωμνης οπής του δοκιμίου Z6. Διακρίνονται οι διαστρωματώσεις της πολυπυρρόλης και του χαλκού. Εμφανείς οι ίνες υάλου του FR4 που χρησιμοποιήθηκε.

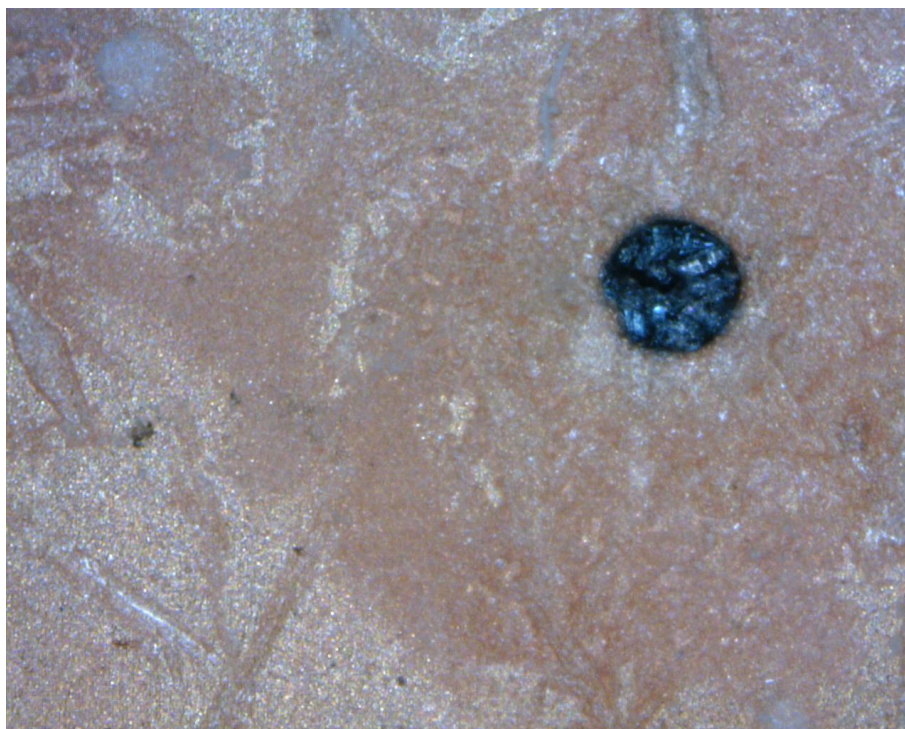
Από τα παραπάνω πειράματα επιβεβαιώνεται πως το μέτωπο της επιχάλκωσης προχωράει από το χείλος της οπής (από την πλευρά που ξεκίνησε η επιχάλκωση) προς το εσωτερικό της (Σχήμα 104).



Σχήμα 106 – Φωτογραφία οπής μικρής διαμέτρου του δοκιμίου Z7 μετά την απόθεση πολυπυρρόλης στα τοιχώματα της



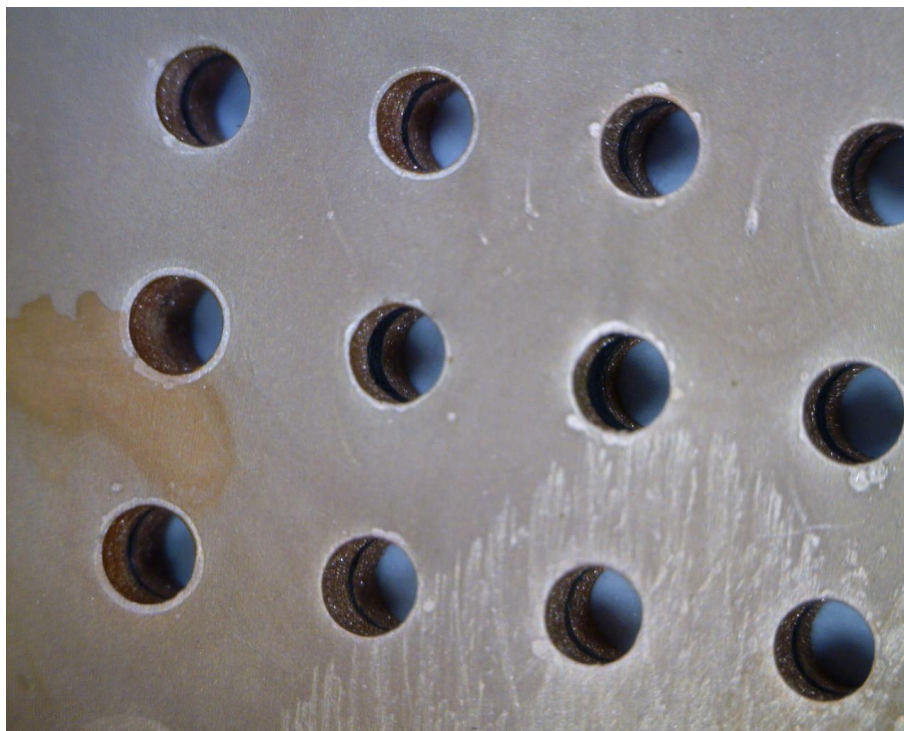
Σχήμα 107 – Φωτογραφία οπής μεγάλης διαμέτρου του δοκιμίου Z7 μετά την απόθεση πολυπυρρόλης



Σχήμα 108 – Φωτογραφία δοκιμίου Z7. Η μη αφαίρεση του διαλύματος της πολυπυρρόλης από τις οπές πριν την έναρξη της επιχάλκωσης οδηγεί σε απόφραξη τους, ειδικά αν πρόκειται για οπές μικρής διαμέτρου



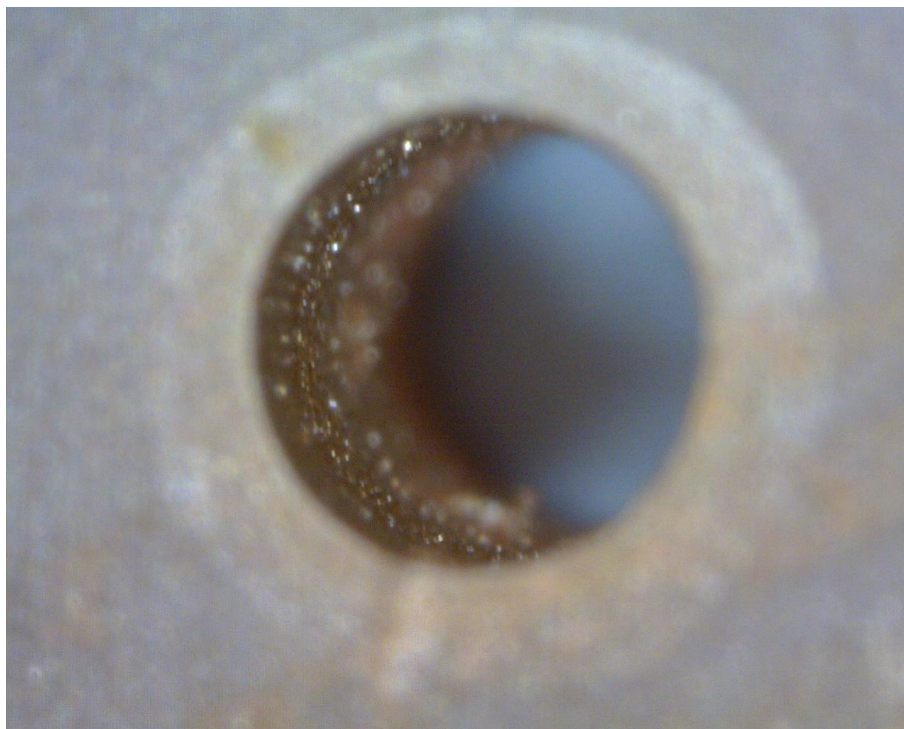
Σχήμα 109 – Φωτογραφία δοκιμίου Z8 μετά την απόθεση πολυπυρρόλης και πριν την επιχάλκωση



Σχήμα 110 – Φωτογραφία δοκιμίου Z8 κατά τη διάρκεια της επιχάλκωσης. Η επιχάλκωση των τοιχωμάτων των οπών έχει ξεκινήσει από το χείλος των οπών προς το κέντρο χωρίς να έχει ολοκληρωθεί



Σχήμα 111 – Φωτογραφία δοκιμίου Z8 μετά την επιχάλκωση. Διακρίνεται η πλήρης κάλυψη των τοιχωμάτων των οπών με χαλκό.



Σχήμα 112 – Φωτογραφία λεπτομέρειας επιχάλκωμνης οπής στο δοκίμιο Z8

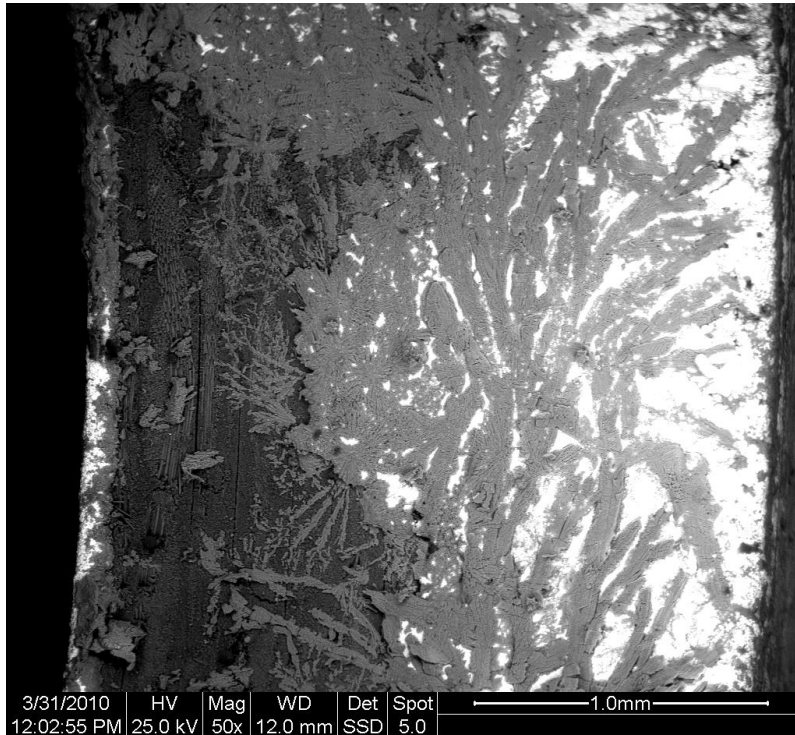
Ανάλυση SEM

Για τη διερεύνηση του μηχανισμού απόθεσης του χαλκού και προώθησης της επιχάλκωσης σε όλη την επιφάνεια, έγινε μελέτη με SEM. Παρακάτω ακολουθεί η ανάλυση SEM που έγινε στο δοκίμιο Z6 και από την οποία προέκυψαν συμπεράσματα σχετικά με το μηχανισμό της επιχάλκωσης.

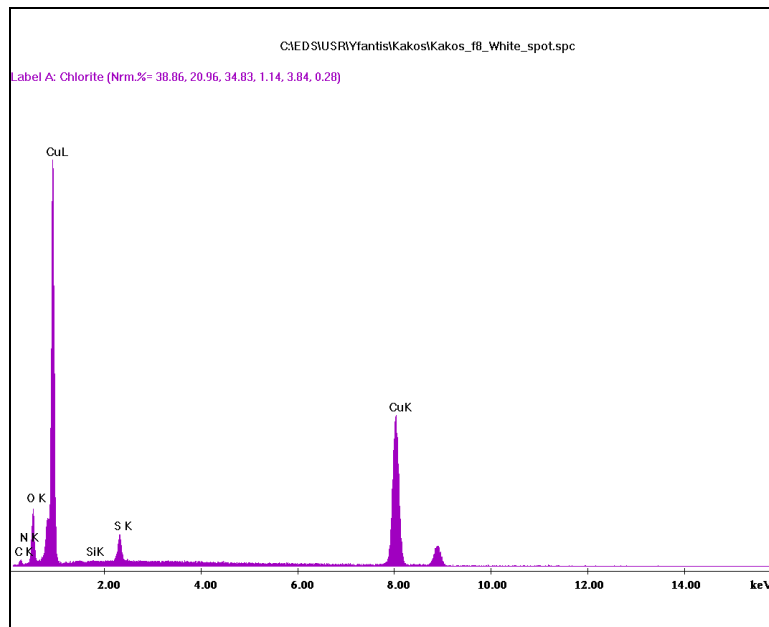
Οι παραπάνω εικόνες (Σχήματα 113 – 126) δείχνουν ότι η επιχάλκωση προχωράει μέσω οδών υψηλής αγωγιμότητας που σχηματίζονται στην επιφάνεια του δοκιμίου. Η ανάλυση ξεκίνησε από μια συγκεκριμένη περιοχή της οπής (περιοχή f7) και στη συνέχεια επεκτάθηκε σε υπο-περιοχές της εν λόγω περιοχής οι οποίες εξετάστηκαν με μεγαλύτερη μεγέθυνση.

Οι παρατηρήσεις που έγιναν συγκρίθηκαν στη συνέχεια με αυτές από την ανάλυση δοκιμίων σε αναδεδυμένο διάλυμα κατά την επιχάλκωση.

Περιοχή f7 (Μέσα στην κοιλότητα της οπής)



Σχήμα 113 – Φωτογραφία SEM τοιχώματος οπής τυπωμένου κυκλώματος κατά τη διάρκεια της επιχάλκωσης. Διακρίνεται η δένδριτική διάδοση του μετώπου του χαλκού (περιοχή f7) [μεγέθυνση x50]

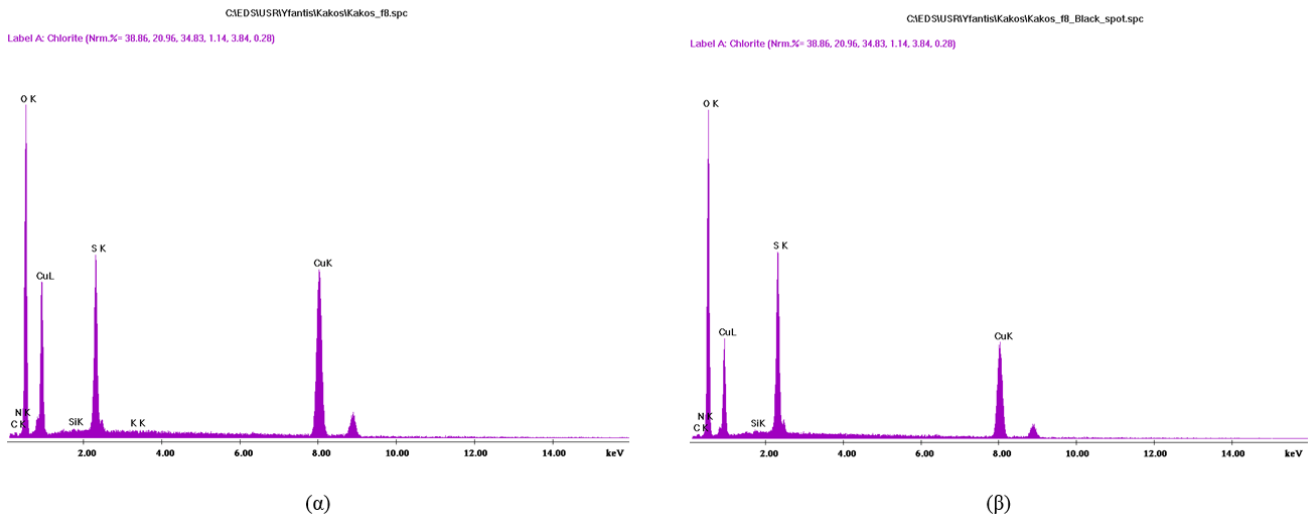


Σχήμα 114 – Στοιχειακή ανάλυση EDS επιφάνειας οπής κατά τη διάρκεια της επιχάλκωσης (περιοχή f7)

Περιοχή f8 (λεπτομέρεια της περιοχής f7)



