



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ : ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ &
ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ & ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΟΥ ΣΩΚΡΑΤΗ ΡΟΝΤΟΓΙΑΝΝΗ

**ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΕΠΟΞΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ
ΕΠΙΧΑΛΚΩΜΕΝΟΥ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ
ΑΠΟ ΑΤΜΟ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΑΝΔΡΕΑΣ Γ. ΜΠΟΥΝΤΟΥΒΗΣ

ΑΘΗΝΑ
ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2011

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον υπεύθυνο καθηγητή μου, Αντρέα Μπουντουβή που μου έδωσε τη δυνατότητα να εργαστώ σε ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον και πρωτοποριακό θέμα. Επίσης, τον ευχαριστώ για την αμέριστη καθοδήγηση και παροχή συμβουλών προκειμένου να το ολοκληρώσω με επιτυχία.

Επιπροσθέτως, οφείλω να ευχαριστήσω τους επιβλέποντές μου Dr K. Βάχλα και Dr T. Duguet στο Institut National Polytechnique de Toulouse, στη Γαλλία, για τη συνεχή και πολύπλευρη βοήθεια και συμβολή τόσο για την πραγματοποίηση της πειραματικής διαδικασίας καθώς και στην ολοκλήρωση της συνολικής διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, επιθυμώ να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου σε όλους τους υπεύθυνούς μου που συνεργάστηκαν και μου έδωσαν τη δυνατότητα να πραγματοποιήσω τη διπλωματική μου μελέτη στο Institut National Polytechnique de Toulouse, μέσω του ευρωπαϊκού προγράμματος ERASMUS.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	6
ABSTRACT	7
ΕΙΣΑΓΩΓΗ: ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ CAWA	8
Κεφάλαιο 1. ΣΥΝΘΕΤΟ ΕΠΟΞΙΚΟ ΥΛΙΚΟ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑ ΜOCVD	10
1.1 ΣΥΝΘΕΤΟ ΥΛΙΚΟ	10
1.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ (ΜOCVD).....	11
1.3 ΧΗΜΕΙΑ ΑΜΙΔΙΚΟΥ ΧΑΛΚΟΥ	14
1.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΠΙΧΑΛΚΩΣΗΣ.....	15
1.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ	17
1.6 ΠΟΡΕΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ.....	21
Κεφάλαιο 2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΠΟΞΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ	24
Κεφάλαιο 3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ.....	38
3.1 SEM	38
3.2 ΜΕΘΟΔΟΣ SEM ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΗΣ PRODEC METAL	50
3.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD).....	54
3.3.1 ΜΟΝΑΔΙΑΙΟ ΚΕΛΙ ΚΑΙ ΣΥΜΠΑΓΗΣ ΔΟΜΗ	55
3.3.2 ΣΧΗΜΑ ΤΗΣ ΚΟΡΥΦΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ (SCHERRER ΑΝΑΛΥΣΗ).....	56
3.3.3 FPP (ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΩΝ 4 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ)	58
3.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΧΑΛΚΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ.....	60

3.5	Πείραμα DLI με χρήση Gigacopper ^R (21/6/2011)	62
Κεφάλαιο 4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	68
Κεφάλαιο 5.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	71

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχοι αυτής της μελέτης είναι ο προσδιορισμός μιας κατάλληλης προετοιμασίας της επιφάνειας εποξικών δειγμάτων κι ο σχηματισμός μιας ομοιόμορφης επιχάλκωσης, ως μέρος του προγράμματος Composite Applied to Waveguides Assemblies (CAWA). Τα συμπεράσματα θα αξιοποιηθούν στα πλαίσια του CAWA που αποσκοπεί στην ανάπτυξη νέας τεχνολογίας κυματοδηγών από συνθετικό πολυμερές, το ενισχυμένο με ίνες άνθρακα εποξύ, για χρήση στον τομέα των τηλεπικοινωνιών στο διάστημα. Όσον αφορά τη μελέτη της προετοιμασίας της εποξικής επιφάνειας χρησιμοποιούνται δείγματα από εποξύ που υποβάλλονται σε διαφοροποιημένες κατεργασίες προετοιμασίας προκειμένου να προσδιοριστεί η βέλτιστη που θα καθιστά την επιφάνεια αρκούντως ενεργή στην αντίδραση απόθεσης χαλκού. Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκε απαέρωση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, «λείανση» με χαρτιά πυριτίου διαφορετικών τραχυτήτων κι έκθεση σε θάλαμο ακτινοβολίας UV διάρκειας μεταξύ δυο και τριών ωρών. Τελικά προκύπτει το συμπέρασμα ότι η κατάλληλη προετοιμασία, για να γίνει όσο το δυνατόν πιο ενεργή η εποξική επιφάνεια για την αντίδραση της απόθεσης, περιλαμβάνει τα εξής στάδια: μία ώρα απαέρωση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, «λείανση» της επιφάνειας με χαρτιά πυριτίου P4000, in situ απαέρωση σε συνθήκες πειράματος και έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για τρεις ώρες. Το συμπέρασμα αυτό χρησιμοποιείται στη συνέχεια για την προετοιμασία δειγμάτων που προορίζονται για την απόθεση χαλκού σε αντιδραστήρα άμεσης έγχυσης πρόδρομης ένωσης (Direct Liquid Injector) όπου σχηματίζεται επιχάλκωση με ιδιότητες σύμφωνες με αυτές που απαιτούνται από το CAWA. Ακολουθεί σύγκριση των ιδιοτήτων της σχηματιζόμενης επιχάλκωσης με τις αντίστοιχες εκείνης από ηλεκτραπόθεση που πραγματοποίησε η εταιρεία Prodec Metal. Προκύπτει ότι η συνολική διεργασία (προετοιμασία επιφάνειας και πειραματική διαδικασία σε αντιδραστήρα άμεσης έγχυσης πρόδρομης ουσίας) αποτελεί μία αποτελεσματική εναλλακτική μέθοδο επιχάλκωσης εποξικών επιφανειών.

ABSTRACT

The aim of the present study is to define a suitable pretreatment for surface of the epoxy/C fiber material and the form of a uniform and conductive Cu coating, being a part of the Composite Applied to Waveguides Assemblies (CAWA) project. The results of this study will be employed in the complete CAWA project aiming at designing and manufacturing innovative technology waveguides of composite polymer, epoxy/C fiber, which are going to be used in space communications applications. Samples of epoxy/C fiber were subjected to different surfaces pretreatment. Pretreatments of one hour degassing in atmospheric pressure, polishing using polishing papers of different various roughness and UV irradiation for two or three hours were used to determine the optimum surface pretreatment which will increase surface functionalization. Finally, it came out that the optimum surface pretreatment comprised one hour degassing in atmospheric pressure, polishing with P4000 polishing paper, two and a half hours in situ degassing in deposition experiment conditions and exposure in UV irradiation for three hours. This specific series of pretreatments will be used in samples that will be coated by Cu in a Direct Liquid Injector (DLI) reactor where coatings can be formed with properties close to those required for the CAWA project. A comparison between DLI coatings and those made by electrodeposition by Prodec Metal company shows that the whole experimental procedure (from surface pretreatment to DLI experiment) is an efficient alternative procedure to coat composite epoxy/C fiber surfaces.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ: ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ CAWA

Το πρόγραμμα CAWA, του οποίου η ονομασία προέρχεται από το Composite Applied to Waveguides Assemblies δηλαδή σύνθετα εφαρμοσμένα υλικά στον τομέα της συνδεσμολογίας κυματοδηγών, αποτελεί μία συνεργασία μεταξύ 4 φορέων. Των εταιρειών Mecano&ID, Citra, Cobham και του πανεπιστημιακού εργαστηρίου CIRIMAT του INP Toulouse. Στόχος της συνεργασίας είναι ο σχεδιασμός κυματοδηγών υψηλής συχνότητας που θα χρησιμοποιηθούν στον τομέα των τηλεπικοινωνιών στο διάστημα. Καθένας συνεργάτης επιτελεί ένα συγκεκριμένο ρόλο. Ειδικότερα, η εταιρεία Mecano&ID είναι ο αποκλειστικός προμηθευτής και σχεδιαστής του σύνθετου υλικού που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί και που είναι το ενισχυμένο με ίνες άνθρακα εποξύ (epoxy/C fibers). Η εταιρεία Cobham εξειδικεύεται στην τεχνολογία σημάτων υψηλής τεχνολογίας και σχετίζεται με τις τροποποιήσεις και την πώληση των κυματοδηγών. Η Citra, που υπάγεται στην Mecano&ID έχει επωμισθεί να προμηθεύει το πρόγραμμα με δείγματα πάνω στα οποία έχει γίνει απόθεση χαλκού μέσω ηλεκτροχημικής απόθεσης. Το εργαστήριο CIRIMAT είναι επιφορτισμένο να εκτελέσει την πειραματική διαδικασία απόθεσης χαλκού πάνω στο σύνθετο υλικό μέσω Χημικής Απόθεσης Ατμών χαλκού (CVD). Το πρόγραμμα CAWA περιλαμβάνει το σχεδιασμό, την κατασκευή και τη συνδεσμολογία των κυματοδηγών καθώς και την προσαρμογή των σημάτων υψηλής συχνότητας. Οι κυματοδηγοί που πρόκειται να κατασκευασθούν θα αποτελέσουν το βασικό εξάρτημα των τηλεπικοινωνιακών δορυφόρων [1]. Κάθε δορυφόρος θα διαθέτει 500-3000 κυματοδηγούς μήκους 5 εκατοστών που θα λειτουργούν σε ένα θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ -120°C και 200°C . Οι κύριες ιδιότητες που πρέπει να παρουσιάζουν είναι θερμική και μηχανική σταθερότητα. Οι νέες τεχνολογίας κυματοδηγοί πρόκειται να αντικαταστήσουν τους ήδη υπάρχοντες κυματοδηγούς αλουμινίου συντελώντας σημαντικά στη μείωση του βάρους των δορυφόρων αλλά και του συνολικού κόστους κατασκευής τους. Οι τελικές ιδιότητες των κυματοδηγών πρέπει να είναι η καλή πρόσφυση κι αντοχή του αποτεθειμένου στρώματος χαλκού στο εσωτερικό του κυματοδηγού ώστε να είναι ανθεκτικό στις θερμοκρασιακές αλλαγές για χρόνο ζωής κοντά στα 20 χρόνια. Ακόμα, το στρώμα χαλκού πρέπει να

έχει πάχος 5 nm και ηλεκτρική αντίσταση κοντά στην τιμή του σιδήρου ($1,6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) και τιμή τραχύτητας $0,4 < Ra < 0,8$. Οι παραπάνω ιδιότητες είναι πλήρως εναρμονισμένες με τους αεροδιαστημικούς κανονισμούς και νομοθεσίες.

Κεφάλαιο 1. ΣΥΝΘΕΤΟ ΕΠΟΞΙΚΟ ΥΛΙΚΟ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΟCVD

Στην παρούσα μελέτη τα δείγματα που πρόκειται να επιχαλκωθούν είναι εποξικά δείγματα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα. Σ αυτό το σύνθετο υλικό σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν οι ίνες άνθρακα καθώς συμβάλλουν στη βελτίωση της μηχανικής του αντοχής καθιστώντας το ανθεκτικό ενάντια στην κόπωση και στην ελαστική παραμόρφωση. Οι ίνες είναι ενσωματωμένες στο εσωτερικό του εποξικού υλικού και είναι πεπλεγμένες κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ενισχύουν τη δομή του και να παρουσιάζεται άκαμπτο και σκληρό.

1.1 ΣΥΝΘΕΤΟ ΥΛΙΚΟ

Το εποξύ είναι ένα συμπολυμερές κι η συνθεσή του απαιτεί δύο αντιδρώντα: τη ρητίνη και το σκληρυντή. Η ρητίνη αποτελείται από μονομερή που έχουν ένα εποξιδικό δεσμό στο άκρο τους, ενώ ο σκληρυντής είναι ένα πολυαμιδικό μονομερές. Η διαδικασία σχηματισμού του εποξικού υλικού ονομάζεται « ωρίμανση » (curing) και μπορεί να ελεγχθεί και να επηρεαστεί από τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση των συστατικών και τη μεταξύ τους αναλογία. Το εποξύ είναι γνωστό για την πολύ καλή του πρόσφυση, χημική και θερμική αντοχή και για τη χρήση του ως ηλεκτρικός και θερμικός μονωτής.

Σήμερα, τα εποξικά υλικά χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία σε πολλές εφαρμογές χάρη στις ιδιότητες που επιδεικνύουν. Συγκεκριμένα βρίσκουν εφαρμογή:

- Ως σκληρές και προστατευτικές επιφάνειες ανθεκτικές σε διάφορα χημικά, θερμότητα και διάβρωση.
- Σε ηλεκτρικά συστήματα ως επικαλυπτικά και μονωτές προστατεύοντας από σκόνη, υγρασία και βραχυκυκλώματα.
- στα πλοία ως επιδιορθωτικές επιφάνειες.
- Στην βιομηχανία αυτοκινήτων ως κολλητικά προκειμένου να ενισχύσουν την κατασκευή και τη συνδεσμολογία των διαφόρων εξαρτημάτων.

- Στις εφαρμογές της αεροπλοΐας και της αεροδιαστημικής, αντικαθιστώντας τα παλιότερης τεχνολογίας υλικά χάρη στις βελτιωμένες τους ιδιότητες
- Σε μια πληθώρα βιομηχανικών εφαρμογών επειδή συμβάλλουν σημαντικά στη μείωση του κόστους της τελικής κατασκευής ενός προϊόντος.

Όσον αφορά τις ίνες άνθρακα, είναι πολλές λεπτές πεπλεγμένες ίνες και εμφανίζουν ακαμψία, μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό, υψηλές θερμοκρασίες και δονήσεις, ενώ έχουν μικρό βάρος και μικρή θερμική διαστολή. Χάρη στις ιδιότητές τους οι ίνες χρησιμοποιούνται ευρέως ως πρόσθετα συστατικά σε άλλα υλικά προκειμένου να ενισχύσουν τη δομή του αρχικού υλικού. Γι αυτό το λόγο στη βιομηχανία βρίσκουν εφαρμογή οι ίνες αντικαθιστώντας άλλα υλικά όπως μέταλλα, καθώς προσφέρουν βελτιωμένες ιδιότητες στα υλικά που ενσωματώνονται με χαμηλό κόστος παραγωγής.



Εικόνα 1: Επιφάνεια ενός εποξικού υλικού ενισχυμένου με ίνες άνθρακα.

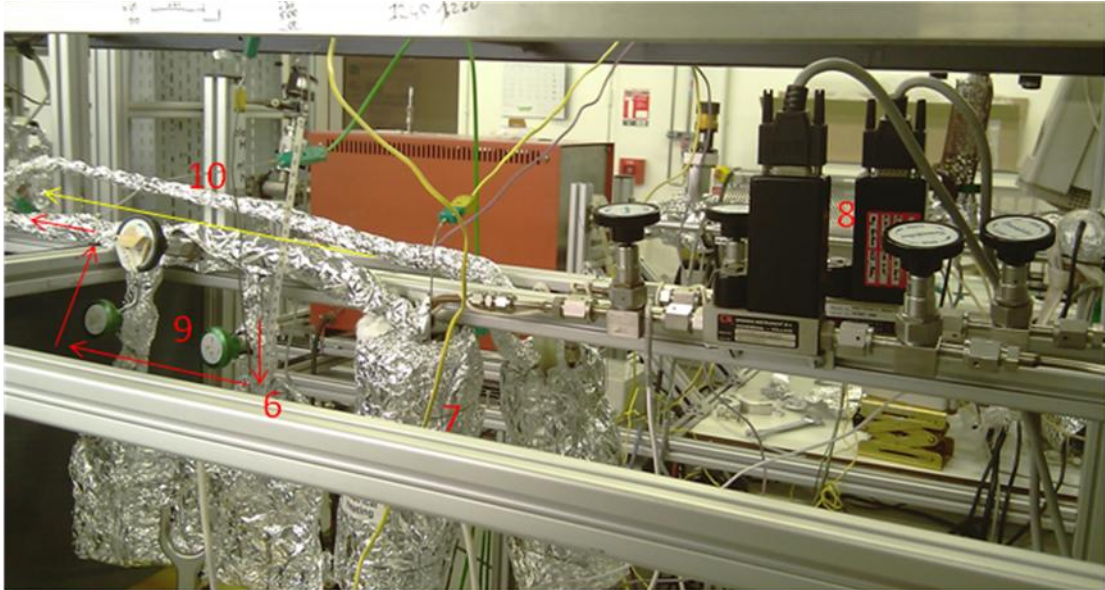
1.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ (MOCVD)

Η οργανομεταλλική απόθεση ατμών (MetalOrganic Chemical Vapor Deposition) είναι μια χημική διαδικασία κατά την οποία ατμοί μίας μεταλλικής πρόδρομης ένωσης (precursor), που φέρει το μέταλλο που θα χρησιμοποιηθεί στην απόθεση, αντιδρούν με την επιφάνεια ενός υλικού σχηματίζοντας πάνω της

μία μεταλλική επίστρωση. Στην παρούσα πειραματική διαδικασία, περιγράφεται η οργανομεταλλική απόθεση χαλκού μέσω ατμών της πρόδρομης ουσίας Cu-amd στην επιφάνεια εποξικού υλικού ενισχυμένου με ίνες άνθρακα [6]. Το σύστημα που θα χρησιμοποιηθεί γι' αυτή τη σειρά πειραμάτων αποτελείται από ένα οριζόντιο θερμών τοιχωμάτων αντιδραστήρα, έναν εξαχνωτήρα (sublimator), μία αντλία πρωτογενούς κενού, 2 γραμμές εισαγωγής και ροής αερίων και το σύστημα θέρμανσης. Στην εικόνα 2 παρουσιάζεται το σύστημα που συναρμολογήθηκε για τους σκοπούς της σειράς των πειραμάτων.



Εικόνα 2: Σύστημα απόθεσης χαλκού



Εικόνα 3: Σύστημα απόθεσης χαλκού

1: Γραμμές λειτουργίας των αερίων υδρογόνου κι αζώτου

2: Αντιδραστήρας θερμών τοιχωμάτων

3: Ρυθμιστής της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα

4: Ρυθμιστής της πίεσης του συστήματος

5: Συσκευή ρύθμισης κι ελέγχου των ροών μάζας των αερίων

6: Εξαχνωτήρας της πρόδρομης ουσίας

7: Έναλλάκτες θερμότητας των αερίων υδρογόνου και αζώτου

8: Ρυθμιστές ροής μάζας των αερίων

9: Η διαδρομή που ακολουθεί το άζωτο (φέρων αέριο) κατά τη διάρκεια πειράματος απόθεσης.

10: Η διαδρομή που ακολουθεί το άζωτο όταν δε πραγματοποιείται πείραμα απόθεσης.

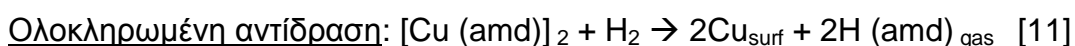
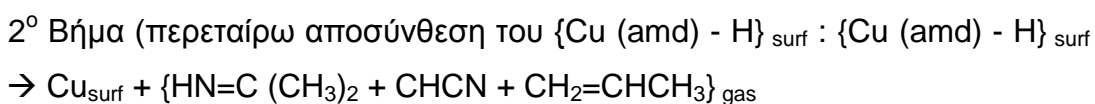
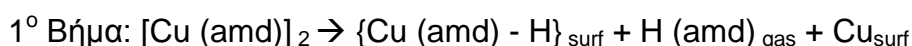
Ο αντιδραστήρας είναι το σημαντικότερο μέρος του συστήματος καθώς εκεί πραγματοποιείται η αντίδραση απόθεσης. Ωστόσο, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται και στα υπόλοιπα μέρη γιατί καθορίζουν τις συνθήκες και την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης.

1.3 ΧΗΜΕΙΑ ΑΜΙΔΙΚΟΥ ΧΑΛΚΟΥ

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στον αντιδραστήρα είναι ετερογενής φύσεως και περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση της πρόδρομης ένωσης Cu(amd) με την εποξική επιφάνεια. Η πρόδρομη ένωση είναι ο αμιδικός χαλκός (Cu(amd)) κι η χημική του ονομασία είναι Χαλκός Ι Ν,N-δισοπρόπυλοακεταμίδιο. Η συγκεκριμένη ουσία είναι μία μη οξυγονούχα ουσία και είναι πολύ ευαίσθητη στον ατμοσφαιρικό αέρα. Επομένως, καθίσταται απαραίτητο να μην έρθει σε επαφή με το ατμοσφαιρικό περιβάλλον σε κανένα στάδιο της πειραματικής διαδικασίας. Το πιο σημαντικό στάδιο είναι εισαγωγή του αμιδικού χαλκού στον εξαχνωτήρα. Αυτό γίνεται σε ένα ειδικό όργανο που είναι γνωστό ως <<κουτί με γάντια>> (glovebox) του οποίου ο εσωτερικός χώρος περιέχει ατμόσφαιρα αργού ώστε να μην επηρεάζεται η ουσία.

Εκτός της ευαισθησίας στον ατμοσφαιρικό αέρα ο αμιδικός χαλκός παρουσιάζει θερμική σταθερότητα μέχρι τους 130^o C καθώς σε υψηλότερη θερμοκρασία αρχίζει να αποσυντίθεται. Από χημικής πλευράς η συγκεκριμένη πρόδρομη ένωση φέρει δεσμούς υδρογόνου και αζώτου και τα παραπροϊόντα που σχηματίζονται κατά τη χρησιμοποίησή του εξαρτώνται από τις συνθήκες που έχουν επιλεγεί για την αντίστοιχη πειραματική διαδικασία. Ειδικότερα, σε συνθήκες κενού χωρίς την παρουσία υδρογόνου (ή κάποιου άλλου αερίου) σχηματίζονται προπένιο $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$, ακετονιτρίλιο $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ και αμινοπροπάνιο $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}$. Αντίθετα, υπό συνθήκες κενού με παρουσία υδρογόνου το μοναδικό παραπροϊόν που σχηματίζεται είναι το πρωτονιομένο H(amd), όπου amd είναι η ενωμένη στο χαλκό ουσία (ligand) που οδηγεί την πρόδρομη ένωση χαλκού μέχρι τον αντιδραστήρα όπου λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατεί αποσυντίθεται κι ελευθερώνει το χαλκό [11].

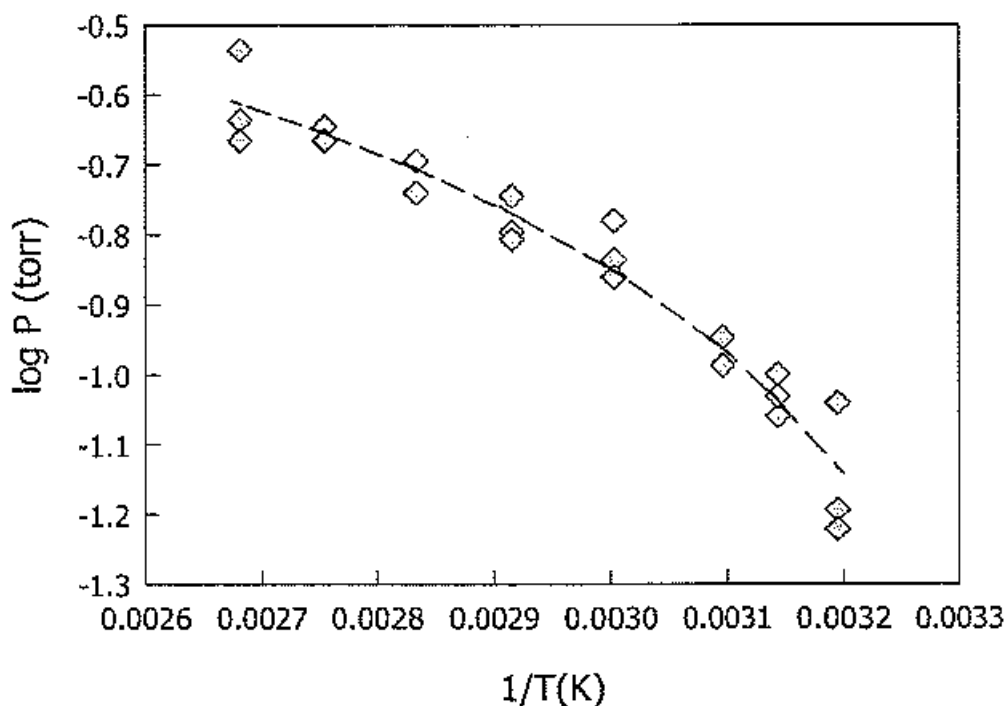
Στην παρούσα πειραματική διαδικασία, οι συνθήκες που επικρατούν είναι πίεσης 10 torr με αντίστοιχη παρουσία αερίων υδρογόνου και αζώτου. Στις συνθήκες αυτές του αντιδραστήρα και σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασίας παρατηρείται πρωτονίωση της παράπλευρης ένωσης της πρόδρομης ένωσης, λύση των δεσμών της με το χαλκό, ελευθερώνοντας τον να αλληλεπιδράσει με το εποξύ ώστε να σχηματιστεί η επιχάλκωση με παράλληλο σχηματισμό H(amd) ως παραπροϊόν. Η σειρά των αντιδράσεων που ακολουθείται κατά την απόθεση χαλκού είναι: [11]



1.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΠΙΧΑΛΚΩΣΗΣ

Όταν το πείραμα είναι σε εξέλιξη ο αμιδικός χαλκός εισέρχεται στο αντιδραστήρα με τη μορφή ατμών όπου αποσυντίθενται κι αποδεσμεύεται ο χαλκός. Η πρόδρομη ένωση εισάγεται στον εξαχνωτήρα που είναι ένα μεταλλικό πλέγμα πάνω στο οποίο τοποθετείται η πρόδρομη ένωση κι είναι άμεσα συνδεδεμένος με τη γραμμή ροής του αζώτου. Ο ρόλος του εξαχνωτήρα όπως δηλώνει κι η ονομασία του είναι να εξαχνώσει το στερεό λευκό αμιδικό χαλκό σχηματίζοντας τους απαραίτητους ατμούς για την πειραματική διαδικασία. Η θερμοκρασία στην οποία πρέπει να θερμαίνεται η συγκεκριμένη πρόδρομη ένωση για να σχηματίζει και να προμηθεύει με ατμούς είναι γύρω στους 95-98 ° C. Η θερμοκρασία πρέπει να παραμένει σταθερή εντός αυτών των ορίων γιατί αποκλίσεις ενδέχεται να προκαλέσουν πρόωρη αποσύνθεση της πρόδρομης ένωσης μέσα στον εξαχνωτήρα μειώνοντας την ποσότητα και την ποιότητα των ατμών αμιδικού χαλκού με αρνητικά αποτελέσματα στην πειραματική διαδικασία καθώς η απόθεση μπορεί να μην είναι αποτελεσματική. Γι' αυτό το λόγο, ο εξαχνωτήρας θερμαίνεται με τη χρήση ενός θερμικά ρυθμιζόμενου υδατόλουτρου. Όπως προαναφέρθηκε, ο εξαχνωτήρας βρίσκεται άμεσα συνδεδεμένος με τη

γραμμή λειτουργίας του αζώτου. Κατά τη διάρκεια του πειράματος απόθεσης, το άζωτο ρέει μέσα από τον εξαχνωτήρα συμπαρασύροντας μαζί του τους ατμούς της πρόδρομης ένωσης μεταφέροντας του στον αντιδραστήρα για να πραγματοποιηθεί η ετερογενής αντίδραση απόθεσης. Επομένως, η θερμοκρασία της γραμμής του φέροντος αερίου αζώτου πρέπει να είναι υψηλότερη ώστε ο αμιδικός χαλκός να παραμένει στην αέρια μορφή σε όλη την πορεία του μέχρι τον αντιδραστήρα. Γι αυτό οι γραμμές ροής των αερίων θερμαίνονται ώστε να αποφευχθεί επανασυμπύκνωση προκαλώντας προβλήματα στο σύστημα και στην αποτελεσματικότητα της αντίδρασης. Αξίζει να σημειωθεί ότι κι η θερμοκρασία της γραμμής υδρογόνου πρέπει να ρυθμίζεται ώστε στο σημείο ανάμειξης των δύο αερίων η θερμοκρασία να μην είναι σημαντικά χαμηλότερη επηρεάζοντας τους ατμούς της πρόδρομης ένωσης. Στη παρούσα σειρά πειραμάτων η ποσότητα του αμιδικού χαλκού ($\text{Cu}\{\text{amd}\}$) που χρησιμοποιήθηκε είναι 200 mg κι η μέγιστη τιμή του μοριακού του κλάσμα υπολογίστηκε ότι ήταν 0,025 [5].