Σχήμα 115 – Φωτογραφία SEM επιχλωμένου τοιχώματος οπής τυπωμένου κυκλώματος. Διακρίνονται μικρο-ατέλειες στην απόθεση (περιοχή f8) [μεγέθυνση x400]



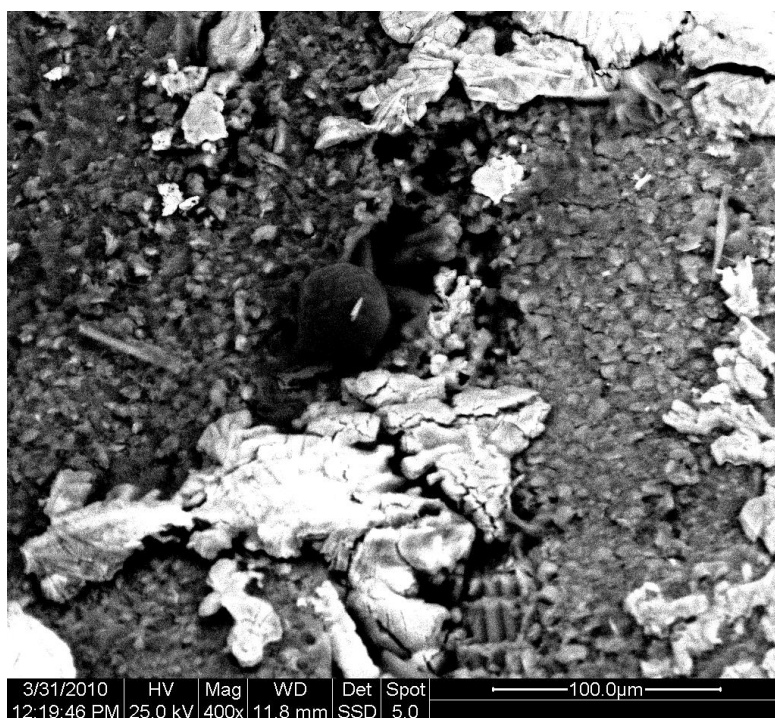
Σχήμα 116 – Στοιχειακή ανάλυση EDS τοιχώματος τυπωμένου κυκλώματος (α) Συνολική ανάλυση της περιοχής (β) Ανάλυση ρωγμής στην απόθεση (σκοτεινή περιοχή) (περιοχή f8)

Περιοχή f9 (Μέσα στην κοιλότητα της οπής)



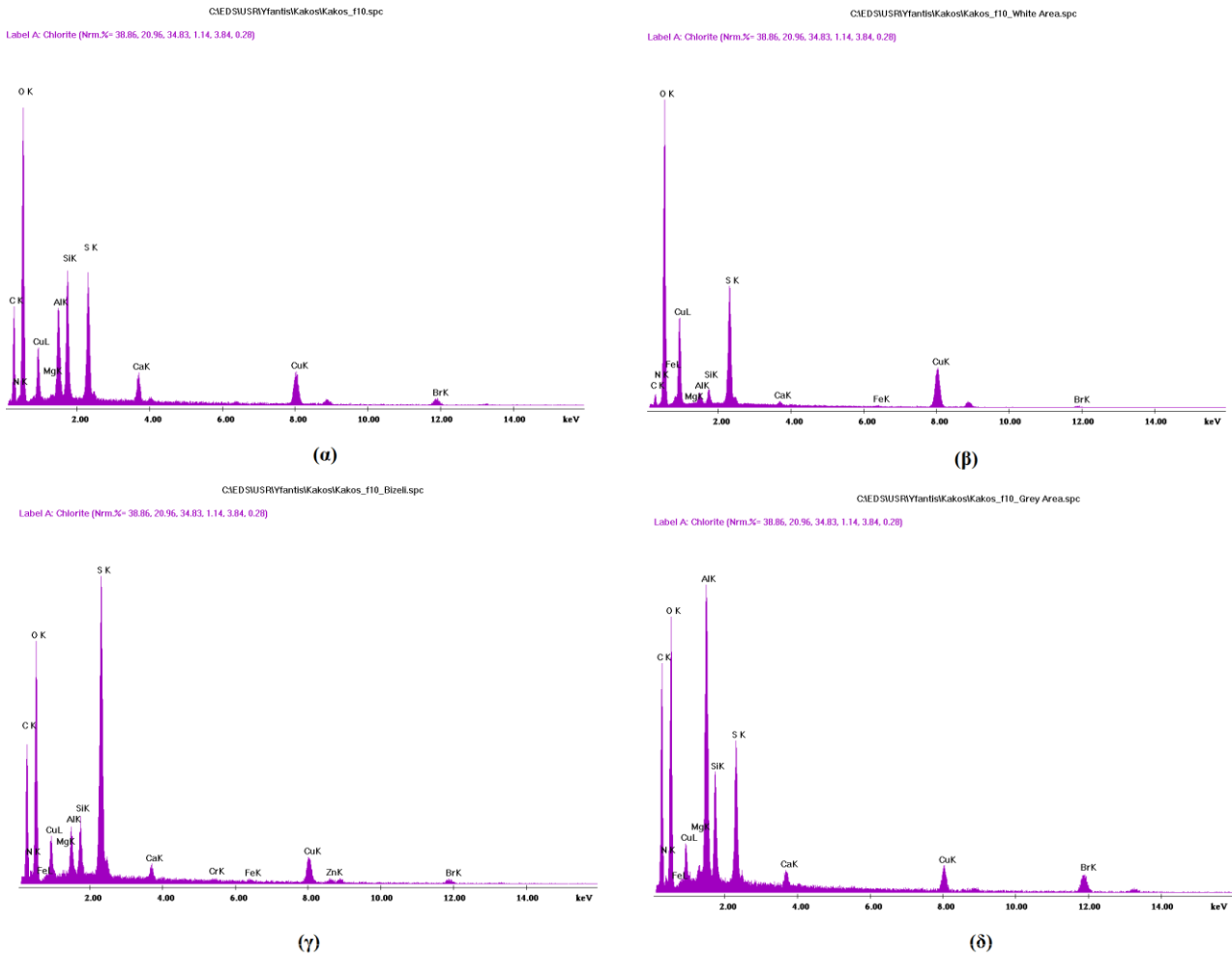
Σχήμα 117 – Φωτογραφία SEM τοιχώματος οπής τυπωμένου κυκλώματος κατά τη διάρκεια επιχάλκωσης (περιοχή f9) [μεγέθυνση x200]

Περιοχή f10 (λεπτομέρεια της περιοχής f9)



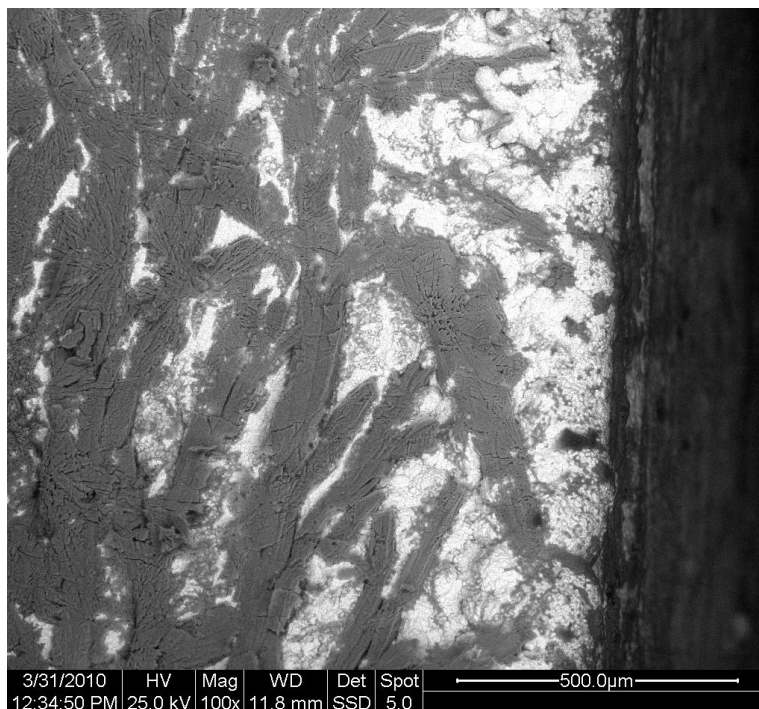
Σχήμα 118 – Φωτογραφία SEM τοιχώματος οπής κατά τη διάρκεια της επιχάλκωσης. Διακρίνονται περιοχές με αποθέσεις χαλκού και σημεία συσσωματώσεων πολυπυρρόλης (περιοχή f10) [μεγέθυνση x400]

Αγώγιμα πολυμερή της πυρρόλης – Εφαρμογές στην τροποποίηση επιφανειών



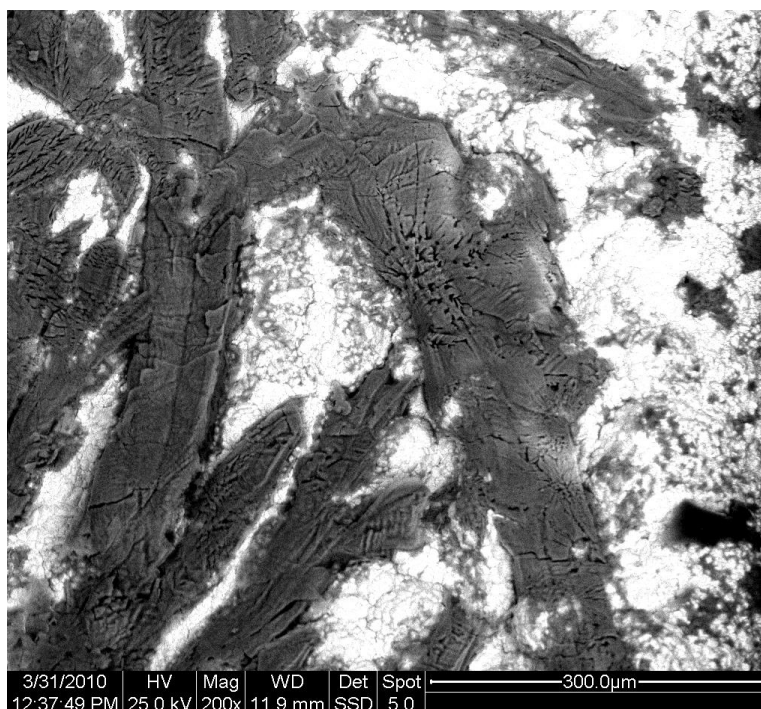
Σχήμα 119 – Στοιχειακή ανάλυση EDS περιοχής τοιχώματος οπής κατά τη διάρκεια επιχάλωσης, με περιοχές που έχουν ήδη καλυφθεί με χαλκό (α) Συνολική ανάλυση περιοχής (β) Ανάλυση περιοχής όπου υπάρχει απόθεση χαλκού (λευκή περιοχή) (γ) Ανάλυση σφαιρικής συσσωμάτωσης πολυπυρρόλης (δ) Ανάλυση περιοχής καλυμμένης με πολυπυρρόλη (γκρι σημεία στην περιοχή f10)

Περιοχή f11 (Μέσα στην κοιλότητα της οπής)

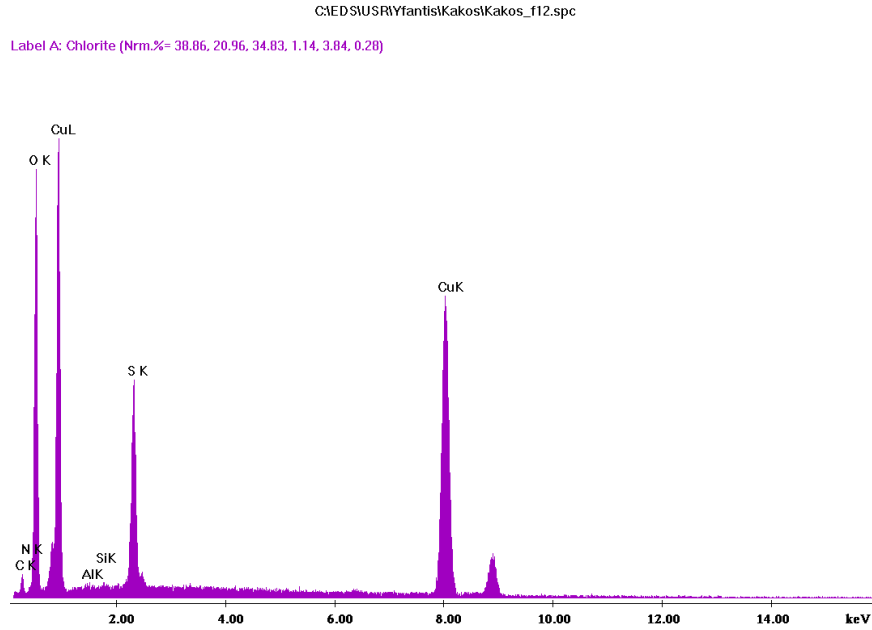


Σχήμα 120 – Φωτογραφία SEM σε περιοχή κοντά στο τοίχωμα επιχάλκωμένης οπής (περιοχή f11) [μεγέθυνση x100]

Περιοχή f12 (λεπτομέρεια της f11)

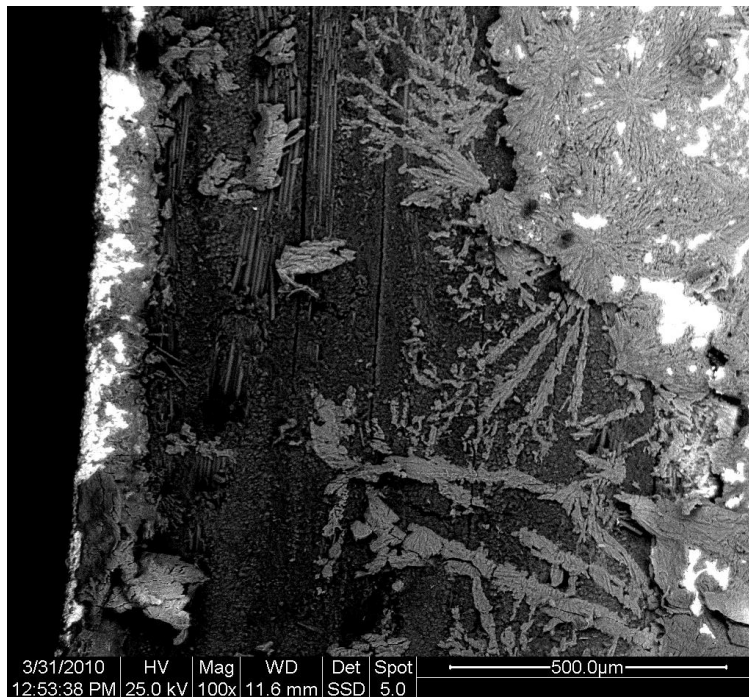


Σχήμα 121 – Φωτογραφία SEM επιχάλκωμένου τοιχώματος οπής τυπωμένου κυκλώματος (περιοχή f12) [μεγέθυνση x200]