Εικόνα 4: Μερική πίεση της πρόδρομης ένωσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του εξαχνωτήρα [5]

Τα αέρια που χρησιμοποιούνται είναι το άζωτο και το υδρογόνο. Καθένα επιτελεί μία διαφορετική λειτουργία. Το άζωτο είναι το φέρον αέριο και μεταφέρει τους ατμούς της πρόδρομης ένωσης στον αντιδραστήρα ενώ το υδρογόνο

συμμετέχει στην πρωτονίωση τους ώστε να αποδεσμεύσει το χαλκό. Αν το υδρογόνο δεν χρησιμοποιείται η αντίδραση απόθεσης δε θα παρεμποδιζόταν αλλά θα ακολουθούσε ένα διαφορετικό μηχανισμό σχηματίζοντας διαφορετικά παραπροϊόντα. Προκειμένου να επιτελέσουν αυτές τις λειτουργίες πρέπει να έχουν συγκεκριμένη ταχύτητα ροής και θερμοκρασία. Το άζωτο ρέει με $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ και το υδρογόνο με $30 \text{ cm}^3/\text{min}$. Είναι πολύ σημαντικό οι γραμμές ροής των δύο αερίων να θερμαίνονται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία ώστε να μην υπάρχει σημαντική θερμοκρασιακή διαφορά ανάμεσα στον εξαχνωτήρα όπου δημιουργούνται οι ατμοί της πρόδρομης ένωσης και στον αντιδραστήρα. Γιατί σε αντίστοιχη περίπτωση ενδέχεται να συμπυκνωθεί η πρόδρομη ένωση στα τοιχώματα των γραμμών προκαλώντας προβλήματα στο σύστημα. Η θερμοκρασία των γραμμών ροής πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 98° C και μικρότερη από 130° C όπου ο αμιδικός χαλκός αποσυντίθεται. Για να υπάρχει ομοιόμορφη μεταφορά θερμότητας και σταθερή θερμοκρασία σε όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας οι γραμμές έχουν τυλιχτεί από θερμαντική ταινία (χωρίς να ενώνονται σε κανένα σημείο γιατί μπορεί να προκληθεί τοπική αύξηση της θερμοκρασίας και συνεπαγόμενη καταστροφή της ταινίας στο συγκεκριμένο σημείο) συνδεδεμένη με ρυθμιστή θερμοκρασίας.

1.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ

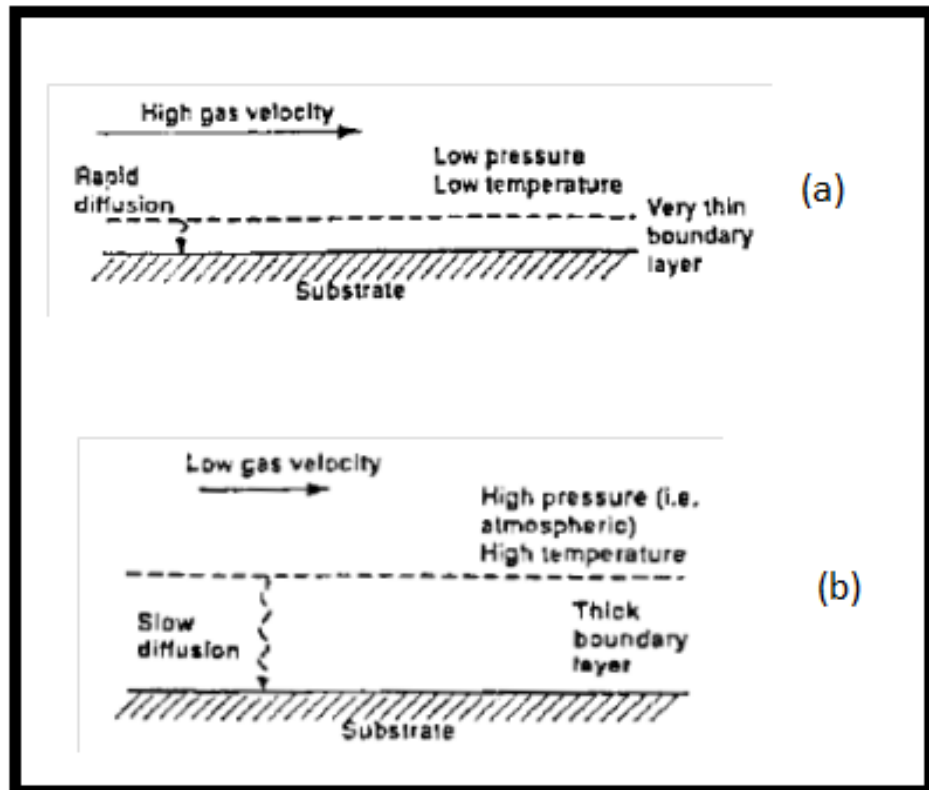
Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να περιγραφεί ο μηχανισμός και τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα θερμών τοιχωμάτων όταν ο η πρόδρομη ένωση χαλκού φθάνει στο εσωτερικό του. Παρόλο που οι ατμοί της εξαιτίας της ροής των αερίων φθάνουν γρήγορα στον αντιδραστήρα λόγω της ροής αζώτου, η απόθεση χαλκού δεν ξεκινά αμέσως. Μία σειρά βημάτων πρέπει να ακολουθηθούν πριν την απόθεση [5].

Αρχικά, οι ατμοί διαχέονται στο οριακό στρώμα της επιφάνειας του εποξικού υλικού και αφού το διασχίσουν έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια του όπου κι αντιδρούν. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται οδηγούν στην επίστρωση χαλκού στην επιφάνεια και στον ταυτόχρονο σχηματισμό παραπροϊόντων που διαχέονται με τη σειρά τους μέσω του οριακού στρώματος και τελικά απομακρύνονται από τον αντιδραστήρα και το σύστημα. Το μεγαλύτερο μέρος της

ποσότητας της πρόδρομης ένωσης ακολουθεί αυτήν την πορεία καθότι ένα άλλο μικρότερο αποσυντίθενται όσο είναι στην αέρια φάση ενώ άλλα δε συμμετέχουν σε καμία αντίδραση. Παρόλο που φαινομενικά η απόθεση χαλκού εμφανίζει πέντε βήματα στην πραγματικότητα εξαρτάται από δύο βήματα, την διάχυση των ατμών της πρόδρομης ένωσης στο οριακό στρώμα της επιφάνειας και τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται πάνω σε αυτήν [5].

Στην πρώτη περίπτωση, η πίεση κι η θερμοκρασία του συστήματος είναι χαμηλές. Οι ατμοί της πρόδρομης ένωσης ρέουν με μεγάλη ταχύτητα μέχρι τον αντιδραστήρα όπου και διαχέονται στο λεπτό οριακό στρώμα. Ωστόσο, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας η κινητική των αντιδράσεων απόθεσης είναι χαμηλή αποτελώντας και το περιοριστικό στάδιο του μηχανισμού. Αντίθετα, όταν πίεση και θερμοκρασία έχουν υψηλές τιμές τότε το οριακό στρώμα είναι παχύ ενώ οι επιφανειακές αντιδράσεις πραγματοποιούνται ταχύτατα. Το περιοριστικό στάδιο είναι η διάχυση της πρόδρομης ένωσης στο οριακό στρώμα καθώς η ταχύτητα ροής των αερίων είναι χαμηλή. Εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας του αντιδραστήρα σπάνε εύκολα και γρήγορα οι δεσμοί μεταξύ του χαλκού και των παράπλευρων ατόμων της πρόδρομης ένωσης και η αντίδραση απόθεσης λαμβάνει χώρα με υψηλό ρυθμό. Όπως γίνεται προφανές, η επιλογή των κατάλληλων τιμών πίεσης θερμοκρασίας είναι πολύ σημαντικό κομμάτι της πειραματικής διαδικασίας γιατί επηρεάζει άμεσα το πείραμα και την αποτελεσματικότητα του τελικού προϊόντος σχετικά με το ρυθμό ανάπτυξης, το πάχος και την ομοιομορφία του στρώματος χαλκού [5].

Στην παρούσα σειρά πειραμάτων η τιμή της θερμοκρασίας που επιλέχθηκε είναι 220°C και της πίεσης 10 torr. Σημειώνεται ότι πριν ξεκινήσει οποιαδήποτε σειρά πειραμάτων μπαίνει σε λειτουργία η αντλία πρωτογενούς κενού μέχρι η πίεση του συστήματος να φθάσει στο $1,4 * 10^{-2}$ mbar. Αυτό το στάδιο είναι αναγκαίο ώστε να απομακρυνθούν τυχών ακαθαρσίες που περιέχονται στον ατμοσφαιρικό αέρα ή έχουν σχηματιστεί από προηγούμενη σειρά πειραμάτων. Στη συνέχεια γίνεται η εισαγωγή των αερίων κι η πίεση ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή (10 torr όπως προαναφέρθηκε).



Εικόνα 5: Επίδραση της a) χαμηλής και b) υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης στο μηχανισμό της απόθεσης [5].

Μία αντίδραση που εξηγεί την επίδραση κάποιων παραγόντων στην τελική απόθεση χαλκού είναι:

$$F_{pr} = (F_{cg} \cdot P_T / P_{tot}) [1 - \exp(-b \cdot Q / F_{cg})]$$

Όπου:

F_{pr} , F_{cg} είναι οι ροές της πρόδρομης ένωσης και του φέροντος αερίου αντίστοιχα (σε cm^3 / min).

P_T and P_{tot} είναι η μερική πίεση της πρόδρομης ένωσης και η πίεση του συστήματος αντίστοιχα.

Q είναι η μάζα της πρόδρομης ένωσης αμιδικού χαλκού και

b ο συντελεστής μεταφοράς μάζας που εξαρτάται από τη φύση του της πρόδρομης ένωσης, τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας, την πειραματική θερμοκρασία και την απόδοση του εξαχνωτήρα στο σχηματισμό ατμών πρόδρομης ένωσης [12].

Αναφορικά με την παραπάνω εξίσωση όταν:

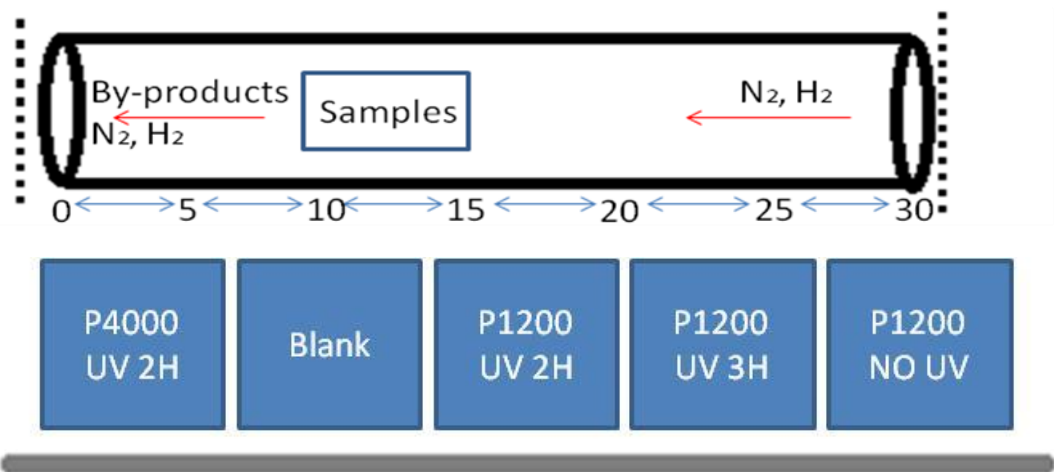
- Η ροή του φέροντος αυξάνει τότε κι η ροή της πρόδρομης ένωσης πρέπει να αυξάνει. Αυτό όμως συμβαίνει μέχρι μία μέγιστη τιμή που αντιστοιχεί στην τιμή κορεσμού του φέροντος αερίου από ατμούς πρόδρομης ένωσης $F_{pr} = b \cdot Q \cdot P_T / P_{tot}$.
- Η πίεση του συστήματος αυξάνει τότε η τιμή της ροής της πρόδρομης ένωσης μειώνεται. Υψηλή πίεση συνιστά χαμηλή ταχύτητα των αερίων αζώτου και υδρογόνου. Χαμηλή ροή του φέροντος αερίου (αζώτου) σημαίνει ότι οι ατμοί της πρόδρομης ένωσης που συμπαρασύρονται, ρέουν με μικρότερη ταχύτητα με αποτέλεσμα μικρότερη ποσότητα ατμών να φθάνει στον αντιδραστήρα όπου αντιδρά με την εποξική επιφάνεια.
- Η πειραματική θερμοκρασία αλλάζει, οπότε επηρεάζεται σημαντικά κι η ροή της πρόδρομης ένωσης. Για το σκοπό αυτό μία σειρά πειραμάτων πρέπει να πραγματοποιηθεί ώστε να διευκρινισθεί η επίδραση της θερμοκρασίας [12].

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ροή της πρόδρομης ένωσης μπορεί να αυξηθεί είτε αυξάνοντας την ποσότητα της πρόδρομης ένωσης στον εξαχνωτήρα μέχρι μία μέγιστη τιμή που αντιστοιχεί στον κορεσμό του φέροντος αερίου σε ατμούς πρόδρομης ένωσης, ή επιλέγοντας μία υψηλότερη θερμοκρασία εξαχνωσης αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την ποσότητα των παραγόμενων ατμών. Ο τρόπος που θα ακολουθηθεί εξαρτάται από το κόστος αγοράς της στερεής πρόδρομης ένωσης, τη θερμική της σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, αλλά και σε σειρές πειραμάτων μεγάλης χρονικής διάρκειας και τον όγκο του εξαχνωτήρα. Αυτές οι παράμετροι αρκετές φορές αποτελούν περιοριστικοί παράγοντες της πειραματικής διαδικασίας [12].

1.6 ΠΟΡΕΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ

Προκειμένου να διεξαχθεί ένα πείραμα απόθεσης χαλκού, μια σειρά εργασιών πρέπει να προηγηθεί ώστε να προετοιμαστεί κατάλληλα το σύστημα. Αυτές είναι κατά σειρά:

1. Ζύγιση των δειγμάτων (λίγο πριν το πείραμα)
2. Τοποθέτηση των δειγμάτων σε καθορισμένες θέσεις στο εσωτερικό του γυάλινου pyrex σωλήνα.

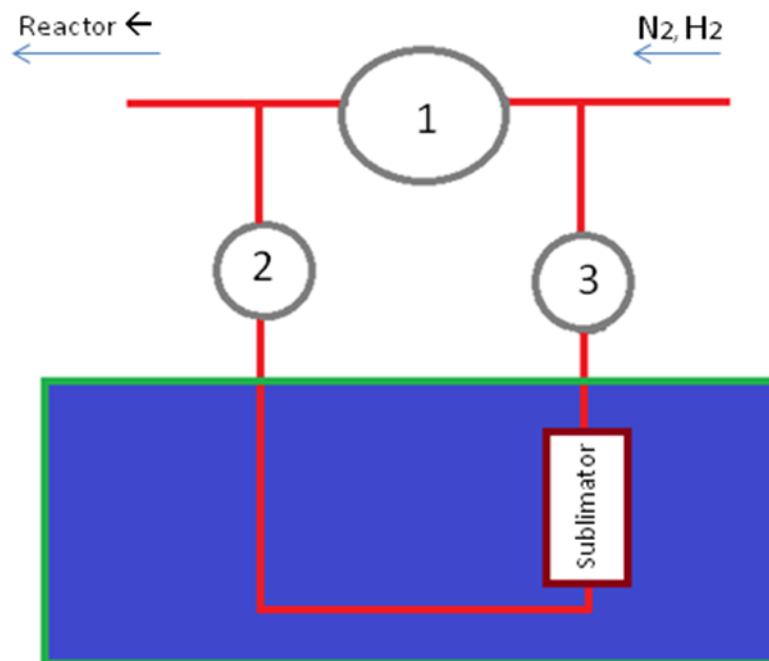


Εικόνα 6: Θέση και σειρά των δειγμάτων.

3. Λειτουργία αντλίας: Είναι απαραίτητη η λειτουργία της αντλίας ώστε να απομακρυνθούν όλες οι ακαθαρσίες που περιέχονται στο σύστημα και να διαμορφωθεί η κατάλληλη ατμόσφαιρα ώστε να πραγματοποιηθεί το πείραμα. Η αντλία που χρησιμοποιείται είναι αντλία πρωτογενούς κενού μειώνοντας την πίεση κοντά στο $1,3 - 1,4 \cdot 10^{-2}$ mbar. Πρέπει να σημειωθεί ότι συχνή είναι η ελεύθερη ροή αζώτου μέσα από το σύστημα παράλληλα με τη λειτουργία της αντλίας ώστε να είναι πιο αποτελεσματική η απομάκρυνση των μη επιθυμητών ουσιών.
4. Θέρμανση συστήματος: Όταν η τιμή της πίεσης πέσει στην επιθυμητή τιμή ξεκινά η θέρμανση του συστήματος που περιλαμβάνει τη θέρμανση του αντιδραστήρα, της θερμαντικής ταινίας που καλύπτει τις γραμμές των αερίων, τους εναλλάκτες των αερίων καθώς και το υδατόλουτρο. Κατά τη θέρμανση του

συστήματος, οι γραμμές ροής του υδρογόνου και του αζώτου καλύπτονται με αλουμινόχαρτο (ή αντίστοιχο υλικό) ώστε να μειωθούν οι απώλειες θερμότητας και η θερμοκρασία παντού να μην παρουσιάζει αποκλίσεις.

5. Κλείσιμο βάνας bypass κι άνοιγμα βάνας εξαχνωτήρα: Το πείραμα απόθεσης ξεκινά ακριβώς όταν το άζωτο περνά από τον εξαχνωτήρα μεταφέροντας τους ατμούς στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.



Εικόνα 7: Τα δύο διαφορετικά μονοπάτια ροής του φέροντος αερίου αζώτου.

Στην εικόνα 7 παρουσιάζονται οι δύο πιθανές πορείες που μπορεί να ακολουθήσει το φέρον αέριο. Όταν η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα φτάσει στους 220°C τότε ξεκινά το πείραμα απόθεσης. Ενώ ακόμα η βάνα 1 είναι ανοιχτή ανοίγουν οι βάνες 2 και 3. Μετά κλείνει ερμητικά η βάνα 1 ώστε το άζωτο να περνά εξολοκλήρου από τη γραμμή της πρόδρομης ένωσης (πορεία $3 \rightarrow 2$). Είναι σημαντικό να ακολουθηθεί αυτή η διαδικασία διαφορετικά σημαντικά προβλήματα ενδέχεται να προκληθούν. Για παράδειγμα, στην περίπτωση που ενώ η βάνα 1 είναι ανοιχτή κι η βάνα 2 κλειστή, αν ανοιχτεί η βάνα 3 τότε ποσότητα αερίου αζώτου θα διέλθει από την πρόδρομη ένωση εξαχνώνοντάς την. Καθώς η βάνα 2 είναι κλειστή τότε οι ατμοί της πρόδρομης ένωσης θα κινηθούν προς τη βάνα 1 (

ακολουθώντας αντίθετη πορεία) και θα διασκορπιστούν σε όλη τη γραμμή ροής του αζώτου μολύνοντας και το υπόλοιπο σύστημα.

1. Έναρξη πειράματος απόθεσης.
2. Τέλος πειράματος απόθεσης.
3. Ψύξη του αντιδραστήρα και του υπόλοιπου συστήματος: Όλοι οι ρυθμιστές θερμοκρασίας απενεργοποιούνται και το σύστημα αφήνεται να ψυχθεί. Παράλληλα μπορεί να ρέει άζωτο ώστε να επιταχύνει τη διαδικασία ψύξης. Είναι σημαντικό καθ' όλη τη διάρκεια της ψύξης το σύστημα να είναι σε συνθήκες πίεσης 10 torr γιατί σε αντίθετη περίπτωση υπάρχει κίνδυνος προσρόφησης υγρασίας από τα δείγματα επηρεάζοντας σημαντικά τις μετρήσεις αλλά και το τελικό φιλμ χαλκού που έχει σχηματιστεί.
4. Ζύγιση των δειγμάτων (μετά το τέλος του πειράματος).
5. Χαρακτηρισμός δειγμάτων.

Κεφάλαιο 2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΠΟΞΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ

Στόχος της συγκεκριμένης σειράς πειραμάτων είναι να αποσαφηνιστεί η επίδραση της χρονικής διάρκειας της απόθεσης και της διαφορετικής επιφανειακής προετοιμασίας των δειγμάτων στο ρυθμό ανάπτυξης, πάχος, δομή και ηλεκτρική αγωγιμότητα του φιλμ χαλκού που σχηματίστηκε στα δείγματα από ενισχυμένο με ίνες άνθρακα εποξικού υλικού. Επίσης, οι ιδιότητες του συγκρίνονται με τις αντίστοιχες του φιλμ χαλκού που σχηματίστηκε με τη μέθοδο της ηλεκτραπόθεσης από την εταιρεία Prodec Metal.

Για να επιτευχθούν οι παραπάνω στόχοι, σημαντικό είναι να γίνει αποτελεσματική επιμετάλλωση του σύνθετου υλικού με ένα παχύ και αγωγίμο στρώμα χαλκού ικανό να χρησιμοποιηθεί στις αεροδιαστημικές εφαρμογές. Μία από τις χαρακτηριστικές ιδιότητες του συνθετικού αυτού πολυμερούς είναι η ανθεκτικότητα που παρουσιάζει ενάντια στα χημικά και στις χημικές αλληλεπιδράσεις. Το φιλμ χαλκού σχηματίζεται ύστερα από απόθεση χαλκού μέσω χημικών αλληλεπιδράσεων με την εποξική επιφάνεια. Για να είναι εφικτή η απόθεση, ακολουθείται μία συγκεκριμένη κατεργασία της επιφάνειας που περιλαμβάνει έκθεση των δειγμάτων σε UV ακτινοβολία. Τα δείγματα εισάγονται σε ένα ειδικά διαμορφωμένο θάλαμο που περιέχει 4 λάμπες UV ακτινοβολίας ισχύος 64 W η καθεμιά. Η χρονική διάρκεια της έκθεσης των δειγμάτων εξαρτάται από την πειραματική διαδικασία. Η ακτινοβολία UV συμβάλλει σημαντικά στην ενεργοποίηση της επιφάνειας των δειγμάτων καθιστώντας την πιο «ευάλωτη» σε χημικές αλληλεπιδράσεις. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η ενέργεια της ελεύθερης επιφάνειας ευνοώντας την αντίδραση απόθεσης χαλκού [15].

Το εποξικό υλικό που χρησιμοποιείται αποτελείται κυρίως από άνθρακα, άζωτο και οξυγόνο σχηματίζοντας ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ τους. Όταν τα η πρόδρομη ένωση εισέρχεται στην υψηλή θερμοκρασία του αντιδραστήρα αλληλεπιδρά με την εποξική επιφάνεια και προσροφάται. Τα σημεία αλληλεπίδρασης της επιφάνειας είναι τα άτομα αζώτου και οξυγόνου. Αυτό σημαίνει ότι αν αυξηθεί ο αριθμός των συγκεκριμένων ατόμων τότε θα ευνοηθεί η πυρήνωση του χαλκού και η θα αυξηθεί η πυκνότητα των κόκκων του στην εποξική επιφάνεια [15]. Η χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσία οξυγόνου, συμβάλλει

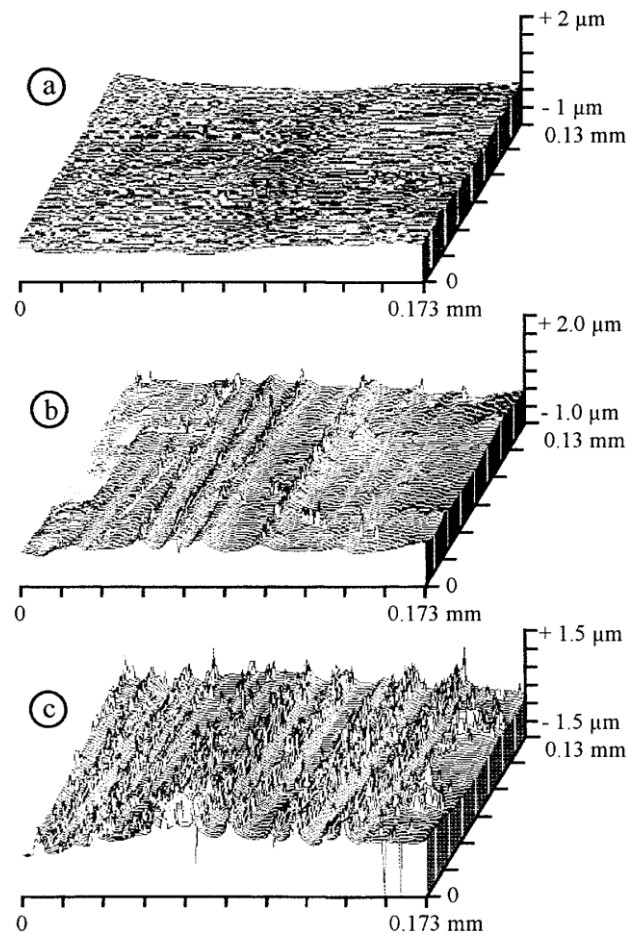
σημαντικά στο σχηματισμό δεσμών C=O, C-OH C≡N, δεσμών υψηλής ενέργειας καθιστώντας την επιφάνεια πιο δραστική σε αλληλεπιδράσεις με άλλα μόρια. Η πρόδρομη ένωση χαλκού αλληλεπιδρά αποτελεσματικά με την επιφάνεια, προσροφάται και διασκορπίζεται πάνω της σχηματίζοντας πυρήνες χαλκού, το αρχικό στάδιο για τη διαμόρφωση του μεταλλικού φιλμ. Όσο πιο ενεργή είναι η επιφάνεια τόσο μεγαλύτερη ποσότητα πρόδρομης ένωσης θα προσροφηθεί σχηματίζοντας ένα πιο ομοιόμορφο και παχύ μεταλλικό στρώμα [15].

Πειράματα έχουν καταδείξει ότι η ακτινοβολία επιφάνειας με υπεριώδη ακτινοβολία παρουσίας οξυγόνου μειώνει την αναλογία δεσμών C=C και C-H αυξάνοντας αντίστοιχα την αναλογία των δεσμών C=O. Στον πίνακα 1 παρατηρείται ότι η αναλογία O/C βελτιώνεται κατά 82% ενώ η αναλογία C=C/C-H μειώνεται κατά 17%.

Πίνακας 1: Τύπος και συμβολή δεσμού πριν και μετά την ακτινοβολία της επιφάνειας του σύνθετου υλικού [15].

XPS Peaks	Contributions	B.E. (eV)	Assignment ^a	Untreated	H ₂ O/ UV	O ₂ / UV	O ₂ / Plasma
				(%)	(%)	(%)	(%)
C 1s	C1	285.0	C—C/C—H	64	65	53	46
	C2	286.4	C—O/C—N	28	21	28	33
	C3	287.6	C—C=O/O—C—O	4	9	9	14
	C4	288.8	O=C=O/N—C=O	4	5	11	7
N 1s	N1	400.0	N—C/N—H	100	56	62	46
	N2	400.9	N—C=O	—	44	38	38
	N3	402.4	NO _x	—	—	—	16
O 1s	O1	532.3	C—C=O/O—C=O/ N—C=O	74	71	66	55
	O2	533.6	C—O—C/C—OH	26	29	34	45
O/C at. ratio (%) ^b		—	—	22	25	40	43

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία έχει σαν αποτέλεσμα να καθιστά την επιφάνεια πιο τραχιά, δημιουργώντας νέες περιοχές όπου χαλκός μπορεί να προσροφηθεί. Ωστόσο, έκθεση για μεγάλο χρονικό διάστημα μπορεί να οδηγήσει σε αποσύνθεση κι αλλοίωση της επιφάνειας αντί ενεργοποίησή της [15].



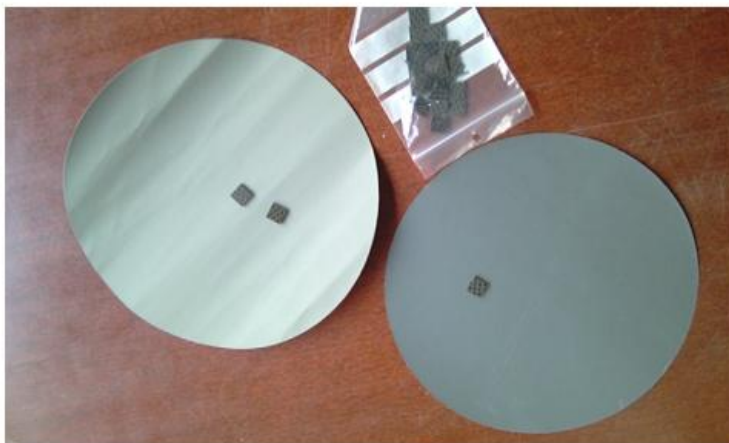
Εικόνα 8: Επίδραση της υπερκρίθους ακτινοβολίας στην επιφάνεια του σύνθετου εποξικού υλικού a) όταν δεν έχει εκτεθεί καθόλου, b) μετά από 30 δευτερόλεπτα και c) μετά από 15 λεπτά [15].

Η προκατεργασία της επιφάνειας με χρήση υπερκρίθους ακτινοβολίας O₂/UV είναι μία από πολλές αντίστοιχες διαδικασίες που στοχεύουν στην βελτίωση όλων των παραγόντων ώστε να γίνει η απόθεση κάτω από βέλτιστες συνθήκες. Άλλες κατεργασίες είναι η «λείανση ή ραφινάρισμα» της επιφάνειας (polishing) κι η απαέρωση του δείγματος (outgassing) [15].



Εικόνα 9: Θάλαμος UV. Περιέχει 4 λάμπες υδραργύρου 64 W (NNI 60/35 XL) και το εύρος ακτινοβολίας κυμαίνεται από 185 έως 254 nm.