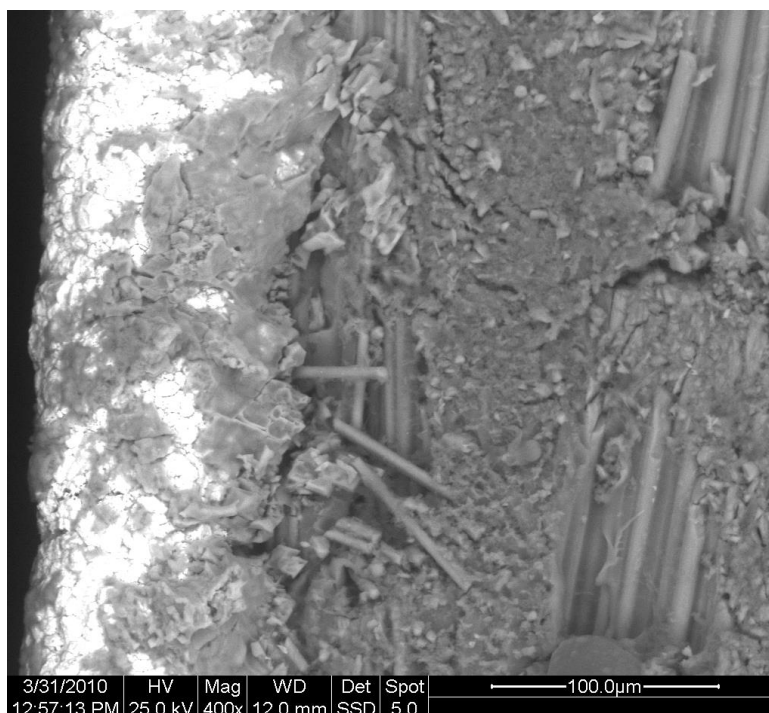
Σχήμα 122 – Στοιχειακή ανάλυση EDS επιχαλωμένου τοιχώματος οπής τυπωμένου κυκλώματος (περιοχή f12)

Περιοχή f13 (Μέσα στην κοιλότητα της οπής)



Σχήμα 123 – Φωτογραφία SEM τοιχώματος οπής κατά τη διάρκεια επιχάλκωσης. Διακρίνεται η δένδριτική ανάπτυξη του μετώπου του χαλκού. (περιοχή f13) [μεγέθυνση x100]

Περιοχή f14 (λεπτομέρεια της f13)

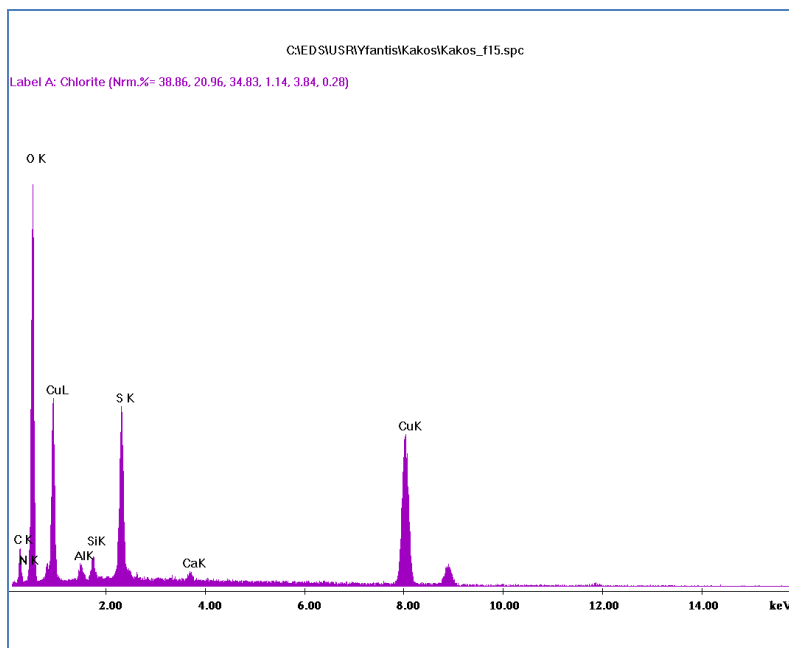


Σχήμα 124 – Φωτογραφία SEM επιχλωμένης οπής τυπωμένου κυκλώματος (περιοχή f14) [μεγέθυνση x400]

Περιοχή f15 (λεπτομέρεια της f14)



Σχήμα 125 – Φωτογραφία SEM περιοχής επιχλωμένης οπής (f15). Διακρίνονται οι ίνες γυαλιού του FR4. [μεγέθυνση x800]



Σχήμα 126 – Στοιχειακή ανάλυση EDS της επιχάλκωμένης περιοχής οπής τυπωμένου κυκλώματος (περιοχή f15)

6.2.2 Σειρά πειραμάτων Η

Στον Πίνακα 27 συνοψίζεται η σειρά πειραμάτων Η.

Πίνακας 27 – Πειράματα Η: Διαδικασία παραγωγής δοκιμίων. Διαστάσεις δοκιμίων πολυστρωματικού FR4 (cm): 3,5*2,25/ Διαστάσεις φύλλων FR4: 15 mm x 7 mm

A/A	Είδος Δοκιμίου	Οξειδωτικό (gr)	PTS (gr)	Μηχανική Λείανση	Προετοιμασία δοκιμίων	Εμβάπτιση στο διάλυμα του...	Στάδιο Πολυμερισμού (min)	Έκπλυση	Ξήρανση στο φούρνο	Συνθήκες επιχάλκωσης	Ένταση ρεύματος σε χρόνο t=1 και 30 min από την έναρξη (A)
H1-1	Πολυστρωματικό FR-4	2,25	4,41	Όχι	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγάλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 10 λεπτα στους 100°C	Οξειδωτικού για 6 min	5 min με χειροκίνητη ανάδευση	Όχι. Μόνο φύσημα.	Στους 100°C για 10 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 55 min χωρίς ανάδευση	0,26 και 0,31
H1-2	Πολυστρωματικό FR-4	2,25	4,41	Όχι	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγάλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 10 λεπτα στους 100°C	Οξειδωτικού για 6 min	5 min με χειροκίνητη ανάδευση	Όχι. Μόνο φύσημα.	Στους 100°C για 10 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 55 min χωρίς ανάδευση	0,31 και 0,33
H1-3	Πολυστρωματικό FR-4	2,25	4,41	Όχι	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγάλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 10 λεπτα στους 100°C	Οξειδωτικού για 6 min	5 min με χειροκίνητη ανάδευση	Όχι. Μόνο φύσημα.	Στους 100°C για 10 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 55 min χωρίς ανάδευση	0,31 και 0,33
H1-4	Πολυστρωματικό FR-4	1,125	2,205	Όχι	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγάλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 10 λεπτα στους 100°C	Οξειδωτικού για 3 min	4 min με χειροκίνητη ανάδευση	Όχι. Μόνο φύσημα.	Στους 100°C για 10 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 30 min με ήπια αυτόματη ανάδευση	0,26 και 0,30
H1-5	Πολυστρωματικό FR-4	1,125	2,205	Όχι	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγάλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 10 λεπτα στους 100°C	Οξειδωτικού για 3 min	4 min με χειροκίνητη ανάδευση	Όχι. Μόνο φύσημα.	Στους 100°C για 10 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 50 min με ήπια αυτόματη ανάδευση	0,32 και 0,33

Αγωγή πολυμερή της πυρρόλης – Εφαρμογές στην τροποποίηση επιφανειών

A/A	Είδος Δοκιμίου	Οξειδωτικό (gr)	PTS (gr)	Μηχανική Λείανση	Προετοιμασία δοκιμίων	Εμβάπτιση στο διάλυμα του...	Στάδιο Πολυμερισμού (min)	Έκπλυση	Ξήρανση στο φούρνο	Συνθήκες επιχάλκωσης	Ένταση ρεύματος σε χρόνο t=1 και 30 min από την έναρξη (A)
H1-6	Πολυστρωματικό FR-4	1,125	2,205	Όχι	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγαλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 10 λεπτα στους 100°C	Οξειδωτικού για 3 min	4 min με χειροκίνητη ανάδευση	Όχι. Μόνο φύσημα.	Στους 100°C για 10 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 50 min με ήπια αυτόματη ανάδευση	0,32 και 0,33
H2-1	Φύλλο FR-4 πάχους ~3 mm	1,125	2,205	Γυαλόχαρτο (καρβίδιο του πυριτίου) No 320	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγαλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 10 λεπτα στους 100°C	Οξειδωτικού για 4 min	4 min με χειροκίνητη ανάδευση	Όχι	Στους 90°C για 10 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 55 min με ήπια αυτόματη ανάδευση	0,08 και 0,33
H2-2	Φύλλο FR-4 πάχους ~3 mm	1,125	2,205	Γυαλόχαρτο (καρβίδιο του πυριτίου) No 120	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγαλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 10 λεπτα στους 100°C	Οξειδωτικού για 4 min	4 min με χειροκίνητη ανάδευση	Όχι	Στους 90°C για 10 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 45 min με ήπια αυτόματη ανάδευση	0,07 και 0,37
H2-3	Φύλλο FR-4 πάχους ~3 mm	1,125	2,205	Όχι	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγαλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 10 λεπτα στους 100°C	Οξειδωτικού για 4 min	4 min με χειροκίνητη ανάδευση	Όχι	Στους 90°C για 10 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 20 (δεν επιχάλκωνοταν) min με ήπια αυτόματη ανάδευση	0,07 και 0,13*(στα 20 min)
H2-4	Φύλλο FR-4 πάχους ~1 mm	1,125	2,205	Γυαλόχαρτο (καρβίδιο του πυριτίου) No 120	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγαλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 10 λεπτα στους 100°C	Οξειδωτικού για 4 min	4 min με χειροκίνητη ανάδευση	Όχι	Στους 90°C για 10 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 45 min με ήπια αυτόματη ανάδευση	0,06 και 0,41
H3-1	Φύλλο FR-4 πάχους ~3 mm	1,125	2,205	Γυαλόχαρτο (καρβίδιο του πυριτίου) No 120	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγαλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 10 λεπτα στους 80°C	Οξειδωτικού για 4 min	4 min με χειροκίνητη ανάδευση	Όχι	Στους 80°C για 10 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 70 min με ήπια αυτόματη ανάδευση	0,08 και 0,42
H3-2	Φύλλο FR-4 πάχους ~3 mm	1,125	2,205	Γυαλόχαρτο (καρβίδιο του πυριτίου) No 320	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγαλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 10 λεπτα στους 80°C	Οξειδωτικού για 4 min	4 min με χειροκίνητη ανάδευση	Όχι	Στους 80°C για 10 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 70 min με ήπια αυτόματη ανάδευση	0,08 και 0,42

Αγωγή πολυμερή της πυρρόλης – Εφαρμογές στην τροποποίηση επιφανειών

A/A	Είδος Δοκιμίου	Οξειδωτικό (gr)	PTS (gr)	Μηχανική Λείανση	Προετοιμασία δοκιμίων	Εμβάπτιση στο διάλυμα του...	Στάδιο Πολυμερισμού (min)	Έκπλυση	Ξήρανση στο φούρνο	Συνθήκες επιχάλκωσης	Ένταση ρεύματος σε χρόνο t=1 και 30 min από την έναρξη (A)
H3-3	Πολυστρωματικό FR-4	1,125	2,205	Όχι	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγάλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 10 λεπτα στους 80°C	Οξειδωτικού για 4 min	4 min με χειροκίνητη ανάδευση	Όχι. Μόνο φύσημα.	Στους 50°C για 10 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 30 min με ήπια αυτόματη ανάδευση	0,36 και 0,36
H4-1	Πολυστρωματικό FR-4	1,125	2,205	Όχι	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγάλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 15 λεπτα στους 70°C	Οξειδωτικού για 3 min	40 sec	Ναι, σε δοχείο με απιονισμένο	Στους 70°C για 150 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 50 min με ήπια αυτόματη ανάδευση	0,30 και 0,30
H4-2	Πολυστρωματικό FR-4	1,125	2,205	Όχι	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγάλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 15 λεπτα στους 70°C	Οξειδωτικού για 3 min	40 sec	Ναι, σε δοχείο με απιονισμένο	Στους 70 °C για 150 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 30 min με ήπια αυτόματη ανάδευση	0,33 και 0,34
H4-3	Πολυστρωματικό FR-4	1,125	2,205	Όχι	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγάλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 15 λεπτα στους 70°C	Οξειδωτικού για 3 min	40 sec	Ναι, σε δοχείο με απιονισμένο	Στους 70 °C για 150 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 30 min με ήπια αυτόματη ανάδευση	0,33 και 0,34
H4-4	Πολυστρωματικό FR-4	1,125	2,205	Όχι	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγάλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 15 λεπτα στους 70°C	Οξειδωτικού για 3 min	4 min	Ναι, σε δοχείο με απιονισμένο	Στους 70 °C για 150 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 20 min με ήπια αυτόματη ανάδευση	0,27 και 0,28
H4-5	Πολυστρωματικό FR-4	1,125	2,205	Όχι	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγάλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 15 λεπτα στους 70°C	Οξειδωτικού για 3 min	40 sec	Ναι, σε δοχείο με απιονισμένο	Στους 70 °C για 150 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 42 min με ήπια αυτόματη ανάδευση	0,32 και 0,32
H4-6	Πολυστρωματικό FR-4	1,125	2,205	Όχι	Πλύσιμο με σαπουνονερο, ξεβγάλμα με ακετονη και απιονισμενο, ξήρανση για 15 λεπτα στους 70°C	Οξειδωτικού για 3 min	4 min	Ναι, σε δοχείο με απιονισμένο	Στους 70 °C για 150 λεπτά	0,3 Volt (σταθερή ταση) για 42 min με ήπια αυτόματη ανάδευση	0,32 και 0,32

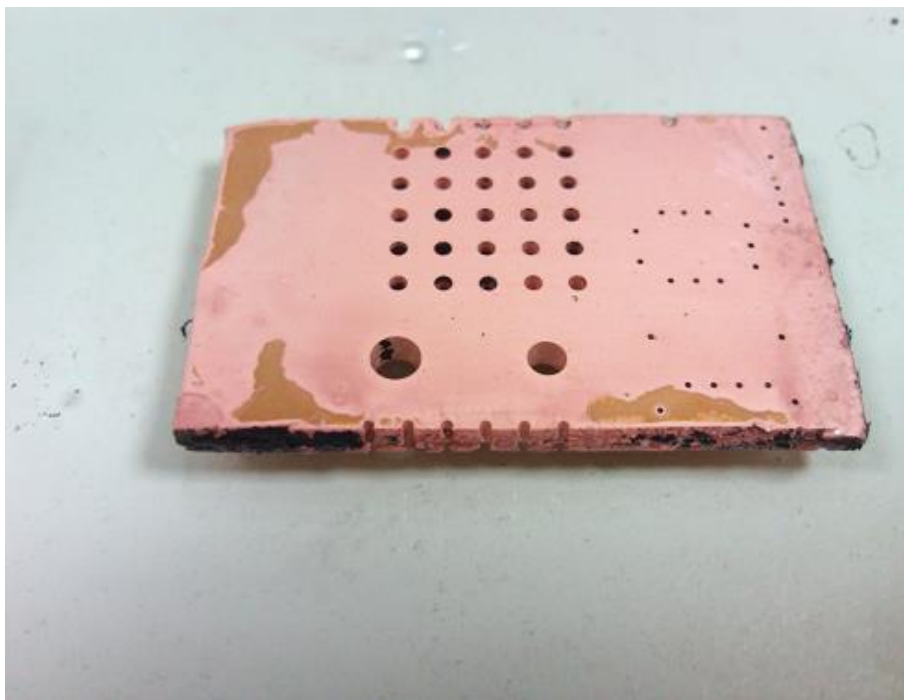
Σε όλα τα παραπάνω πειράματα, μετά την εμφάνιση στο διάλυμα του οξειδωτικού ακολούθησε προσθήκη του PTS όπως και σε όλες τις προαναφερθείσες σειρές πειραμάτων.

Τα αποτελέσματα από τα παραπάνω πειράματα αναλύονται παρακάτω. Σε αυτά περιλαμβάνονται συμπεράσματα σχετικά με:

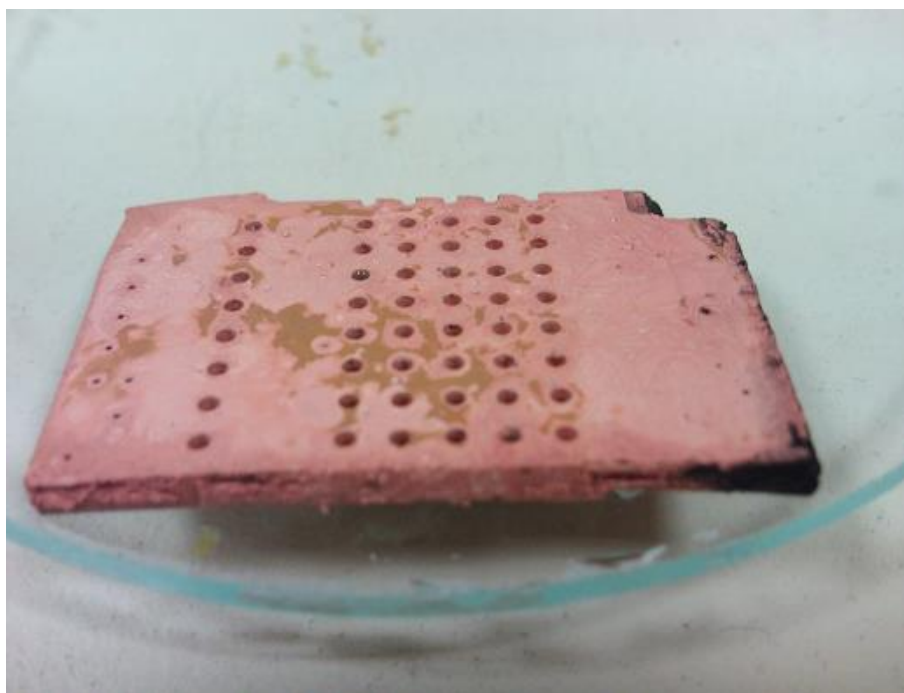
- Τη γεωμετρία της διάταξης,
- Λεπτομέρειες των σταδίων προ-επεξεργασίας, τα οποία μπορούν να βελτιωθούν,
- Παρατηρήσεις για το μηχανισμό της επιχάλκωσης.

Σε αυτά τα πειράματα βρέθηκε ότι η ένταση του ρεύματος στα 20-25 λεπτά από την έναρξη της επιχάλκωσης σταθεροποιείται σε όλα τα πολυστρωματικά δοκίμια.

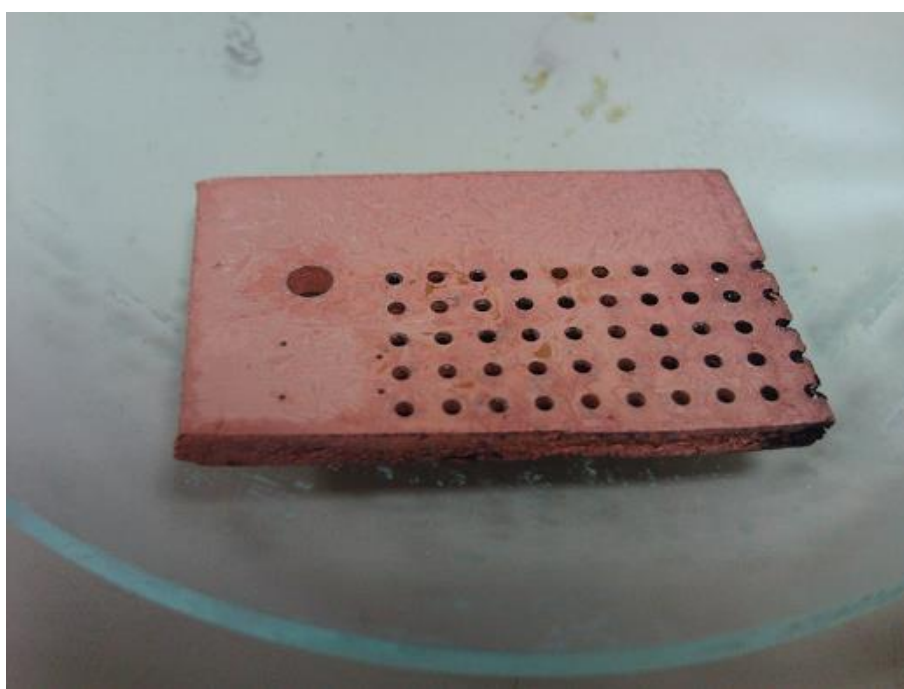
Εικόνες από τα δοκίμια της σειράς “Η” που παρασκευάστηκαν
(Σχήμα 127 - Σχήμα 135)



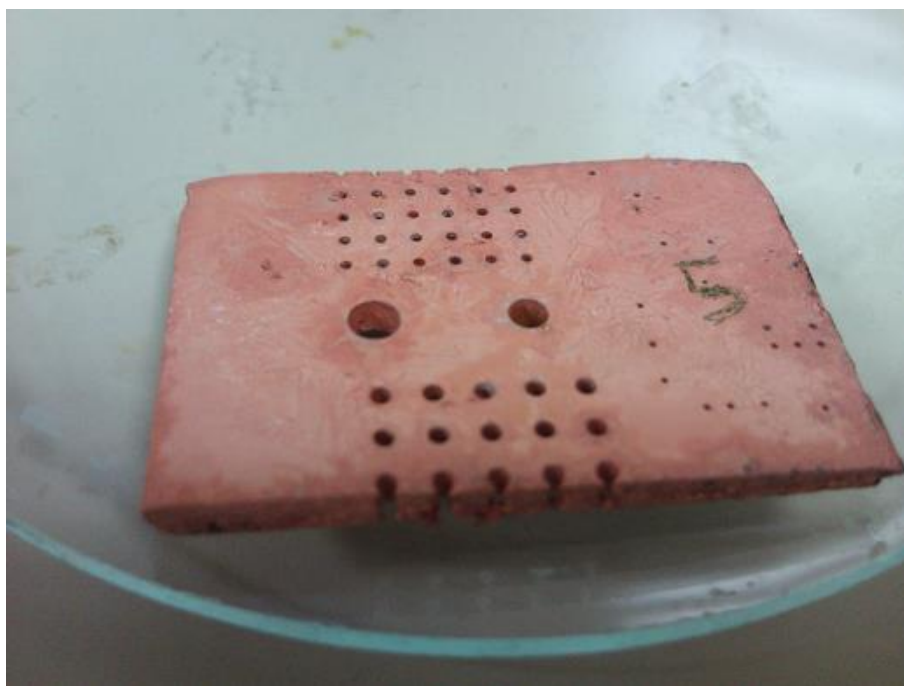
Σχήμα 127 – Φωτογραφία επιχάλκωμένου δοκίμιου Η1-1



Σχήμα 128 – Φωτογραφία επιχλωμένου δοκιμίου Η1-2



Σχήμα 129 – Φωτογραφία επιχλωμένου δοκιμίου Η1-4



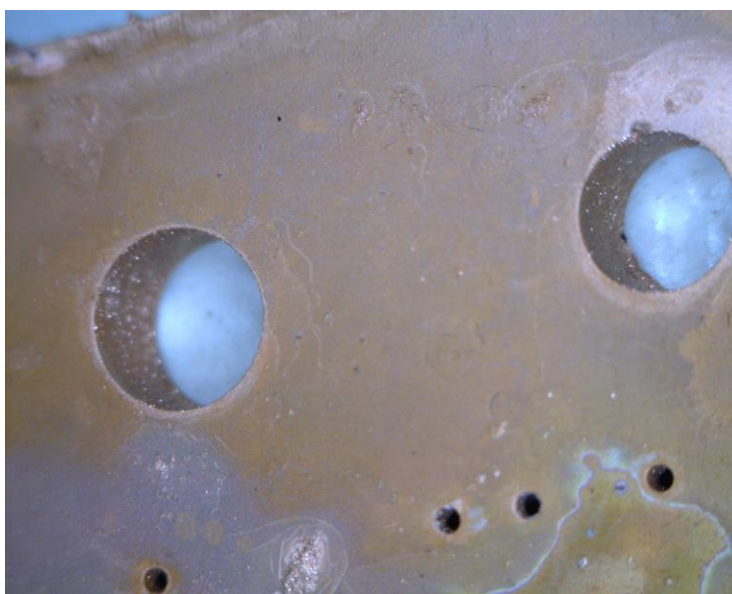
Σχήμα 130 – Φωτογραφία επιχλωμένου δοκιμίου H1-5



Σχήμα 131 – Φωτογραφία δοκιμίου H3-1 λίγο πριν την ολοκλήρωση της επιχάλκωσης της επιφάνειάς του. Εμφανής η διάδοση του μετώπου του χαλκού



Σχήμα 132 – Φωτογραφία επιχαλωμένων οπών δοκιμίου H4-5. Εμφανής η επιπλέον απόθεση χαλκού στην επιφάνεια.



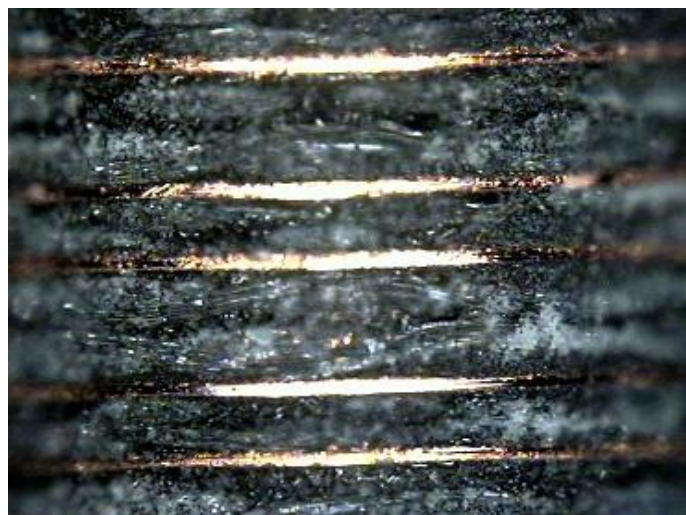
Σχήμα 133 – Φωτογραφία επιχαλωμένων οπών δοκιμίου H3-3



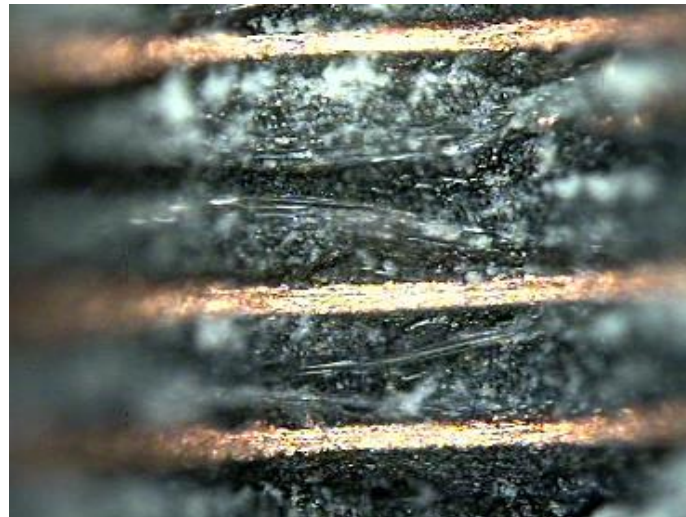
Σχήμα 134 – Φωτογραφία επιχαλωμένου δοκιμίου H4-1



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 135 – (α) Φωτογραφία δοκιμίου H4-4 (β) (γ) Φωτογραφίες της διατομής οπής του δοκιμίου H4-4 όπου είναι εμφανή τα πολλαπλά εσωτερικά στρώματα χαλκού (οπτικό μικροσκόπιο μεγέθυνση x100, x200)

Από τις παραπάνω εικόνες (Σχήμα 135) φαίνεται ότι ο χαλκός των ενδιάμεσων στρωμάτων δεν καλύπτεται με πολυπυρρόλη, κάτι που είναι επιθυμητό για το τυπωμένο κύκλωμα.

6.3 Αποτελέσματα πειραμάτων - Αριστοποίηση της διαδικασίας επιχάλκωσης οπών τυπωμένων κυκλωμάτων

Με τα πειράματα σε τυπωμένα κυκλώματα αλλά και με τα προηγούμενα πειράματα σε επιφάνειες μονωτών, διερευνήθηκαν διάφορες παράμετροι που επηρεάζουν το μηχανισμό απόθεσης χαλκού στις οπές των τυπωμένων κυκλωμάτων. Ορισμένα από τα σημαντικότερα αποτελέσματα αυτής της διερεύνησης καταγράφονται παρακάτω.

6.3.1 Ανάλυση και βελτίωση του μηχανισμού απόθεσης του χαλκού

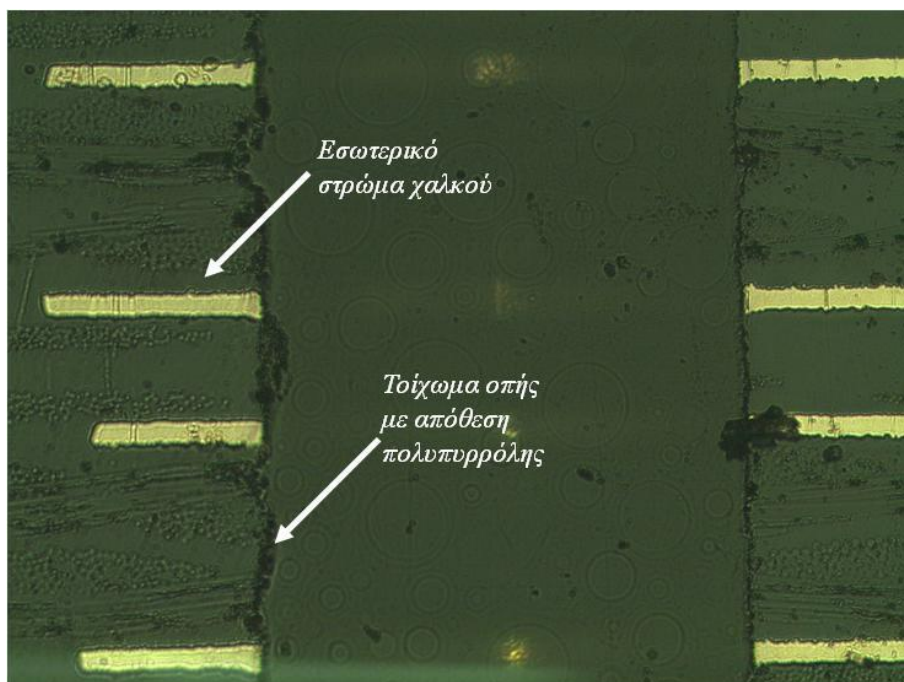
Η ανάλυση του μηχανισμού απόθεσης του χαλκού στις οπές έγινε με διάφορες μεθόδους, έχοντας σαν στόχο την αριστοποίηση της διαδικασίας.

Ανάλυση με οπτική μικροσκοπία

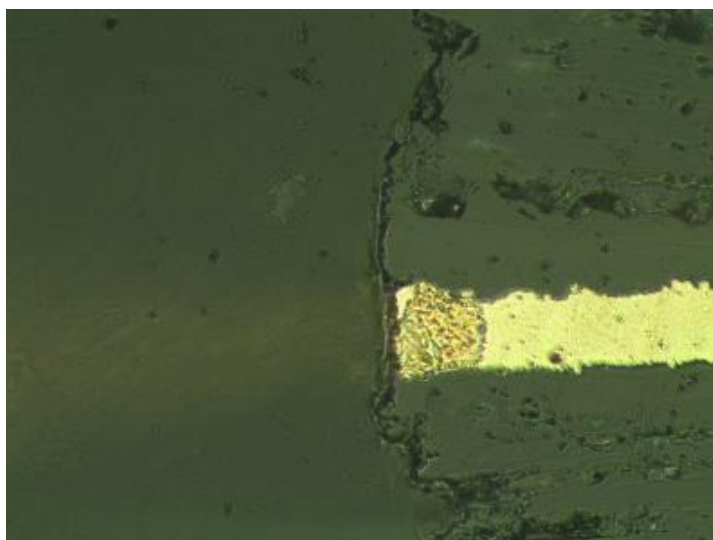
Έγινε ανάλυση της διατομής των τοιχωμάτων των οπών με οπτική μικροσκοπία για να εξεταστεί η ποιότητα του αποτιθέμενου χαλκού. Ελήφθησαν φωτογραφίες δοκιμίων καλυμμένων με πολυπυρρόλη, όπως και δοκιμίων επιχάλκωμένων. Εξετάστηκαν διατομές των οπών σε μεγεθύνσεις x100 έως x500 για να εξεταστεί η ποιότητα του αποτιθέμενου χαλκού και η ποιότητα της ένωσης του χαλκού με την πολυπυρρόλη και τα ενδιάμεσα στρώματα χαλκού του τυπωμένου κυκλώματος. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης δείχνουν ότι ο υμένας της πολυπυρρόλης επιτρέπει την πλήρη επιχάλκωση των τοιχωμάτων των οπών με πολύ καλή ποιότητα αποτελέσματος (έλλειψη ατελειών, συνοχή χαλκού, πλήρης ένωση με τα ενδιάμεσα στρώματα χαλκού στα πολυστρωματικών PCB) ⁽²⁶⁾.