Η «λείανση» της επιφάνειας επιτυγχάνεται με τη χρήση χαρτιών πυριτίου καθορισμένης τραχύτητας ώστε τελικά η επιφάνεια να αποκτήσει μία ομοιόμορφη και καθορισμένη τραχύτητα στο σύνολό της. Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν χαρτιά πυριτίου P1200 και P4000. Η διαδικασία της «λείανσης» περιλαμβάνει «λείανση» 30 δευτερολέπτων κάθε πλευράς ακολουθούμενο από πλύσιμο με νερό και τελική απομάκρυνση του νερού με χρήση αέριου αργού (Ar) η συμπιεσμένου ξηρού αέρα.



Εικόνα 10: Τα P4000 και P1200 χαρτιά πυριτίου που χρησιμοποιήθηκαν για τη «λείανση» της εποξικής επιφάνειας.

Η απαέρωση των δειγμάτων είναι μία σημαντική διαδικασία καθώς συμβάλλει στην απομάκρυνση των προσροφημένων και ταχύτατα διαχεομένων μορίων και υγρασίας από τη συνολική μάζα τους. Ειδικότερα, τα δείγματα εισάγονται στο εσωτερικό αντιδραστήρα και θερμαίνονται σε υψηλή θερμοκρασία ώστε να απομακρυνθούν οι πτητικές προσμίξεις που μπορεί να έχουν προσροφήσει τα δείγματα από το περιβάλλον ή από προηγούμενες κατεργασίες. Οι ουσίες αυτές δεν πρέπει να παραμείνουν στο εσωτερικό των δειγμάτων γιατί αποτελούν παράγοντες που επηρεάζουν την καλή πρόσφυση της επιχάλκωσης στην επιφάνεια τους κι εμποδίζουν τους ατμούς της πρόδρομης ένωσης να πλησιάσουν και να αλληλεπιδράσουν με την ελεύθερη επιφάνεια τους κατά τη διάρκεια ενός πειράματος απόθεσης. Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η απαέρωση εξαρτάται από το πολυμερές από το οποίο αποτελείται το σύνθετο υλικό και δεν πρέπει να ξεπερνά τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων απόθεσης η απαέρωση των δειγμάτων έλαβε χώρα σε θερμοκρασία 200°C για 1 ώρα καθώς η T_g του ενισχυμένου με ίνες άνθρακα εποξικού υλικού είναι 210°C .



Εικόνα 11: Σύστημα απαέρωσης: Αποτελείται από το φούρνο, ένα ρυθμιστής θερμοκρασίας κι ένα θερμοζεύγος που τοποθετείται στο κέντρο του φούρνου όπου βρίσκονται τα δείγματα.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων απόθεσης. Σε κάθε πείραμα υπολογίζεται η ποσότητα χαλκού που αποτέθηκε σε 4 διαφορετικής επιφανειακής προετοιμασίας εποξικά δείγματα:

- NO UV : 1 ώρα απαέρωση σε ατμοσφαιρικής συνθήκες και «λείανση» με χαρτί πυριτίου P1200.
- UV 2H: 1 ώρα απαέρωση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, «λείανση» με χαρτί πυριτίου P1200 και έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 2 ώρες.
- UV 3H: 1 ώρα απαέρωση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, «λείανση» με χαρτί πυριτίου P1200 και έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 3 ώρες.
- P400: 1 ώρα απαέρωση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, «λείανση» με χαρτί πυριτίου P4000 και έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 2 ώρες.

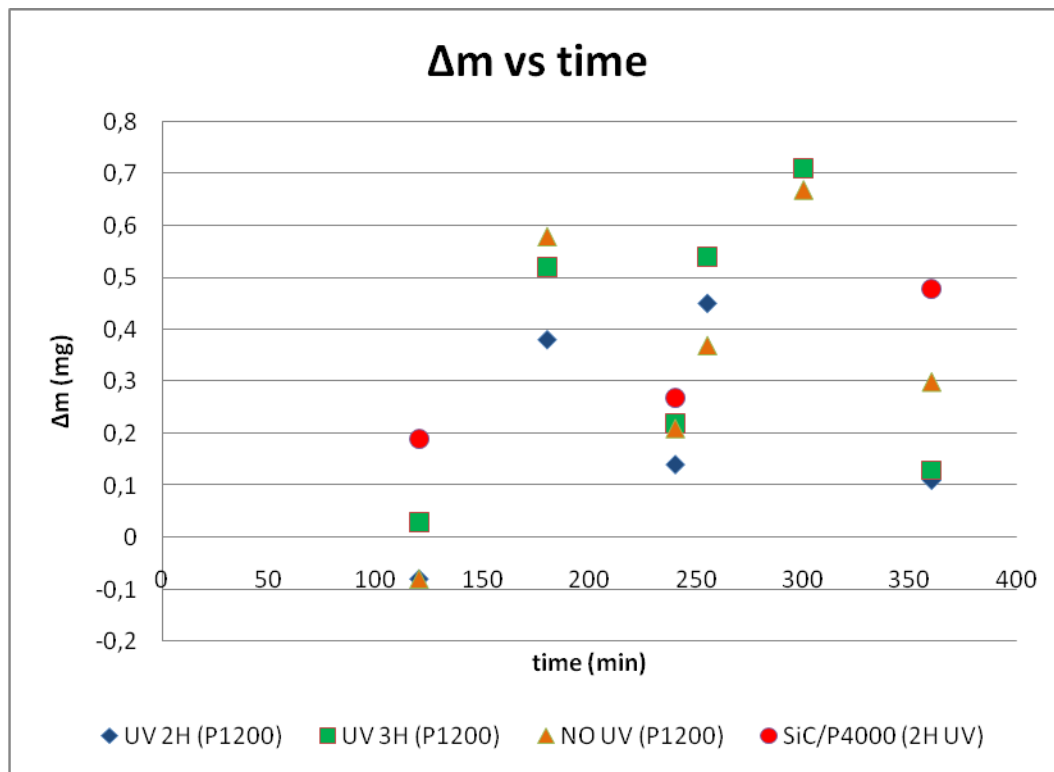
Πίνακας 2: Αποτελέσματα της σειράς των πειραμάτων απόθεσης.

	Samples	t(min)	Δm Cu (mg)
24/2/2011	UV2H	180	0,38
	UV3H		0,52
	NO UV		0,58
25/2/2011	UV2H	300	0,71
	UV3H		0,71
	NO UV		0,67
9/3/2011	UV2H	255	0,45
	UV3H		0,54
	NO UV		0,37
31/3/2011	P4000	240	0,27
	UV2H		0,14
	UV3H		0,22
	NO UV		0,21
4/4/2011	P4000	120	0,19
	UV2H		-0,08
	UV3H		0,03
	NO UV		-0,08
8/4/2011	P4000	360	0,48
	UV2H		0,11
	UV3H		0,13
	NO UV		0,3
26/5/2011	P4000	360	1,27
	UV2H		1,32
	UV3H		1,29
	NO UV		1,31

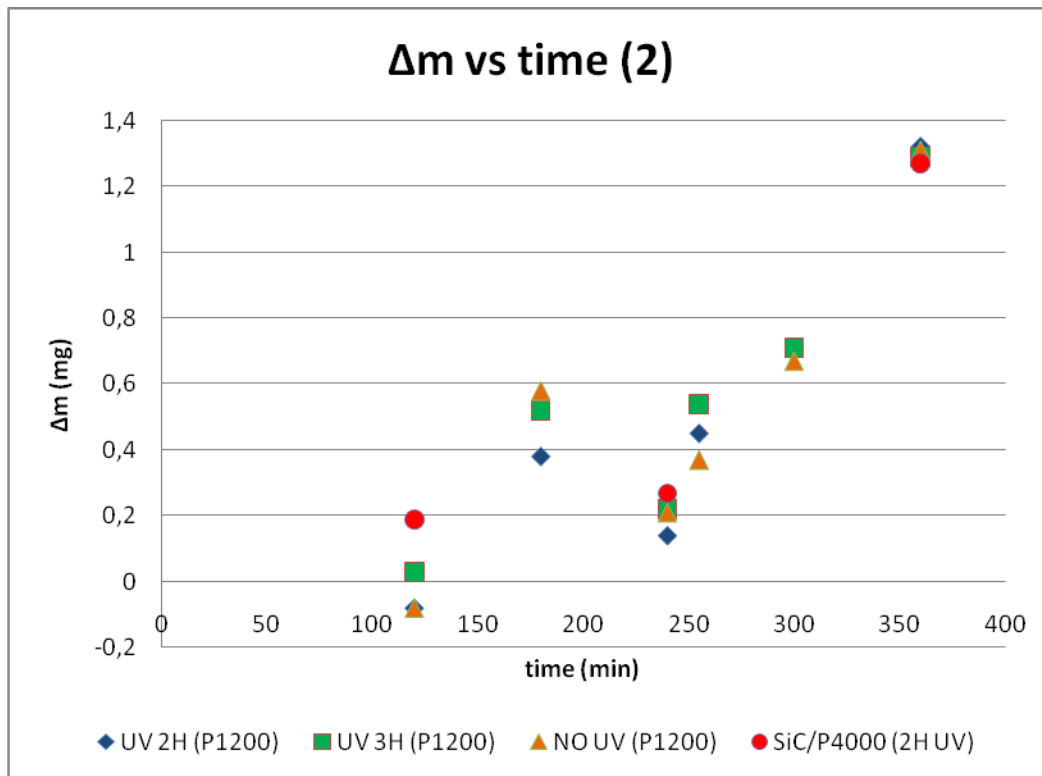
Το πείραμα των 360 λεπτών πραγματοποιήθηκε δύο φορές γιατί την πρώτη φορά η ποσότητα του αποθεμένου χαλκού ήταν μικρότερη του πειράματος διάρκειας 300 λεπτών και συγκρίσιμη με την αντίστοιχη του πειράματος 255 λεπτών.

Πίνακας 3: Αποτελέσματα της σειράς πειραμάτων απόθεσης.

t (min)	UV2H	UV3H	NO UV	P4000
120	-0,08	0,03	-0,08	0,19
180	0,38	0,52	0,58	-
240	0,14	0,22	0,21	0,27
255	0,45	0,54	0,37	-
300	0,71	0,71	0,67	-
360	0,11	0,13	0,3	0,48
360	1,32	1,29	1,31	1,27



Εικόνα 12: Ποσότητα αποτεθειμένου χαλκού (mg) σε σχέση με τη χρονική διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και την προκατεργασία των δειγμάτων.



Εικόνα 13: Ποσότητα αποθεθειμένου χαλκού (mg) σε σχέση με τη χρονική διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και την προκατεργασία των δειγμάτων.

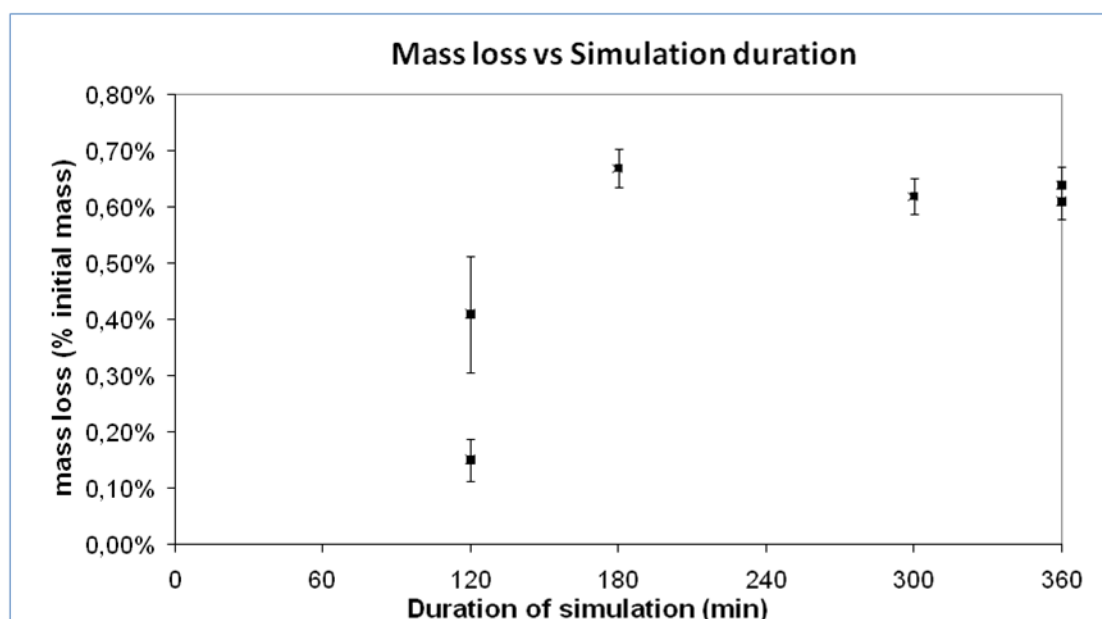
Στις εικόνες 12 και 13 παρουσιάζεται η μεταβολή της ποσότητας του χαλκού που αποτέθηκε στην εποξική επιφάνεια των δειγμάτων σε σχέση με την προετοιμασία της επιφάνειάς τους και της χρονικής διάρκειας του πειράματος απόθεσης. Καθότι, η πίεση κι η θερμοκρασία του συστήματος κι οι ροές των αερίων αζώτου κι υδρογόνου και των ατμών της πρόδρομης ένωσης παραμένουν σταθερές σε όλα τα πειράματα, η μοναδική παράμετρος που επηρεάζει την απόθεση είναι η χρονική διάρκεια της. Διαπιστώνεται, όμως, ότι ανεξάρτητα από τη χρονική διάρκεια της απόθεσης, η ποσότητα του αποθεθειμένου χαλκού άλλοτε είναι περισσότερη κι άλλοτε λιγότερη. Στην πρώτη εκτέλεση, η μάζα του χαλκού που αποτέθηκε ήταν κάτω από 0,5 mg ,με μέγιστη τιμή αυτή των 0,4 mg του δείγματος που είχε ακτινοβοληθεί με UV ακτινοβολία για δύο ώρες και είχε υποστεί κατεργασία «λείανσης» με χαρτί πυριτίου P4000. Στη δεύτερη εκτέλεση, η ποσότητα χαλκού που αποτέθηκε ήταν σημαντικά περισσότερη, μεγαλύτερη της τιμής του 1 mg, και υπολογίστηκε ότι είναι κοντά στα 1,3 mg, παραπλήσια για όλα τα δείγματα. Αυτό καταδεικνύει ότι στη δεύτερη εκτέλεση η απόθεση χαλκού δεν επηρεάστηκε από τη διαφορετικότητα των προκατεργασιών που είχαν υποστεί τα

δείγματα. Αντίθετα στην πρώτη εκτέλεση, παρόλο που η ποσότητα του αποθεμένου χαλκού ήταν λιγότερη (σε σχέση με αυτά της δεύτερης εκτέλεσης), οι διαφορετικές προετοιμασίες της επιφάνειας των δειγμάτων επηρέασαν σημαντικά την τελική ποσότητα. Με μία πιο λεπτομερή ανάλυση των δύο εικόνων παρατηρείται ότι οι διαφορετικές προκατεργασίες που επιβλήθηκαν στις επιφάνειες των δειγμάτων επηρέασαν σημαντικά την ποσότητα χαλκού που αποτέθηκε παρόλο που τα αποτελέσματα σε σχέση με το χρόνο παρουσιάζουν διακυμάνσεις. Ειδικότερα, διακρίνεται μία συγκεκριμένη σειρά προκατεργασιών επιφάνειας να έχει καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τις άλλες. Πρόκειται για αυτήν που περιλαμβάνει 1 ώρα απαέρωσης, ακτινοβολήση σε UV για 2 ώρες και «λείανση» με χαρτί πυριτίου P4000. Σε όλη τη σειρά πειραμάτων εμφανίζει άλλοτε υψηλότερη ποσότητα χαλκού (πειράματα 120, 240, 360 λεπτών στην 1^η εκτέλεση) ή παραπλήσια τιμή με τις υπόλοιπες (πειράματα 180, 255, 300 και 360 λεπτών στη 2^η εκτέλεση). Επομένως, αυτό που μπορεί να εξαχθεί από τη σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στον οριζόντιο αντιδραστήρα θερμών τοιχωμάτων είναι η εύρεση μίας κατάλληλης προκατεργασίας επιφάνειας που θα χρησιμοποιηθεί σε μία νέα σειρά πειραμάτων σε αντιδραστήρα άμεσης έγχυσης πρόδρομης ένωσης (DLI), όπου η απόθεση στα εποξικά δείγματα θα πραγματοποιηθεί με έγχυση πρόδρομης ένωσης ώστε να ελεγχθεί και μελετηθεί το πάχος κι οι λοιπές ιδιότητες της επιχάλκωσης.