I. Δοκίμια μετά την επικάλυψη με πολυπυρρόλη

Φωτογραφίες δοκιμίων των οποίων οι οπές είχαν καλυφθεί με πολυπυρρόλη (σχηματισμός ηλεκτροδίου FR4/PPy) φαίνονται στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 136 - Σχήμα 137) ^(26, 89).



Σχήμα 136 – Φωτογραφία απόθεσης πολυπυρρόλης στα τοιχώματα διατομής οπής πολυστρωματικού PCB [οπτικό μικροσκόπιο, μεγέθυνση x100]



Σχήμα 137 – Διατομή οπής PCB καλυμμένης με PPy (πάχος αποτιθέμενης πολυπυρρόλης 2.73 μm). Διακρίνεται η απόθεση της πολυπυρρόλης στο χαλκού του ενδιάμεσου στρώματος. [φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου, μεγέθυνση x500]

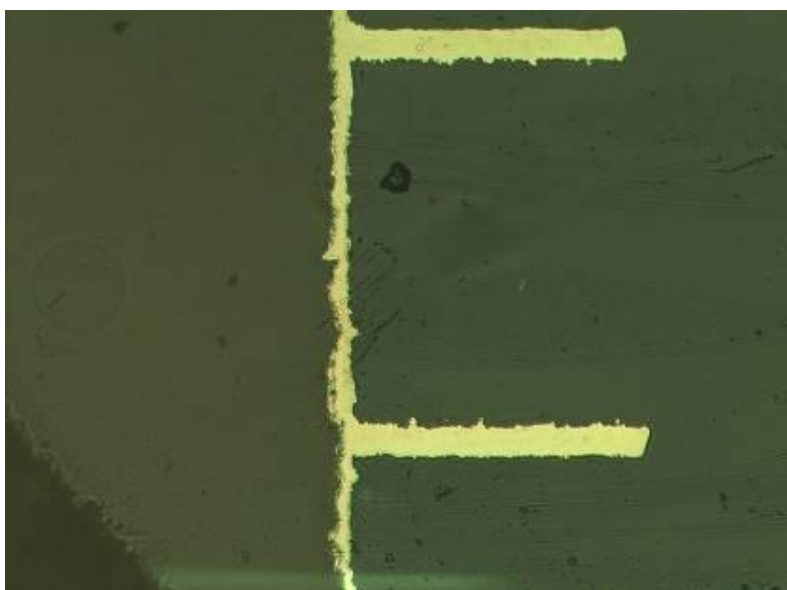
Η εξέταση αυτών των δοκιμίων με τα τοιχώματα της οπής να καλύπτονται μόνο με πολυπυρρόλη (ήτοι ένα στάδιο πριν από την τελική επιχάλκωση των οπών) έδειξε ότι πολυπυρρόλη αποτέθηκε σε όλο το μήκος των τοιχωμάτων οπής, με τη μορφή ενός λεπτού φιλμ με πάχος κυμαινόμενο από 2.5 μm έως 5.5 μm (Σχήμα 136 - Σχήμα 137) (26, 89).

Αγωγιμότητα πολυπυρρόλης

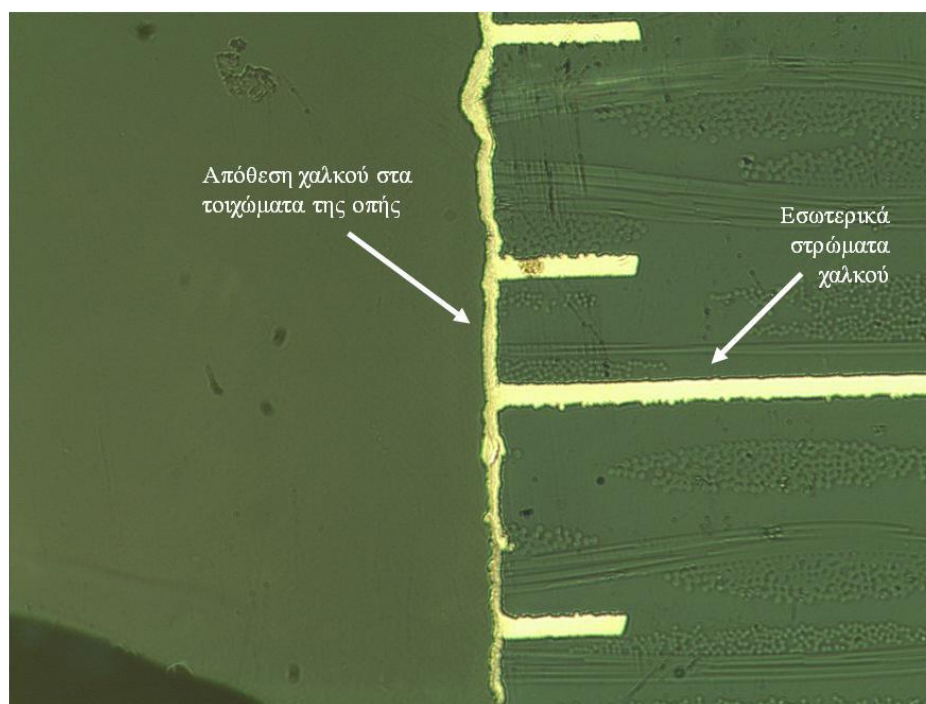
Η αγωγιμότητα των ηλεκτροδίων FR4/PPy σε οπή διαμέτρου 1 mm και μήκους 1 mm μετρήθηκε ίση με 0.650-0.750 MΩm⁽²⁶⁾.

II. Δοκίμια μετά την επιχάλκωση

Περαιτέρω ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε δοκίμια που επιχάλκωθηκαν. Οι φωτογραφίες μικροσκοπίας του χαλκού στα τοιχώματα των οπών (Σχήμα 138, Σχήμα 139) απεικονίζονται στα σχήματα που ακολουθούν. Το στρώμα χαλκού δεν παρουσιάζει κενά και είχε συνοχή^(26, 89).



Σχήμα 138 – Διατομή επιχάλκωμένης οπής PCB (πάχος χαλκού 12.3 μm), με εμφανή τη σύνδεση του αποτιθέμενου χαλκού στο τοίχωμα με το χαλκό του ενδιάμεσου στρώματος του PCB [φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου, μεγέθυνση x200]



Σχήμα 139 – Διατομή επιχαλωμένης οπής PCB (πάχος χαλκού 12.3 μm) με εμφανή τη μείωση του πάχους του αποτιθέμενου χαλκού από την επιφάνεια προς το κέντρο της οπής [φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου, μεγέθυνση x100]

Η ανάλυση δείχνει επίσης ότι υπάρχει επαρκής σύνδεση μεταξύ του στρώματος του χαλκού, που αποτίθεται επί των τοιχωμάτων και του χαλκού των στρωμάτων στο εσωτερικό του PCB. Αυτό επαληθεύεται από την ανάλυση SEM της διασύνδεσης των δύο αυτών στρωμάτων χαλκού (βλ. Σχήμα 144 παρακάτω) ^(26, 89).

Ανάλυση με SEM και EDS

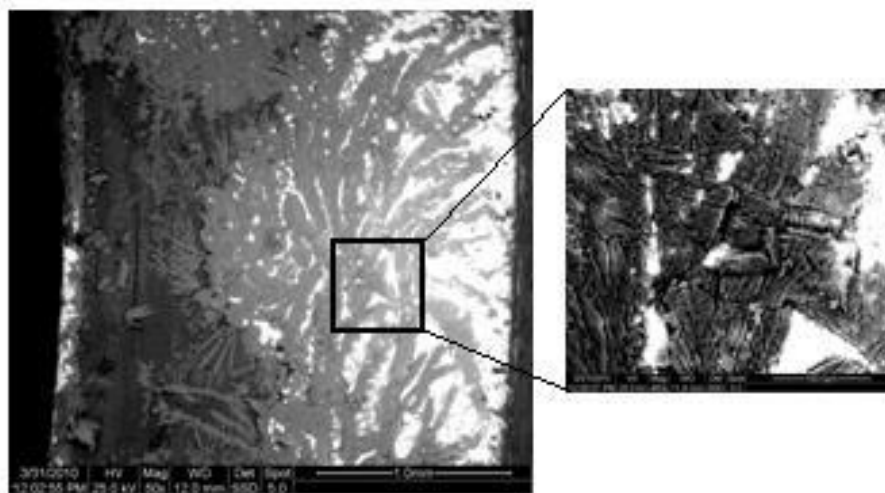
Δοκίμια PCB FR4 με επιχάλκωμένες οπές αναλύθηκαν με τη μέθοδο SEM / EDS. Εξετάστηκαν δύο τύποι δοκιμίων: ⁽²⁶⁾

- Δοκίμια όπου έγινε επιχάλκωση χωρίς ανάδευση κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής διαδικασίας
- Δοκίμια όπου εφαρμόστηκε ανάδευση κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής διαδικασίας

Τα αποτελέσματα έδειξαν ομοιομορφία του στρώματος της πολυπυρρόλης. Φάνηκε επίσης ότι κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής διαδικασίας, τα μέτωπα του χαλκού μεταδίδεται στην επιφάνεια του υποστρώματος (ή στο τοίχωμα της οπής) με διαφορετικό μηχανισμό ανάλογα με το αν εφαρμόζεται ανάδευση κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ⁽²⁶⁾.

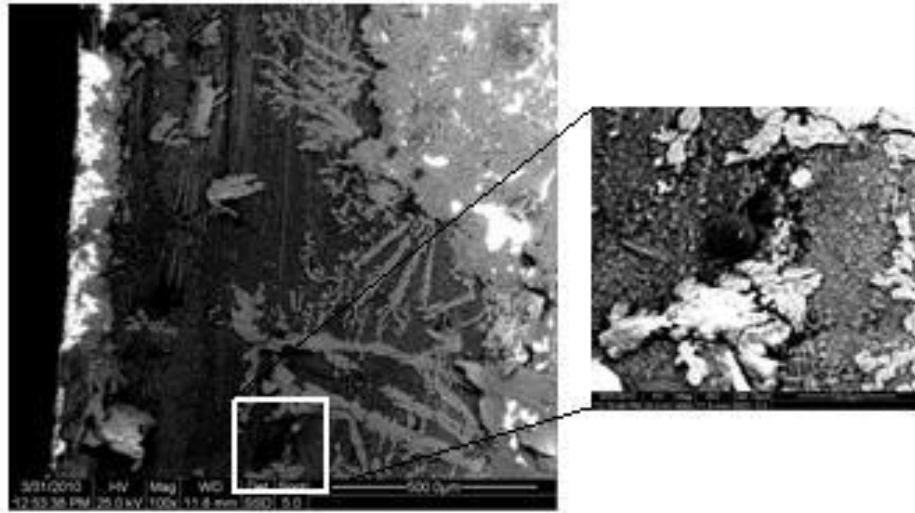
A. Δοκίμια που επιχάλκωθηκαν χωρίς ανάδευση

Αν δεν εφαρμόζεται ανάδευση το μέτωπο του χαλκού διαδίδεται μέσω μονοπατιών υψηλής αγωγιμότητας στην επιφάνεια, σχηματίζοντας δενδριτικές δομές στην επιφάνεια της πολυπυρρόλης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 140 ^(26, 89).



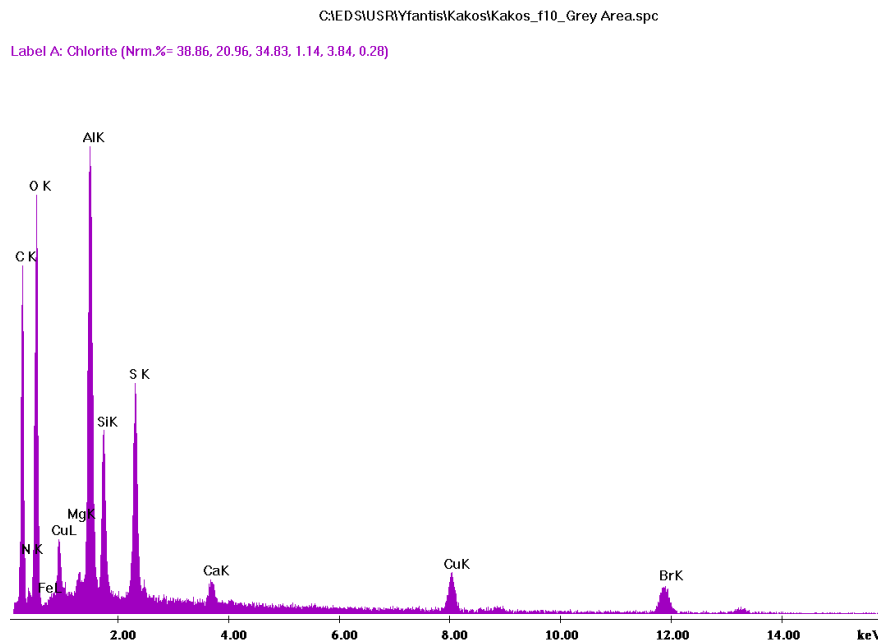
Σχήμα 140 – Φωτογραφία SEM οπής δοκιμίου PCB: Εμφανής η δενδριτική ανάπτυξη του μετώπου του χαλκού κατά τη διάρκεια της επιχάλκωσης (το μέτωπο του χαλκού προωθείται από τα δεξιά προς τα αριστερά)

Η ύπαρξη ή η δημιουργία διαδρομών υψηλής αγωγιμότητας στα τοιχώματα των οπών του τυπωμένου κυκλώματος, επηρεάζει τη διαδικασία της εναπόθεσης χαλκού ⁽⁹⁰⁾, όπως δείχνουν οι παραπάνω δομές δενδρίτη. Άλλοι ερευνητές υποδεικνύουν ότι η εναπόθεση του χαλκού αρχίζει από τις ατέλειες της επιφάνειας ⁽⁶⁷⁾. Οι εικόνες SEM πράγματι δείχνουν ότι οι νέοι πυρήνες χαλκού σχηματίζονται στις ατέλειες της εσωτερικής επιφάνειας της οπής (π.χ. πρώτα σχηματίζονται σε σημεία όπου εκτίθενται οι ίνες υάλου) ^(26, 89).

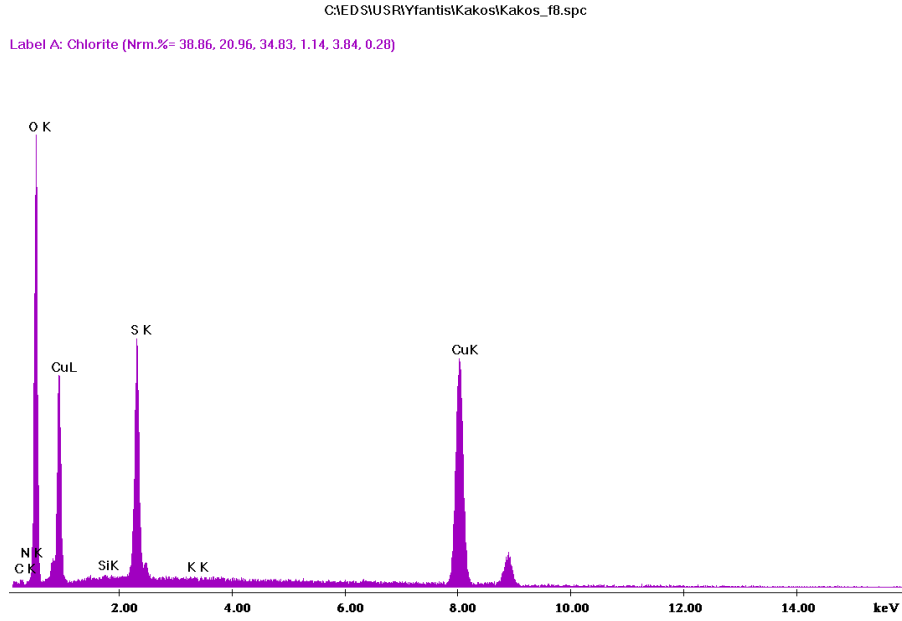


Σχήμα 141 – Λεπτομέρεια του μετώπου του χαλκού σε τοιχώματα οπής PCB κατά τη διάρκεια της επιχάλκωσης (εικόνα SEM, μεγέθυνση 100x)

Η ανάλυση EDS σε περιοχές, που καλύπτονται από πολυπυρρόλης και σε περιοχές που καλύπτονται από χαλκό, δείχνουν τα στοιχεία από τα οποία αποτελούνται οι εν λόγω περιοχές. Τα σχετικά διαγράμματα EDS φαίνονται παρακάτω (Σχήμα 142, Σχήμα 143) ⁽²⁶⁾.



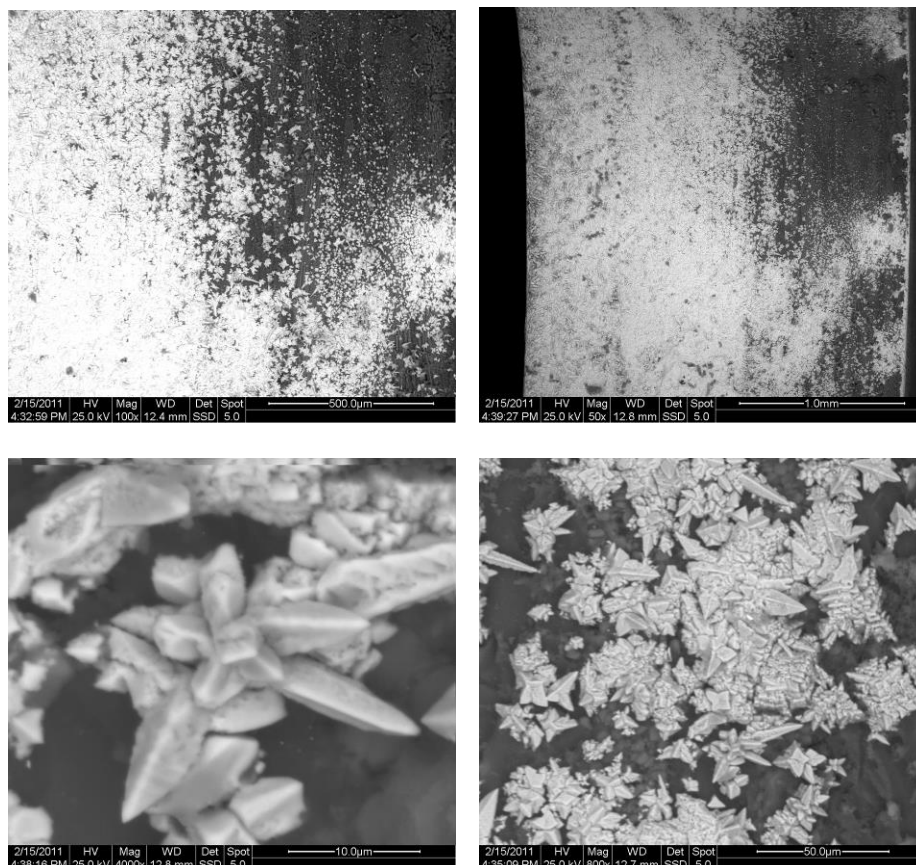
Σχήμα 142 – Ανάλυση EDS περιοχής καλυμμένης με πολυπυρρόλη (απουσία χαλκού από την περιοχή που αναλύθηκε)



Σχήμα 143 – Στοιχειακή ανάλυση EDS περιοχής καλυμμένης με χαλκό, όπου οι κορυφές Cu είναι έντονες

Β. Δοκίμια επιγαλωμένα με ανάδευση κατά τη διάρκεια της επιγάλκωσης

Το μέτωπο του χαλκού (copper front) σε δείγματα στα οποία η επιγάλκωση έγινε με ταυτόχρονη ανάδευση του διαλύματος επιγάλκωσης κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, διαδίδεται μέσω ενός μηχανισμού πυρήνων, όπως υποδεικνύεται και από το Σχήμα 144 ^(26, 89).

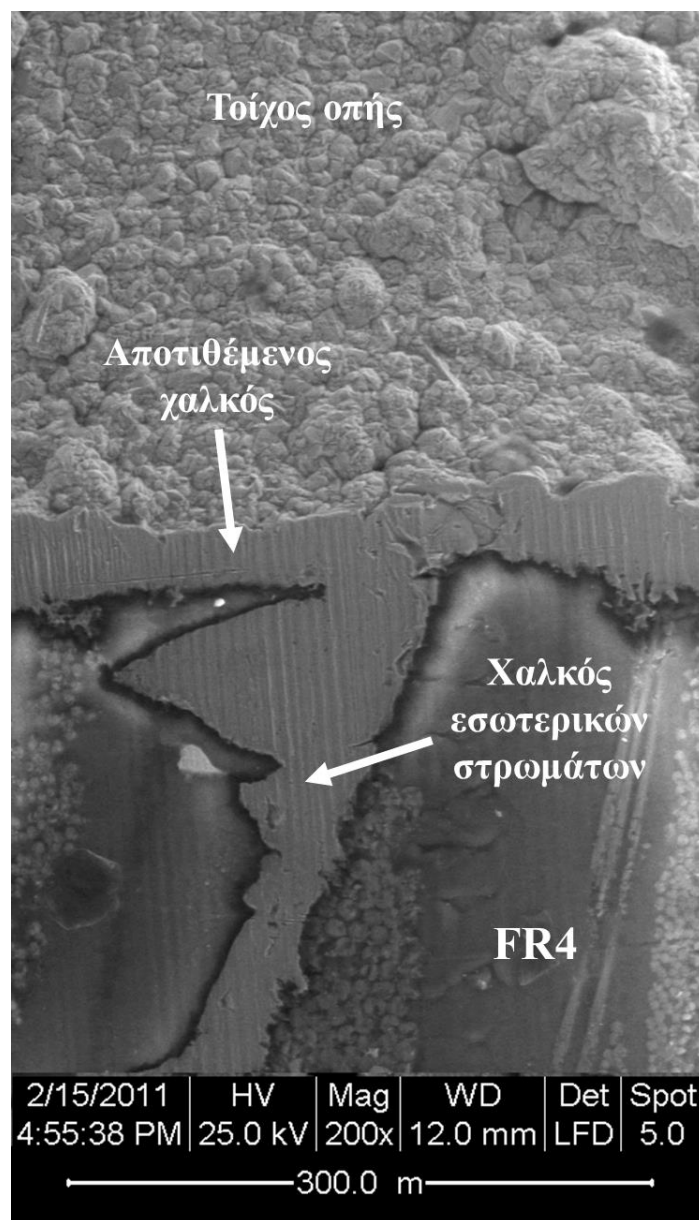


Σχήμα 144

Σχηματισμός πυρήνων χαλκού κατά τη διάρκεια επιγάλκωσης επιφάνειας FR/PPy. [Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μεγεθύνσεις x50, x100, x800 και x4000] ⁽²⁶⁾

Είναι προφανές ότι κατά την ηλεκτρολυτική επιγάλκωση των δοκιμίων με εφαρμοζόμενη ανάδευση, η επίστρωση του χαλκού εξελίσσεται ομοίμορφα μέσω πυρήνων χαλκού, που σχηματίζονται στην επιφάνεια της πολυπυρρόλης (PPy). Άλλοι ερευνητές προτείνουν ότι αρχικά σχηματίζονται πυρήνες CuO ή Cu₂O. Εκείνοι οι πυρήνες είναι που στη συνέχεια μετατρέπονται σε κρυστάλλους χαλκού ^(26, 89, 90).

Το μέτωπο του χαλκού στα εν λόγω δοκίμια μεταδίδεται μέσω ενός μηχανισμού πυρήνων, όπως υποδεικνύεται από το ανωτέρω σχήμα. Η απόθεση του χαλκού διεξάγεται με ένα 3-διαστάσεων μηχανισμό πυρήνων, όπως προτείνεται από άλλους ερευνητές ^(26, 89).



Σχήμα 145

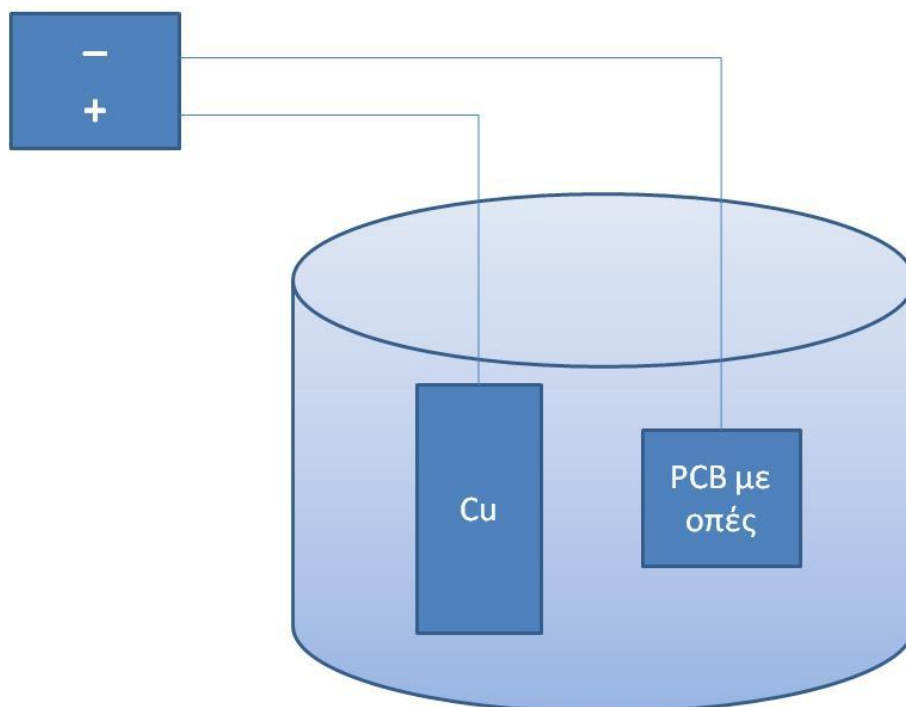
Φωτογραφία διατομής επιχαλκωμένης οπής PCB - Λεπτομέρεια της σύνδεσης του χαλκού των εσωτερικών στρωμάτων του PCB με τον χαλκό που αποτίθεται κατά την επιχάλκωση της οπής [Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μεγέθυνση x200]

Φαίνεται ότι ο χαλκός που αποτίθεται στο τοίχωμα της οπής έχει καλή σύνδεση με το χαλκό των ενδιάμεσων στρωμάτων (Σχήμα 144). Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι ο χαλκός ενσωματώνεται στο στρώμα της πολυπυρρόλης, όταν αποτίθεται στα τοιχώματα της οπής. Η διάχυση των ιόντων του χαλκού μέσα στην πολυπυρρόλη έχει παρατηρηθεί και σε παλαιότερες έρευνες που διεξήγαμε ^(8, 49). Σαν συμπέρασμα μπορεί να ειπωθεί ότι η ανάδευση οδηγεί σε βελτίωση της απόθεσης του χαλκού, κάνοντας τη διαδικασία της πυρήνωσης να επικρατεί της διαδικασίας της προώθησης μέσω οδών υψηλής αγωγιμότητας (η οποία όμως συνεχίζει να υφίσταται, αφού και σε αυτές τις περιπτώσεις το μέτωπο του χαλκού προωθούνταν από το σημείο της ηλεκτρικής επαφής προς την υπόλοιπη επιφάνεια).

6.3.2 Λοιποί παράγοντες

Γεωμετρία της επιχάλκωσης

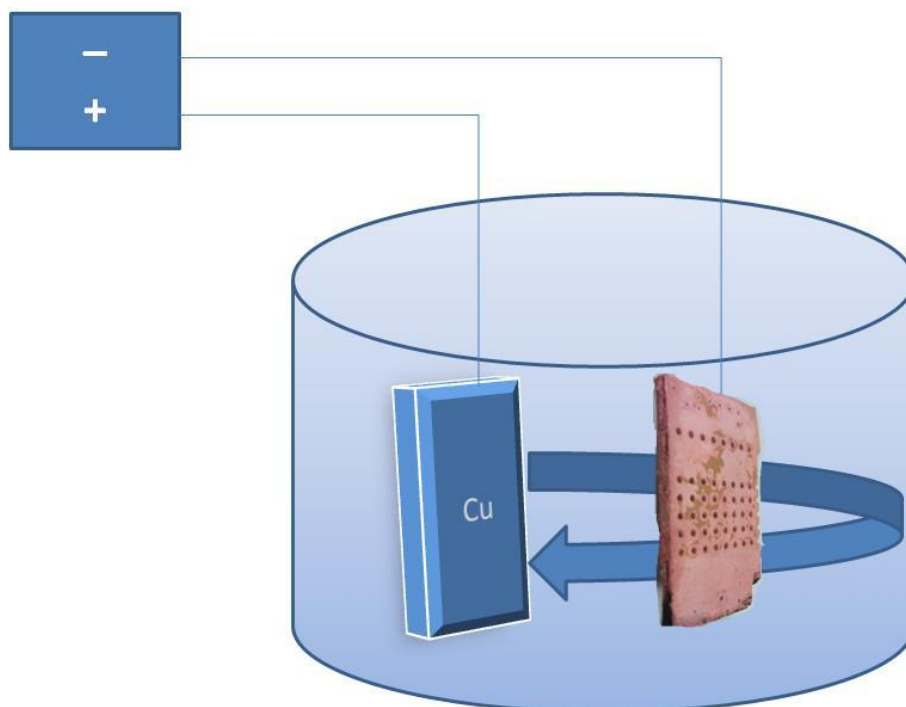
Η γεωμετρία της επιχάλκωσης παίζει και στην επιχάλκωση PCB πολύ σημαντικό ρόλο. Η γεωμετρική διάταξη του πειράματος για την επιχάλκωση οπών τυπωμένων κυκλωμάτων ήταν παρόμοια με τη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την επιχάλκωση επιφανειών μονωτών, όπως δείχνει και το Σχήμα 146:



Σχήμα 146 – Τυπική γεωμετρία διάταξης επιχάλκωσης τυπωμένων κυκλωμάτων

Ορισμένα από τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τα παραπάνω πειράματα είναι:

Σε πειράματα επιχάλκωσης μονωτικών επιφανειών (βλ. Κεφάλαιο 3) βρέθηκε ότι επιχάλκωνόταν πρώτα η πίσω επιφάνεια του δοκιμίου. Αυτό μάλλον συνέβαινε επειδή τα ιόντα του χαλκού ακολουθούσαν τα τοιχώματα του γυάλινου σκεύους που χρησιμοποιείται σαν δοχείο της επιχάλκωσης.