Κάτι που δε διακρίνεται στις εικόνες 12 και 13 αλλά είναι σημαντικό και καθοριστικό για την ακρίβεια της αποθεμένης ποσότητας χαλκού είναι η σειρά πειραμάτων προσομοίωσης που διεξήχθη παράλληλα με τα πειράματα απόθεσης χαλκού. Στα πειράματα απόθεσης τα εποξικά δείγματα υποβάλλονται στις ίδιες πειραματικές συνθήκες (και χρονική διάρκεια) με τα πειράματα απόθεσης χωρίς όμως να υπάρχει ροή των ατμών της πρόδρομης ένωσης προς τον αντιδραστήρα. Στόχος των πειραμάτων προσομοίωσης είναι να αποσαφηνιστεί η συμπεριφορά του σύνθετου υλικού κι η ποσότητα της μάζας που χάνει λόγω της παραμονής του στην υψηλή θερμοκρασία των 220° C στον αντιδραστήρα. Ενώ η πίεση και θερμοκρασία κι η ροή των αερίων παραμένουν ίδιες, συχνά η χρήση του αερίου υδρογόνου μπορεί να παραληφθεί αφού δεν υπάρχει ροή πρόδρομης ένωσης που να απαιτεί την παρουσία του.

Πίνακας 4: Ποσοστό απώλειας μάζας σε σχέση με τη χρονική διάρκεια των πειραμάτων προσομοίωσης.

Time (min)	% mass loss
120	0,15
120	0,41
180	0,67
300	0,62
360	0,64
360	0,61



Εικόνα 14: Ποσοστό απώλειας μάζας του εποξικού υλικού σε σχέση με την χρονική διάρκεια του πειράματος προσομοίωσης.

Αυτό που προέκυψε από τη σειρά των πειραμάτων προσομοίωσης είναι ότι τα εποξικά δείγματα χάνουν ένα πολύ μικρό ποσοστό της αρχικής τους μάζας. Επίσης, παρατηρήθηκε πως το ποσοστό απώλειας μάζας αυξάνει όσο μεγαλώνει η χρονική διάρκεια του πειράματος για πειράματα διάρκειας μέχρι 3 ώρες ενώ για πειράματα μεγαλύτερης διάρκειας το ποσοστό παραμένει σχετικά σταθερό παρουσιάζοντας πολύ μικρές διακυμάνσεις. Το ποσοστό στο οποίο σταθεροποιείται η απώλεια μάζας είναι κοντά 0,6-0,7% της αρχικής μάζας του δείγματος. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα εποξικά δείγματα μετά από 3 ώρες παρουσίας στους 220⁰C του αντιδραστήρα σταματούν να χάνουν μάζα. Επίσης, παρατηρείται ότι το ποσοστό απώλειας μάζας των εποξικών δειγμάτων δεν παραμένει σταθερό για κάθε πείραμα προσομοίωσης. Αυτό σημαίνει ότι μετά την ολοκλήρωση του

πειράματος απόθεσης πρέπει να ακολουθήσει το αντίστοιχο πείραμα προσομοίωσης ώστε να υπολογίζεται ορθά η ποσότητα Δm του αποθεθειμένου χαλκού.

Οι μετρήσεις καταδεικνύουν ότι κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιούνται δύο παράλληλα φαινόμενα, η χημική απόθεση χαλκού και η απαέρωση του εποξικού δείγματος. Η παράλληλη εξέλιξη των δύο φαινομένων δύναται να αποτελέσει παράγοντα παρεμπόδισης της απόθεσης χαλκού. Κι αυτό γιατί η απομάκρυνση των προσμίξεων μέσω μηχανισμών διάχυσης από το οριακό στρώμα ενδέχεται να δυσκολεύει την διάχυση της πρόδρομης ένωσης προς την επιφάνεια των δειγμάτων. Επομένως, στην πειραματική διαδικασία προστίθεται ένα επιπλέον βήμα, το βήμα μίας απαέρωσης μέσα στον αντιδραστήρα του συστήματος απόθεσης. Πρόκειται για μία «in situ» απαέρωση που προηγείται του πειράματος απόθεσης αλλά πραγματοποιείται στις ίδιες συνθήκες κι έχει διάρκεια 2,5 ώρες.

Στη συνέχεια υπογραμμίζονται οι πιθανές αιτίες που μπορεί να επηρέασαν τα αποτελέσματα των πειραμάτων απόθεσης. Αρχικά, ο αντιδραστήρας στον οποίον πραγματοποιήθηκαν όλα τα πειράματα την περίοδο 9/3/2011 με 30/3/2011 χρησιμοποιήθηκε για κάποια άλλη πειραματική διαδικασία σχετικά με απόθεση TiO_2 . Μετά το πέρας της νέας πειραματικής διαδικασίας ο αντιδραστήρας δεν μπορούσε να λειτουργήσει τόσο αποτελεσματικά όπως πριν. Επίσης, κατά τη διάρκεια πολλών πειραμάτων συνέβησαν διακοπές ρεύματος προκαλώντας αναγκαστική παύση των πειραμάτων και επανέναρξή τους. Τέτοιες διακοπές είχαν διάρκεια μέχρι και 30 λεπτά στα οποία η πρόδρομη ένωση χαλκού από $98^\circ C$ μετέβαινε στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και ξανά θερμαινόταν στην ίδια υψηλή θερμοκρασία. Αυτό καθιστούσε δυνατή την προσκόλληση της στα τοιχώματα των γραμμών λειτουργίας του συστήματος. Ακόμη, σημαντικός παράγοντας είναι και η «γήρανση» του αμιδικού χαλκού. Όπως παρατηρήθηκε όταν η ίδια ποσότητα της πρόδρομης ένωσης παρέμενε στον εξαχνωτήρα για αρκετές μέρες ή επαναχρησιμοποιούταν για παραπάνω από δύο πειράματα, μετά η συμπεριφορά του δεν ήταν παρόμοια όπως αν γινόταν χρήση μίας καινούργιας ποσότητας. Επομένως, καθίσταται αναγκαία η αλλαγή της πρόδρομης ένωσης ανάμεσα στα πειράματα καθώς κι ο σωστός προγραμματισμός τους ώστε να αποφεύγεται παραμονή της πρόδρομης ένωσης στον εξαχνωτήρα για αρκετό χρονικό διάστημα.

Κι αυτό γιατί ενδέχεται να ξεκινήσει η πρόδρομη ένωση να αποσυντίθεται ή να συμπυκνώνεται πάνω στο πλέγμα επηρεάζοντας άμεσα το μοριακό κλάσμα του στον εξαχνωτήρα και έπειτα στον αντιδραστήρα.

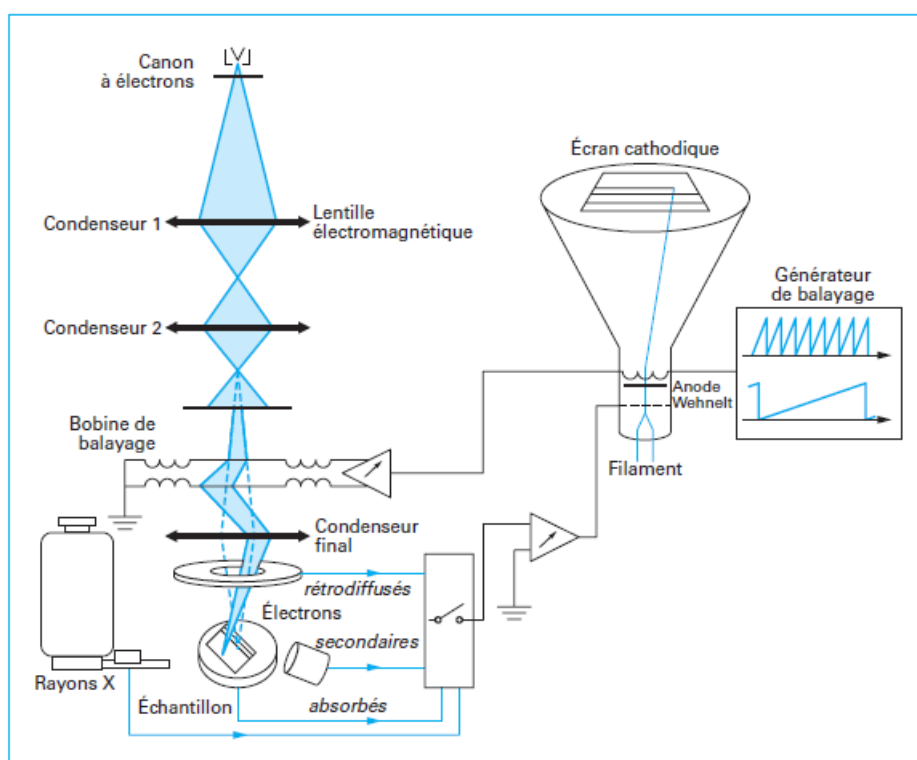
Πίνακας 5: Πληροφορίες σχετικά με την ποσότητα και την «ηλικία» της πρόδρομης ένωσης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.

Date of exp.	Samples	Precursor (mg)	Prec. History	t(min)	Bad/Good
24/2/2011	UV2H	202	new batch	180	G
	UV3H				
	NO UV				
25/2/2011	UV2H	202	2 days	300	G
	UV3H				
	NO UV				
9/3/2011	UV2H	209	new batch	255	G
	UV3H				
	NO UV				
11/3/2011	UV2H	209	3 days	120	B
	UV3H				
	NO UV				
31/3/2011	P4000	201	new batch	240	intermediate
	UV2H				
	UV3H				
	NO UV				
8/4/2011	P4000	201	10 days	360	B
	UV2H				
	UV3H				
	NO UV				
17/5/2011	P4000	509	new batch	300	B
	Pd seed layer				
18/5/2011	P4000	509	1 day	120	?
	Pd seed layer				

Κεφάλαιο 3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων ακολουθεί χαρακτηρισμός και αξιολόγηση των ιδιοτήτων που παρουσιάζει η επιχάλκωση που σχηματίστηκε στην επιφάνεια του εποξικού υλικού. Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για αυτό το σκοπό είναι οι μέθοδοι SEM, XRD και FPP.

3.1 SEM



Εικόνα 15: Σχηματική απεικόνιση των τμημάτων του SEM[7]

Η μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) είναι μία μέθοδος χαρακτηρισμού της μορφολογίας και της μικροδομής μίας στερεής αγωγίμης επιφάνειας. Στηρίζεται στη συγκέντρωση κι ανίχνευση των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από την επιφάνεια όταν αυτή υποβάλλεται σε σάρωση με δέσμη ηλεκτρονίων [7].

Η στήλη SEM αποτελείται αρχικά από μία πηγή παραγωγής ηλεκτρονίων (πχ λεπτό σύρμα βολφραμίου) που δημιουργεί τη δέσμη ηλεκτρονίων. Τα

ηλεκτρόνια επιταχύνονται με τη χρήση ανόδου υψηλού δυναμικού και μέσω ηλεκτρομαγνητικών φακών καθοδηγούνται προς την επιφάνεια την οποία και σαρώνουν. Ένα σημαντικό μέρος του οργάνου SEM είναι ο ανιχνευτής ηλεκτρονίων. Ο ανιχνευτής είναι υπεύθυνος να συγκεντρώνει και να ανιχνεύει τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την μεταλλική επιφάνεια σχηματίζοντας μια αντίθεση στην εικόνα δυο διαστάσεων (2D) που εμφανίζεται στην οθόνη του υπολογιστή. Η μεγέθυνση της εικόνας μπορεί να φθάσει έως και 1.000.000 φορές. Στο θάλαμο του SEM όπου τοποθετείται το δείγμα επικρατούν συνθήκες υψηλού κενού ώστε να υπάρχει ένα περιβάλλον που δε θα εμποδίζει και δε θα αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια της δέσμης αλλά και θα προστατεύει το σύρμα (ή μεταλλικό νήμα) από αποσύνθεση λόγω υψηλών θερμοκρασιών [7].

Η δέσμη ηλεκτρονίων μέσω των ηλεκτρομαγνητικών φακών οδηγείται στην μεταλλική επιφάνεια του δείγματος με το οποίο κι αλληλεπιδρά. Συγκεκριμένα, αλληλεπιδρά με ένα όγκο δείγματος τάξης μεγέθους του $1\mu\text{m}^3$. Οι αλληλεπιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι δύο ειδών, ελαστικές κι ανελαστικές. Ελαστικές αλληλεπιδράσεις οδηγούν στην εκπομπή ηλεκτρονίων που ονομάζονται οπισθοσκεδαζόμενα. Η διεύθυνσή τους είναι τροποποιημένη από την εκείνη της αρχικής δέσμης ηλεκτρονίων διατηρώντας όμως το ενεργειακό τους περιεχόμενο. Ανελαστικές αλληλεπιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την εκπομπή ηλεκτρονίων γνωστών ως δευτερογενών ηλεκτρονίων τα οποία όμως περιέχουν μικρότερη ενέργεια. Προκειμένου να συλληχθούν στον ανιχνευτή εφαρμόζεται υψηλό δυναμικό που τα επιταχύνει προς εκείνη την κατεύθυνση.