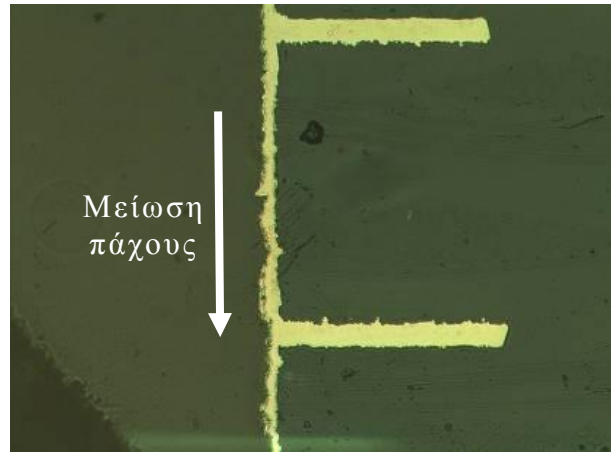


Σχήμα 147 – Επίδραση γεωμετρίας διάταξης επιχάλκωσης στην πρόοδο της διαδικασίας (ευνοούμενη πλευρά επιχάλκωσης η πίσω πλευρά του δοκιμίου)

Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στα δοκίμια τυπωμένων κυκλωμάτων που επιχάλκωσαμε (Σχήμα 147).

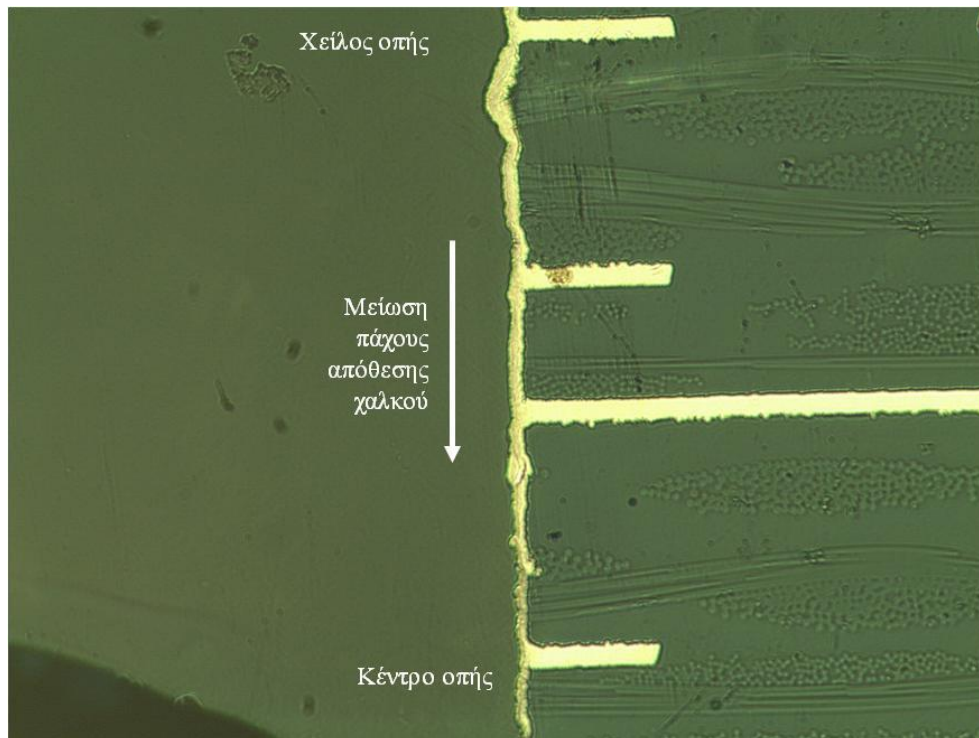
Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα στην περίπτωση της επιχάλκωσης οπών τυπωμένων κυκλωμάτων. Λόγω της γεωμετρίας του ηλεκτροχημικού κελιού που χρησιμοποιείται για την επιχάλκωση, το μέτωπο του χαλκού αρχίζει να εξελίσσεται από το εξωτερικό χείλος της οπής προς την εσωτερική πλευρά των οπών. Αυτό οδηγεί στο να είναι το **στρώμα του χαλκού πιο παχύ κοντά στην είσοδο της οπής** από ότι πλησίον του κέντρου της οπής. Στα δοκίμια που εξετάστηκαν, το πάχος του στρώματος χαλκού κυμαίνονταν από 8-12 μm από την είσοδο οπή προς τα εσωτερικά τοιχώματα οπής ⁽²⁶⁾.

Τα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 148, Σχήμα 149) από πειράματα σε οπές τυπωμένων κυκλωμάτων δείχνουν αυτό το πρόβλημα.



Σχήμα 148

Φωτογραφία διατομής επιχάλκωμένης οπής PCB (πάχος χαλκού 12.3 μm)
[Οπτικό μικροσκόπιο, μεγέθυνση x200]



Σχήμα 149

Φωτογραφία διατομής επιχάλκωμένης οπής PCB με εμφανή τη μείωση του πάχους της απόθεσης χαλκού προς το κέντρο του δοκιμίου
[Οπτικό μικροσκόπιο, μεγέθυνση x100]

Είναι εμφανής η σταδιακή μείωση του πάχους του χαλκού όσο πηγαίνουμε από το χείλος της οπής (πάνω μέρος του σχήματος) προς το κέντρο αυτής (κάτω μέρος του σχήματος). Άλλοι ερευνητές έχουν προτείνει τη χρήση εναλλασσόμενου ρεύματος για την επιχάλκωση προς αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παρούσα έρευνα, μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα.

1. Το ηλεκτρόδιο FR4/PPy έχει ικανοποιητική αγωγιμότητα για να επιτρέψει την επιχάλκωση του υποστρώματος.
2. Ο μηχανισμός σχηματισμού πυρήνων με τον οποίο το μέτωπο του χαλκού διαδίδεται στην επιφάνεια του υποστρώματος φαίνεται να παίζει έναν βασικό ρόλο στο χρόνο επιμετάλλωσης. Όσο πιο αργά γίνεται η επιχάλκωση τόσο καλύτερο ποιοτικά (συνοχή, έλλειψη ατελειών) είναι το αποτέλεσμα.
3. Μία αύξηση στο χρόνο χημικής προσβολής με θειϊκό οξύ, καθώς και η εμβάπτιση σε διάλυμα AgNO_3 φαίνεται να έχουν μεγάλη επίδραση επί του συνολικού χρόνου που απαιτείται για την επιμετάλλωση. Αυτό συμβαίνει πιθανότατα εξαιτίας του ότι οι παραπάνω κατεργασίες βοηθούν την πυρήνωση των ατόμων του χαλκού στην επιφάνεια του FR4.
4. Το H_2SO_4 αυξάνει την πρόσφυση του χαλκού στο υπόστρωμα. Η αύξηση αυτή μάλλον οφείλεται στην καλύτερη μηχανική αγκίστρωση του υμένα της πολυπυρρόλης στο υπόστρωμα FR4. Η αύξηση αυτή μάλλον οφείλεται στην καλύτερη μηχανική αγκίστρωση του υμένα της πολυπυρρόλης στο υπόστρωμα FR4.
5. Η προσθήκη KOH στο διάλυμα πολυμερισμού μειώνει το χρόνο επιμετάλλωσης και αυξάνει την πρόσφυση του χαλκού στο FR4. Η μείωση του χρόνου επιχάλκωσης μάλλον οφείλεται στο γεγονός ότι η αποπρωτονωμένη πολυπυρρόλης μπορεί να αποφορτίζει καλύτερα ιόντα χαλκού προς ατομικό χαλκό. Η αύξηση της πρόσφυσης πιθανόν να οφείλεται στη μείωση της απόστασης των μορίων της πολυπυρρόλης από το υπόστρωμα εξαιτίας της αποπρωτονώσεως που υφίσταται η πολυπυρρόλη (αφού η προσθήκη του KOH δεν φαίνεται να αλλάζει πολύ τη χημεία στη διεπιφάνεια υποστρώματος-πολυπυρρόλης).
6. Η χημική προσβολή με θειϊκό οξύ ή η προσθήκη KOH στο διάλυμα πολυμερισμού φαίνεται να μεταβάλλει το μηχανισμό της χημικής επιχάλκωσης – η οποία πλέον δεν ελέγχεται από τη διάχυση των ατόμων του χαλκού. Αυτό ίσως να αυξάνει την ποιότητα του αποτιθέμενου χαλκού.
7. Η μη ύπαρξη προσθέτων στον αποτιθέμενο χαλκό ίσως είναι η αιτία για την υψηλή αγωγιμότητα που επιδεικνύει.
8. Το στέγνωμα του στρώματος της πολυπυρρόλης αμέσως μετά την απόθεση του στις οπές του FR4 είναι κρίσιμο για την καλή επιχάλκωση των δοκιμίων σε επόμενο στάδιο.
9. Το στρώμα του χαλκού, που αποτίθεται στις οπές των PCB με τη μέθοδο μας, έχει συνοχή και ομοιομορφία. Υπάρχει καλή σύνδεση με τα εσωτερικά στρώματα του χαλκού. Ο χαλκός φαίνεται να ενσωματώνεται στη δομή της πολυπυρρόλης.

10. Όταν δεν υπάρχει ανάδευση, ο χαλκός αποτίθεται στην πολυπυρρόλη ακολουθώντας οδούς υψηλής αγωγιμότητας (δενδριτική ανάπτυξη). Όταν εφαρμόζεται ανάδευση ο χαλκός αποτίθεται ομοιογενώς μέσω ενός μηχανισμού τρισδιάστατης πυρήνωσης.

Εν κατακλείδι, η μέθοδος του εργαστηρίου μας σε εργαστηριακό επίπεδο φαίνεται να έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες συμβατικές μεθόδους επιχάλκωσης. Είναι απλή, φτηνή και φιλική προς το περιβάλλον.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1.** Μπουρδάρα Χ, “Χημική και Ηλεκτροχημική Παρασκευή Πολυπυρρόλης, Μελέτη Ειδικής Αγωγιμότητας”, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 1998.
- 2.** Υφαντής ΚΔ, Εργαστηριακή Άσκηση: “Πολυπυρρόλη-Παρασκευή-Ειδική αγωγιμότητα-Γήρανση”, ΔΠΜΣ, Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, ΕΜΠ, Αθήνα 1999.
- 3.** Askeland RD, “The Science and Engineering of Materials”, Second S.I. Edition, Chapman and Hall., Melbourne, 1996.
- 4.** Υφαντής ΔΑ, “Συμβολή στην αντιδιαβρωτική προστασία μεταλλικών υλικών”, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 1996.
- 5.** Σάνδρης ΧΚ, “Οργανική Χημεία”, Τόμος Ι, ΕΜΠ, Αθήνα, 1985, σελ. 12-14 και 90-91 και 126.
- 6.** Τσαμούρας Δ, “Ειδική αγωγιμότητα και θερμοηλεκτρική ισχύς αγωγίμης πολυπυρρόλης”, Διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, 1991.
- 7.** Angeli A, “Sopra il nero del pirrolo”, Gazz. Chim. Ital. nota preliminare, 46 p. 279 (1916).
- 8.** Brian R. Saunders, Robert J. Fleming, Keith S. Murray, "Recent advances in the physical and spectroscopic properties of polypyrrole files, particularly those containing transition-metal complexes as counterions", Chem. Mater., 1995, 7: 1082 - 1094.
- 9.** Κάκος Σ, “Μελέτη της θερμικής γήρανσης αγωγίμων πολυμερών της πυρρόλης με διάφορα ανιόντα εμβολιασμού”, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 2001.
- 10.** Χαϊδόγιαννος Γ, “Αγώγιμα πολυμερή της πυρρόλης - Παρασκευή και μελέτη ιδιοτήτων - Εφαρμογή στην αντιδιαβρωτική προστασία του Αλουμινίου”, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2000.
- 11.** Λαμπρακόπουλος ΣΘ, “Μελέτη του Μηχανισμού Γήρανσης Αγωγίμων Πολυμερών της πυρρόλης Εμβολιασμένων με Φθοροσύμπλοκα Μετάλλων μέσω των Μεθόδων FTIR και XPS”, Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 1999.
- 12.** Yfantis A, Appel G, Schmeisser D, Yfantis D, “ Polypyrrole doped with Fluoro-metal complexes: Thermal stability and structural properties”, Synthetic Metals 1999; 106: 187-195.
- 13.** Κάκος Σ, “Εφαρμογή αγωγίμων πολυμερών της πυρρόλης στην επιμετάλλωση ABS και τυπωμένων κυκλωμάτων”, Μεταπτυχιακή εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 2003.

14. D. Yfantis, “Development and characterization of Corrosion Resistant Layers of Conducting Polymers on Aluminium Alloys”, Διδακτορική διατριβή, Brandenburg University of Technology, Cottbus 2000.
15. Saunders PB, Fleming JR, Murray SK, “Recent advances in the physical and spectroscopic properties of Polypyrrole films, particularly those containing transition-metal complexes as counterions”, Chem Mater 1995; 7: 1082-1094.
16. Sixou B, Mermilliod N, Travers PJ, “Aging effects on the transport properties in conducting polymer polypyrrole”, Physical Review B 1996; 53: 4509-4520.
17. Lim VWL, Kang ET, Neoh KG, “Electroless plating of palladium and copper on polypyrrole films”, Synthetic Metals 2001; 123: 107-115.
18. Thieblemont CJ, Gabelle LJ, Planche FM, “Polypyrrole overoxidation during its chemical synthesis”, Synthetic Metals 1994; 66: 243-247.
19. «Μεσομέρεια». Εγκυκλοπαίδεια «Πάπυρος-Larousse-Britannica», τόμος 41, σελ. 386-387.
20. Schmeiber D, Bartl A, Dunsch L, Naarmann H, Gobel W, “Electronic and Magnetic Properties of Polypyrrole Films on their One-dimensional and Two-dimensional Microstructures”, Synthetic Metals 1998;93: p. 43-58.
21. Malcolm DI, Staesche H, Ryder SK, “Activated polypyrrole electrodes for high power supercapacitor applications”, Solid State Ionics 2004; 169: 51-57.
22. Tamm T, Tamm J, Karelson M, “Theoretical study of the Effect of Counterions on the structure of Pyrrole Oligomers”, International Journal of Quantum Chemistry 2002; 88: 296-301.
23. van den Schoor RCGM, van de Leur RHM, de Wit JHW, “Synthesis of a polypyrrole film on a non-conductive substrate: the influence of the acid concentration on the Fe³⁺ equilibria”, Synthetic Metals 1999; 102: 1404–1405.
24. van den Schoor RCGM, van de Leur RHM, de Wit JHW, “Synthesis of a polypyrrole film on a non-conductive substrate: the influence of the oxidant and acid concentration”, Synthetic Metals 1999; 99: 17-20.
25. Otero T, Costa S, Ariza M, Marquez M, “Electrodeposition of Cu on deeply reduced polypyrrole electrodes at very high cathodic potentials”, Journal of Materials Chemistry 2005; 15: 1662-1667.
26. Kakos JS, Yfantis DN, Kapeleris TM, Yfantis KD, “Through-hole plating with polypyrrole in printed circuit boards”, 8th Panhellenic Chemical Engineering Conference, Thessaloniki, 2011.
27. EPA, CAI Resources, Inc., Oakton, VA, Design for the Environment (DfE) Printed Wiring Board (PWB) Project, “Printed Wiring Board Pollution Prevention

and Control Technology: Analysis of Updated Survey Results”, US, EPA744-R-98-003, 1998. [<http://www.epa.gov/dfe/pubs/pwb/pdf/p2tech.pdf>]

28. Αναγνωστάκη Α, “Αγώγιμα πολυμερή της πυρρόλης – Εφαρμογή στην τεχνολογία των τυπωμένων κυκλωμάτων και στην επιμετάλλωση πλαστικών”, Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2002.

29. Angelopoulos M, “Conducting polymers in microelectronics”, IBM J Res & Dev 2001; 45: 57-75.

30. Printed circuit board, Wikipedia article, http://en.wikipedia.org/wiki/Printed_circuit_board.

31. Παναγόπουλος ΝΧ, “Τεχνολογία Επιφανειών”, Αθήνα, ΕΜΠ, 2002.