Συγκεντρωτικά, τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονιακής δέσμης και της μικροεπιφάνειας του δείγματος είναι:

- Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια
- Δευτερογενή ηλεκτρόνια
- Ακτίνες X και φωτόνια X

Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια:

Είναι ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας και εκπέμπονται από τα βαθύτερα στρώματα της επιφάνειας του δείγματος, από 0,1 μm έως 1μm παρέχοντας πληροφορίες για τη στοιχειακή σύνθεση της επιφάνειας. Ο ανιχνευτής που συλλέγει τα ηλεκτρόνια σχηματίζει μία αντίθεση στην εικόνα της επιφάνειας με βάση τον ατομικό αριθμό των στοιχείων των ηλεκτρονίων. Στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό απεικονίζεται σκούρα ενώ τα βαρύτερα στοιχεία πιο φωτεινά. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τόσο η κατεύθυνση όσο κι ο αριθμός των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης της αρχικής δέσμης ηλεκτρονίων καθώς κι από το στοιχειακό περιεχόμενο της ίδιας της επιφάνειας.

Δευτερογενή ηλεκτρόνια:

Προέρχονται από τις ανελαστικές αλληλεπιδράσεις της επιφάνειας με τα ηλεκτρόνια της αρχικής δέσμης. Περιέχουν μικρά ποσά ενέργειας, της τάξης των 5 με 10 eV. Καθώς το βάθος εκπομπής τους είναι μικρό, δηλαδή ανήκουν σε στρώματα κοντινά στην επιφάνεια του δείγματος, η ανίχνευσή τους συμβάλλει στον χαρακτηρισμό και στην απεικόνιση της μορφολογίας και τοπογραφίας της επιφάνειας.

Ανάλυση ακτινών Χ:

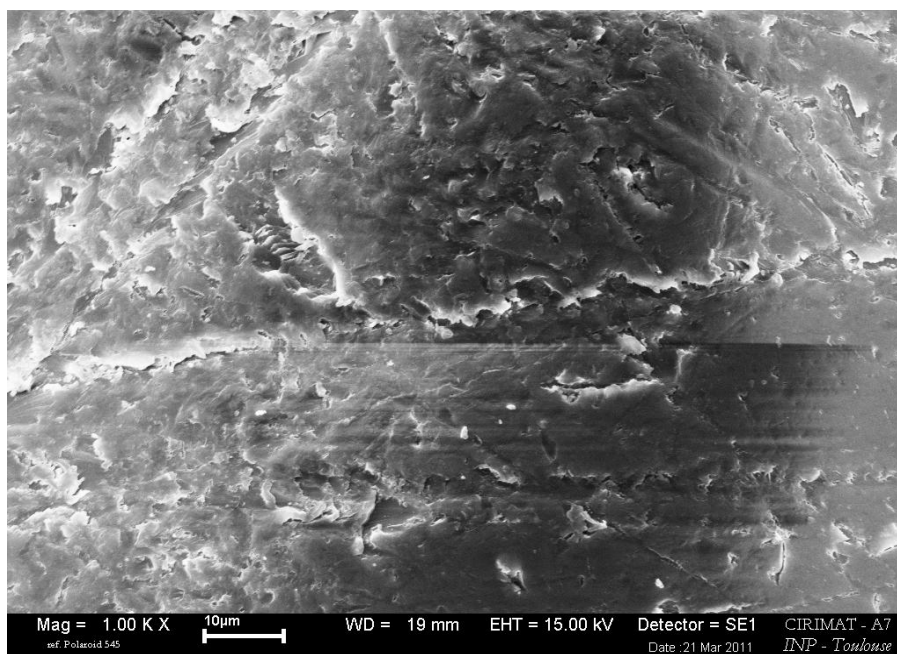
Όταν η ηλεκτρονική δέσμη ακτινοβολεί την επιφάνεια του δείγματος δημιουργούνται οπές-κενά στα ηλεκτρονικά τροχιακά. Χαλάρωση των οπών τελικά οδηγεί στην εκπομπή φωτονίων Χ. Καθώς η ενέργεια των φωτονίων είναι χαρακτηριστική για την αντίστοιχη μετάπτωση ενός στοιχείου, η συλλογή τους συμβάλλει στην εφαρμογή στοιχειακής ανάλυσης της επιφάνειας. Η στοιχειακή ανάλυση μπορεί να είναι είτε ποιοτική, αναγνωρίζοντας ποια στοιχεία αποτελούν το δείγμα είτε ημι-ποσοτική. Χάρη στην ικανότητα της δέσμης ηλεκτρονίων να σαρώνει τόσο επιφανειακά όσο και σημειακά στοιχειακή ανάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο στο σύνολο της επιφάνειας τους δείγματος όσο και

σημειακά σε ένα συγκεκριμένο σημείο [7].

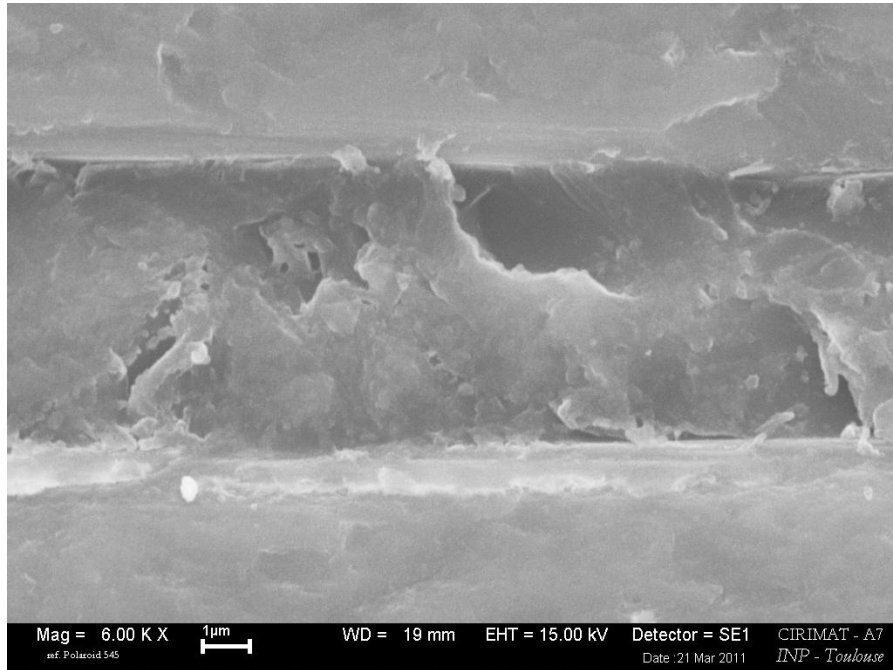
Η μέθοδος SEM εφαρμόστηκε σε δείγματα πειραμάτων απόθεσης που έγιναν στις 25/2/2011 και 25/3/2011 (από άλλη ομάδα) αντίστοιχα. Το πρώτο πείραμα πραγματοποιήθηκε στον οριζόντιο αντιδραστήρα θερμών τοιχωμάτων, ενώ το δεύτερο στον αντιδραστήρα DLI.

Πείραμα 25/2/2011

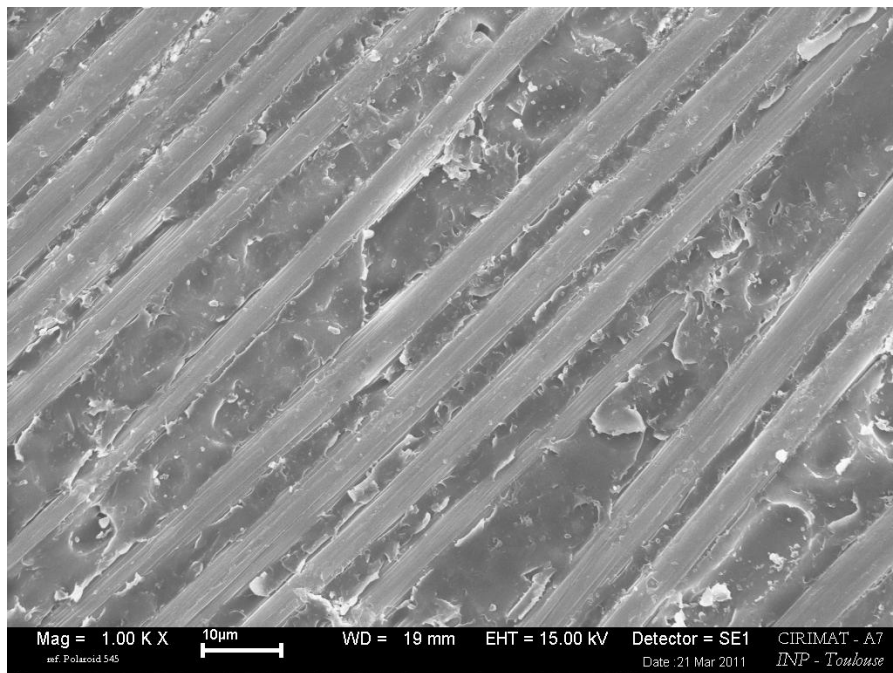
Στο συγκεκριμένο πείραμα μελετήθηκε η επιφάνεια δύο δειγμάτων, του μη ακτινοβολημένου και του δείγματος που παρέμεινε στο θάλαμο UV για τρεις ώρες. Οι υπόλοιπες κατεργασίες επιφάνειες που χρησιμοποιήθηκαν είναι παρόμοιες και για τα δύο δείγματα: μία ώρα απαέρωση και «λείανση» με χαρτί πυριτίου P1200. Στόχος είναι να αποσαφηνιστεί πώς η κατεργασία επηρεάζει την απόθεση χαλκού στο σύνθετο εποξύ.



Εικόνα 16: Επιφάνεια του εποξικού δείγματος που δεν έχει ακτινοβοληθεί με UV. Μεγέθυνση: X 1000 φορές/ Ανιχνευτής: Δευτερογενών ηλεκτρονίων.

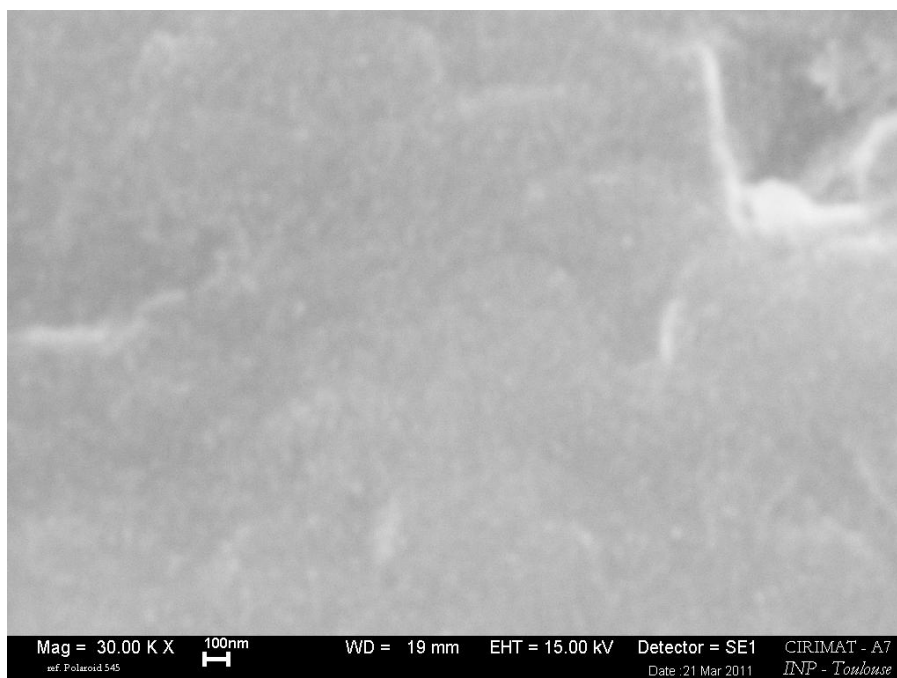


Εικόνα 17: Ένα άνθρακα από το μη ακτινοβολημένο δείγμα (NO UV).
Μεγέθυνση: X 6000 φορές/ Ανιχνευτής: Δευτερογενών ηλεκτρονίων.

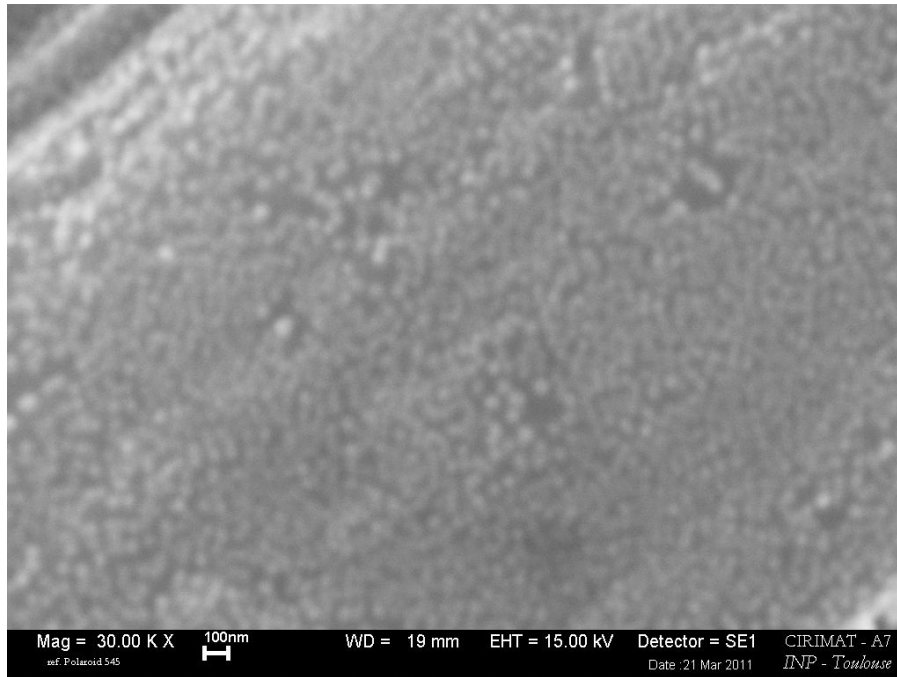


Εικόνα 18: Επιφάνεια του δείγματος που ακτινοβολήθηκε με UV για 3 ώρες (3h UV).
Μεγέθυνση: X 1000 φορές/ Ανιχνευτής: Δευτερογενών ηλεκτρονίων.