32. IEEE, Technology of Printed Wiring Board Manufacture, <http://www.ewh.ieee.org/mm/cpmt/pkgintro/Module3.pdf>, (ανακτήθηκε στις 3/3/2014)

33. Solder Reflow Technology Handbook, Section 2: Printed Circuit Board Fabrication & Solderability, Research International, 2014, Conceptronic, <http://www.conceptronic.com/products/solder-reflow-technology-handbook/>

34. Lucas G, “Precision Electrical Testing of Vias Points to Reliability Concerns”, Circui Tree: 2002; 1: 29.

35. Başol B, Uzoh C, Talieh H, Wang T, Guo G, Erdemli S, Mai D, Lindquist P, Bogart J, Cornejo M, Cornejo M. Basol E, “Planar copper electrodeposition and electropolishing techniques”, Symposium on “Metallization Processes in Semiconductor Device Fabrication”. Presentation at the National AIChE Meeting, San Francisco CA, Nov 17-18, 2003. Unpublished.

36. Karulkar M, Xue F, Drews TO, He Y, Li X, Rusli E, Alkire RC, Braatz RD, “Multiscale Systems Engineering with Applications to Copper Electrodeposition”, 2005, Annual American Institute of Chemical Engineers (AIChE) meeting, Cincinnati OH. http://aiche.confex.com/aiche/2005/preliminaryprogram/abstract_30729.htm.

37. Saurin M, Armes SP, “Study of the Chemical Polymerization of Pyrrole onto Printed Circuit Boards for Electroplating Applications”, Journal of Applied Polymer Science 1995; 56: 41-50.

38. Robert Weiner R. Electroplating of Plastics, Handbook of theory and practice. Finishing Publications Ltd., Hampton Hill, Middlesex, England, 1977.

39. Σπυρέλλης Ν, “Τεχνολογία επιμεταλλώσεων”, ΕΜΠ, Αθήνα, 1997.

40. Gottesfeld S, Uribe FA, Armes SP, “The application of a Polypyrrole Precoat for the Metallization of Printed Circuit Boards”, J Electrochem Soc 1992; 139: L14-L15.

41. Luan B, Yeung M, Wells W, Liu X, “Chemical surface preparation for metallization of stereolithography polymers”, Applied Surface Science, 2000; 156: 26-38.
42. Frerichs H, Stricker J, Wesner AD, Kreutz WE, “Laser-induced surface modification and metallization of polymers”, Applied Surface Science 1995; 86: 405-410.
43. Shelnut, James G.; Sonnenberg, Wade; Houle, Patrick J, “Conductive polymer colloidal compositions with selectivity for non-conductive surfaces”, United States Patent 6899829., 2005.
44. Rohwerder M, “The scanning Kelvinprobe – A new technique to study the stability of Metal-polymer bonds”, Max-Plank-Institut für Eisenforschung, P.O. Box 140444, D-40237 Düsseldorf, Germany, May 25-26, 2000, 2nd International Symposium on adhesion aspects of polymeric coatings, Newark, New Jersey.
45. Ono S, Naitoh K, Osaka T, “Initial propagation stage of direct copper plating on non-conducting substrates”, Electrochimica Acta 1999; 44: 3697-3705.
46. Perminder Bindra and James R. White, “Electroless plating: fundamentals and applications”, chapter 12, American Electroplaters and Surface Finishers Society, editors Mallory, Glenn O, Hajdu, Juan B, Orlando, 1990.
47. Υφαντής Δ, Κάκος Σ, Δεπούντης Σ, Υφαντής Κ, Λαμπρακόπουλος Σ, “Επιχάλκωση μονωτών με τη χρήση υποστρώματος πολυπυρρόλης”, ανακοίνωση στο 6^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 2007.
48. Yfantis D, Kakos S, Lamprakopoulos S, Depountis S, Yfantis C, “Polypyrrole-modified ABS and FR4 electrodes for use in insulators’ metallization”, WSEAS TRANSACTIONS on ENVIRONMENT and DEVELOPMENT, Venice, 2006.
49. Yfantis D, Vourdas N, Yfantis A, Kakos S, Katsori A, Yfantis N, Schmeisser D, “Metallization of insulators (plastics) using polypyrrole as precoat”, 55th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry ISE. Thessaloniki, Greece, 2004, Book of Abstracts I, p.558.
50. Yfantis D, Yfantis A, Lamprakopoulos S, Depountis S, Yfantis C, Schmeisser D., “New Environmentally Friendly Methods – Composite Coatings Based on Polypyrroles”, WSEAS TRANSACTIONS on ENVIRONMENT and DEVELOPMENT 2006; 2: 167-172.
51. Scienza LC, Thomson GE, “Electrodeposition of copper on polypyrrole-modified aluminium electrodes”, International Symposium on Aluminium Surface Science And Technology; 496-502, Aluminium surface science and technology (ASST), 2000.
52. Yfantis AD, Schmeisser D, Chemical deposition method of composite conductive polymer on aluminium alloys surfaces. Greek patent no. 1003763, 18.01.2002.

- 53.** Uribe FA, Valerio J, Gottesfeld S, “Application of conducting polymer precoat for the metallization of insulators”, *Synthetic Metals* 1993; 55-57: 3760-3765.
- 54.** Rodriguez J, Grande HJ, Otero TF. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 2 – “Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties”*, chapter 10: “Polypyrroles: from Basic Research to Technological Applications”, Wiley, Chichester, 1997.
- 55.** Λαμπρακόπουλος Στυλιανός, “Μελέτη δομής και ιδιοτήτων αγώγιμων πολυμερών της πυρρόλης και τεχνολογικές εφαρμογές αυτών”, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2008.
- 56.** Mei Z, Hu M., “An issue in time to delamination (T260) testing for PCBs”, *Electronic Circuit World Convention 10 Technical Conference Proceedings February 27, 2005*.
- 57.** Pesic B, “Copper Electrodeposition on Diffusion Barrier Films- A literature review”, 209th ECS Meeting-Denver CO, May 07-12, 2006.
- 58.** Dang W, Kubouchi M, Yamamoto S, Sembokuya H, Arai K, Tsuda K, “Decomposition Mechanism of Epoxy Resin in Nitric Acid for Recycling”, 2nd International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing (EcoDesign'01), p. 980. *Proceedings EcoDesign 2001*., 2001.
- 59.** Jovanovic VM, Terzic S, Dekanski A, “Characterization and electrocatalytic application of silver modified polypyrrole electrodes”, *J Serb Chem Soc* 2005;70: 41-49.
- 60.** Ρεντιζέλας Γ, “Εφαρμογή Προεπικαλύψεων Αγώγιμων Πολυμερών της Πυρρόλης στην Επιχάλκωση και την Επινικέλωση Μονωτών”, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα 2004.
- 61.** Radman MJ. *Common Failure Analysis Procedure*. Senior Technical Director, Trace Laboratories – East, 5 North Park Dr., Hunt Valley, MD 21030, (410) 584-9099, 2006.
- 62.** Appel G, Yfantis A, Goepel W, Schmeisser D, “Highly conductive polypyrrole films on non-conductive substrates”, *Synthetic Metals* 1996; 83: 197-200.
- 63.** Υφαντής ΑΔ, Appel G, Schmeisser D, Υφαντής ΔΚ, “Χημική Παρασκευή πολυπυρρόλης (PPY-TOS) με υψηλή αγωγιμότητα”, 15ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, Πρακτικά Τόμος Α, σελ. 107-111, Θεσσαλονίκη 1994.
- 64.** Truong TV, Olsson-Jacques CL, Russo MS, Muscat RF, “A sensor of water detection in aircraft adhesive bondlines”, *DTIC*, May, 2000.
- 65.** Georgiadou M, Veyret D, Sani LR, Alkire CR, “Simulation of Shape Evolution during Electrodeposition of Copper in the Presence of Additives”, *Journal of Electrochemical Society* 2001; 148: c54-c58.

- 66.** Pricer JT, Kushner JM, Alkirec CR, “Monte Carlo Simulation of the Electrodeposition of Copper”, *Journal of The Electrochemical Society* 2002; 149: C396-C405.
- 67.** Ghodbane O, Rou’e L, B’elanger D, “Copper electrodeposition on pyrolytic graphite electrodes: Effect of the copper salt on the electrodeposition process”, *Electrochimica Acta* 2007; 52: 5843–5855.
- 68.** Meyer H, Nichols JR, Schroer D, Stamp L, “The use of conducting polymers and colloids in the through hole plating of printed circuit boards”, *Electrochimica Acta* 1994; 39: 1325–1338.
- 69.** Milchev A, Zapryanova TH, “Nucleation and growth of copper under combined charge transfer and diffusion limitations: Part I”, *Electrochimica Acta* 2006;51: 2926–2933.
- 70.** Κάκος ΣΙ, Υφαντής ΚΔ, Υφαντής ΔΚ, “Επιχάλκωση Μονωτών Με Προεπικάλυψη Πολυπυρρόλης – Εφαρμογή Στα Τυπωμένα Κυκλώματα”, Ανακοίνωση στο 7^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 2009.
- 71.** Yfantis DC, Kakos JS, Yfantis KD, “Polypyrrole-based metallization of insulators – An application to Printed Circuit Boards (PCB)”, 1st WSEAS International Conference on Materials Science, Bucharest, 2008.
- 72.** Siau S, Vervaet A, Schacht E, Demeter U, Van Calster A, “Epoxy polymer surface modification through wet-chemical organic surface synthesis for adhesion improvement in microelectronics”, *Thin Solid Films* 2006; 495: 348-356.
- 73.** Frens G, “Depletion: a key factor in polymer adhesion”, Delft University of Technology, Laboratory of Physical Chemistry, Julianalaan 136, 2628 BL Delft, The Netherlands, Proceedings, May 25-26, 2nd International Symposium on adhesion aspects of polymeric coatings, Newark, New Jersey, 2000.
- 74.** Friedrich JF, Kruger P, Kuhn G, Schulz U, Erdmann J, Moller M, Lippitz A, Unger WES, “The role of fluorine in modifying polymer surfaces by gas and plasma pretreatment”, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), May 25-26, 2nd International Symposium on adhesion aspects of polymeric coatings, Newark, New Jersey, 2000.
- 75.** Straccia AM, Larry P. Holubka H, Holubka J, “Polymer composition, interfacial chemistry and adhesion in multilayer systems”, Ford research laboratory, May 25-26, 2nd International Symposium on adhesion aspects of polymeric coatings, Newark, New Jersey, 2000.
- 76.** Yfantis KD, Kakos JS, Lamprakopoulos S, Depountis S, Yfantis DC, “Copper Electrodeposition On Insulators (Plastics) Using Highly Conductive Polypyrrole Films”, *WSEAS Transactions on Environment and Development* 2006; 2: 1105-1109.
- 77.** Wang T.C., Hsieh T.E., Wang M.T., Su D.S., Chang C.H., Wang Y.L. and Lee J.Y.M, “Stress migration and electromigration improvement for copper dual

damascene interconnection”, Journal of Electrochemical Society, 2005, Vol.152, p.G45-G49.

78. Wan CC, “A review of the technology development of direct metallization”, Proceedings of the National Science Council, Republic of China, 1999; 23: 365-368.

79. Wenzhou Oulong Electric Co., Ltd., “Τυπικές τιμές παραμέτρων τυπωμένων κυκλωμάτων”, <http://english.mofcom.gov.cn/article/services/supplydemandofchina/cooperation/200507/20050700151421.shtml>, July 6, 2005

80. European Circuits - Τυπικές τιμές παραμέτρων τυπωμένων κυκλωμάτων <http://www.european-circuits.co.uk/useful-info/bare-board-specification.aspx>

81. Dynamic & Proto Circuits Inc (DAPC) - Τυπικές τιμές παραμέτρων τυπωμένων κυκλωμάτων - <http://dapc.com/support/faqs/> (ανακτήθηκε στις 3/2/2014)

82. Pad2Pad – Τυπικές τιμές παραμέτρων τυπωμένων κυκλωμάτων <http://www.pad2pad.com/company/capabilities.htm>

83. ANSI/IPC 6016 standard, May 1999.

84. TACONIC – Advanced Dielectric Division – Τυπικές τιμές παραμέτρων τυπωμένων κυκλωμάτων <http://www.taconic-add.com/en--technicaltopics--hybrid-multilayer.php> (ανακτήθηκε στις 3/2/2014)

85. IPC-A-600 Acceptance of Printed Wiring Boards standard.

86. Board-Level products definitions, C²I² Systems (Pty) Ltd - Τυπικές τιμές παραμέτρων τυπωμένων κυκλωμάτων για αντοχή σε θερμοκρασία, υγρασία - <http://www.cci.co.za/blp/products.html> (ανακτήθηκε στις 3/2/2014)

87. Eurocircuits – online printed circuit boards possible defects, <http://www.eurocircuits.com/index.php/component/content/article/28-glossary/267-micro-section-of-a-pth>. (ανακτήθηκε στις 4/8/2013)

88. Προδιαγραφές Τυπωμένων Κυκλωμάτων MIL–PRF–55110G.

89. Kakos SI, Yfantis DN, Yfantis KD, “Through-Hole Plating with Polypyrrole in Printed Circuit Boards”, International Review of Chemical Engineering (IRECHE), 2012.

90. Chang KH, Choe HB, Lee KJ, “Influence of titanium oxide films on copper nucleation during electrodeposition”, Materials Science and Engineering A 2005; 409: 317–328.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ/ ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ

Δημοσιεύσεις και ανακοινώσεις που προέκυψαν στα πλαίσια της παρούσης έρευνας καταγράφονται στον κατάλογο που ακολουθεί.

- Spyridon Kakos, D.K. Yfantis, “Through-Hole Plating with Polypyrrole in Printed Circuit Boards”, International Review of Chemical Engineering (Rapid Communications) - March 2012 (Vol. 4 N. 2) – Papers, March 2012
- Spyridon I. Kakos, Nikos D. Yfantis, Michalis T. Kapeleris, Dimitris K. Yfantis, “Through-hole plating with polypyrrole in printed circuit boards”, 8ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 2011.
- Σπύρος Κάκος, Κωνσταντίνος Υφαντής, Δημήτριος Υφαντής, “Επιχάλκωση μονωτών με προεπικάλυση πολυπυρρόλης – Εφαρμογή στα Τυπωμένα Κυκλώματα”, 7ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 2009.
- C. D. Yfantis, S. I. Kakos, D. K. Yfantis, “ Polypyrrole-based metallization of insulators – An application to Printed Circuit Boards (PCB)”, 1st WSEAS International Conference on Materials Science, Bucharest, 2008.
- D. K. Yfantis, S. I. Kakos, S. Lamprakopoulos S. Depountis, C. D. Yfantis, “Copper Electrodeposition on Insulators (Plastics) Using Highly Conductive Polypyrrole Films”, WSEAS Transactions on Environment and Development, Issue 8, Vol. 2, August 2006, pp. 1105-1109.
- Δ. Κ. Υφαντής, Σ. Ι. Κάκος, Σ. Δεπούνης, Κ. Δ. Υφαντής, Σ. Λαμπρακόπουλος, “Επιχάλκωση Μονωτών με αγώγιμο υμένα Πολυπυρρόλης ως προεπικάλυση”, 6ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 2007.
- D. K. Yfantis, S. I. Kakos, S. Lamprakopoulos, S. Depountis, C. D. Yfantis, “Polypyrrole-modified ABS and FR4 electrodes for use in insulators metallization”, WSEAS TRANSACTIONS on ENVIRONMENT and DEVELOPMENT, Venice, 2006.
- D.K. Yfantis, A. Katsori, S. Kakos, N. Vourdas, S. Lamprakopoulos, I. Paloumpa, D. Schmeisser and A. Yfantis, “Metallization of insulators (plastic – ABS) with in situ conductive polypyrrole precoat”, 2nd Pan-Hellenic Metallic Materials Conference, NTUA, 25-25 November 2004.
- D. Yfantis, N. Vourdas, A. Yfantis, S. Kakos, A. Katsori, N. Yfantis, D. Schmeisser, “Metallization of insulators (plastics) using polypyrrole as precoat”, International Society of Electrochemistry, 55th Annual Meeting, Thessaloniki, September 2004, Book of Abstracts I , p.558.