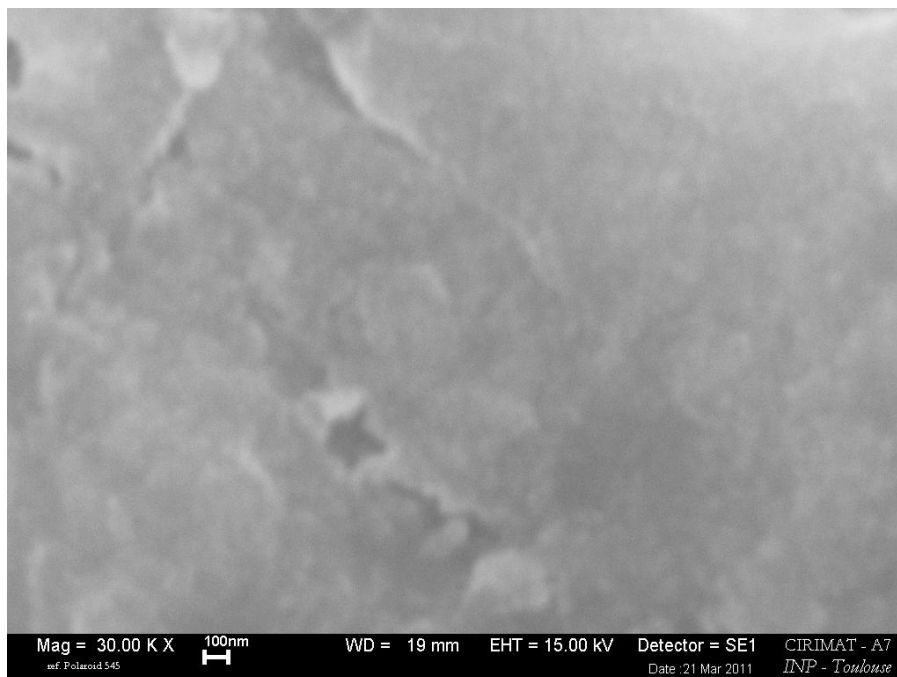
Στις εικόνες 16, 17 και 18 φαίνεται η επίδραση της κατεργασίας του «λείανσης» στην επιφάνεια των δειγμάτων. Είναι εμφανές ότι ένα μέρος της εποξικής στρώσης που καλύπτει όλη την επιφάνεια έχει απομακρυνθεί αφήνοντας εκτεθειμένες τις ίνες άνθρακα. Μάλιστα, στην εικόνα 17, φαίνονται γρατζουνιές στην επιφάνεια του δείγματος. Το «ξύσιμο» της επιφάνειας των δειγμάτων ενδέχεται να οφείλεται στην έντονη χρήση των χαρτιών πυριτίου.



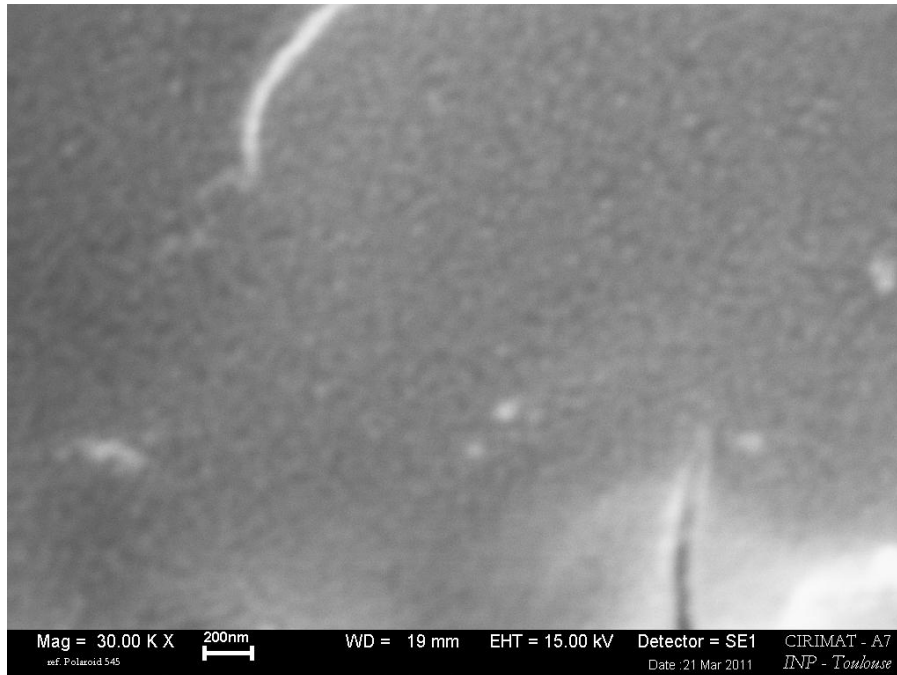
**Εικόνα 19: Κόκκοι χαλκού στις ίνες άνθρακα του μη ακτινοβολημένου δείγματος (NO UV).
Μεγέθυνση: X 30.000 φορές/ Ανιχνευτής: Δευτερογενών ηλεκτρονίων.**



Εικόνα 20: Κόκκοι χαλκού στις ίνες του δείγματος που έχει ακτινοβοληθεί 3 ώρες (3h UV).
Μεγέθυνση: X 30.000 φορές/Ανιχνευτής: Δευτερογενών ηλεκτρονίων.



Εικόνα 21: Κόκκοι χαλκού στην εποξική επιφάνεια του μη ακτινοβολημένου δείγματος (NO UV).
Μεγέθυνση: X 30.000 φορές/ Ανιχνευτής: Δευτερογενών ηλεκτρονίων.



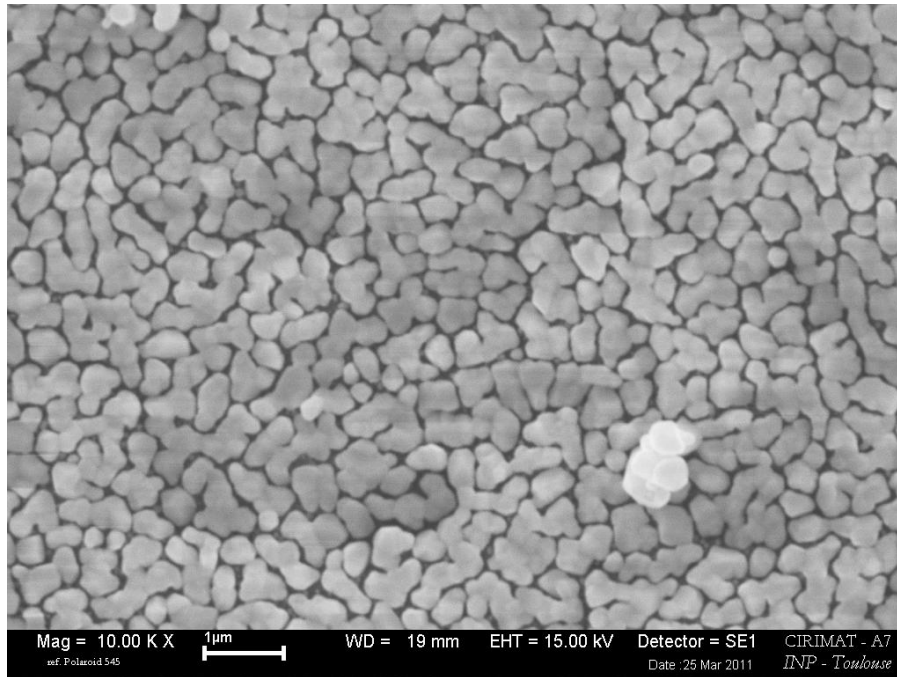
Εικόνα 22:Κόκκοι χαλκού στην εποξική επιφάνεια του δείγματος που ακτινοβολήθηκε για 3 ώρες (3h UV).

Μεγέθυνση: X 30.000 φορές/Ανιχνευτής: Δευτερογενών ηλεκτρονίων.

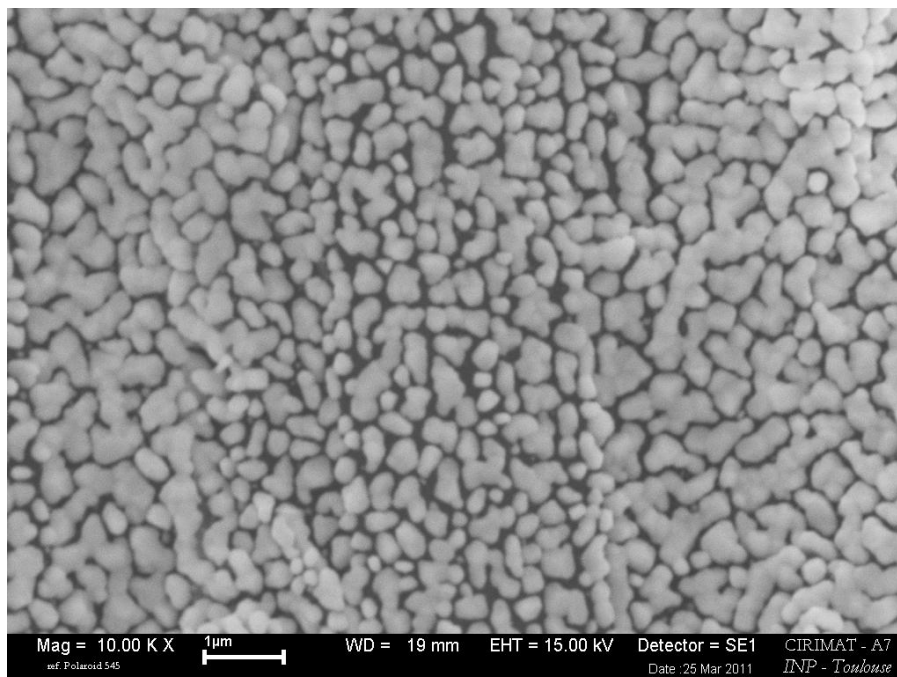
Οι εικόνες 19-22 δείχνουν ότι χαλκός έχει αποθεθεί στην επιφάνεια και των δύο δειγμάτων (NO UV και UV3H). Συνολικά, το δείγμα που παρέμεινε για τρεις ώρες στο θάλαμο UV παρουσιάζεται να έχει περισσότερους κόκκους χαλκού από ότι το μη ακτινοβολημένο δείγμα, σχηματίζοντας μία πιο πυκνή επίστρωση χαλκού στην επιφάνεια του. Ειδικότερα, παρατηρείται ότι στις ίνες άνθρακα υπάρχουν περισσότεροι κόκκοι από ότι στην εποξική στρώση.

Πείραμα 25/3/2011

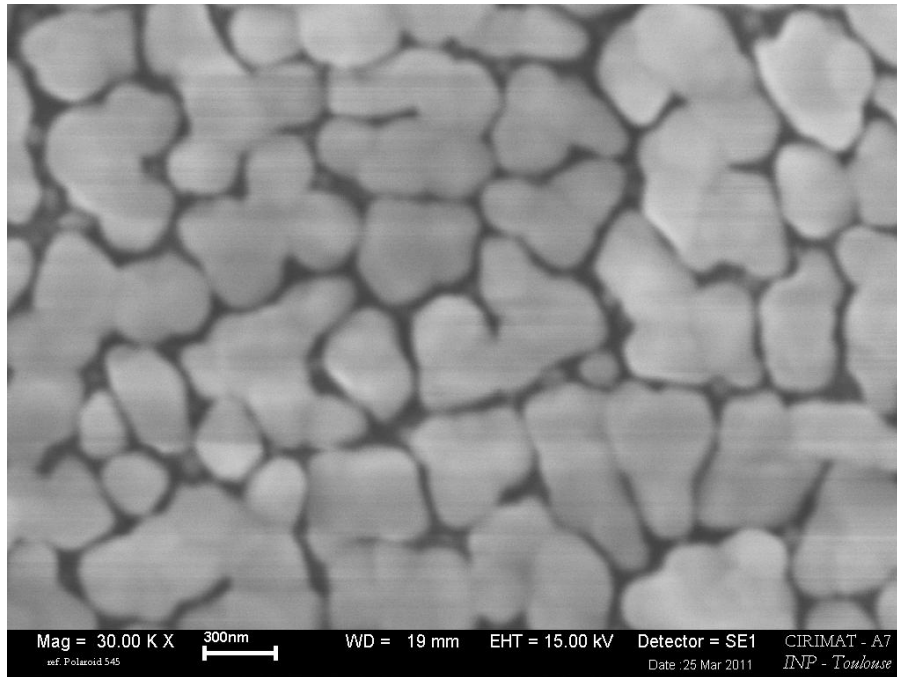
Το συγκεκριμένο πείραμα πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα άμεσης έγχυσης υγρής πρόδρομης ένωσης (DLI) με σκοπό να μελετηθεί το πάχος και οι ιδιότητες της επίστρωσης χαλκού. Στον οριζόντιο αντιδραστήρα θερμών τοιχωμάτων δεν επιτυγχάνεται επίστρωση με ικανοποιητικό πάχος ώστε να μπορέσουν να παρατηρηθούν λεπτομερώς οι κόκκοι χαλκού. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν ακολουθήσει κατεργασίες απαέρωσης μιάς ωρας, «λείανσης» με χαρτί πυριτίου P1200 και έκθεσης σε ακτινοβολία UV για τρεις ώρες.



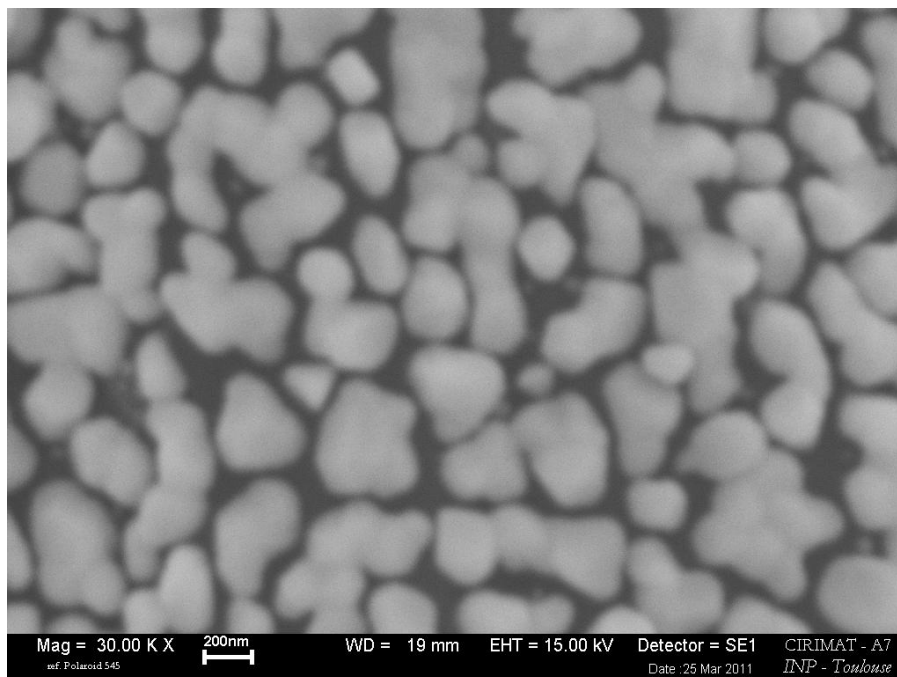
**Εικόνα 23: Κόκκοι χαλκού στην εποξική στρώση του δείγματος 3h UV στη θέση 0 στον DLI αντιδραστήρα.
Μεγέθυνση: X 10.000 φορές/Ανιχνευτής: Δευτερογενών ηλεκτρονίων.**



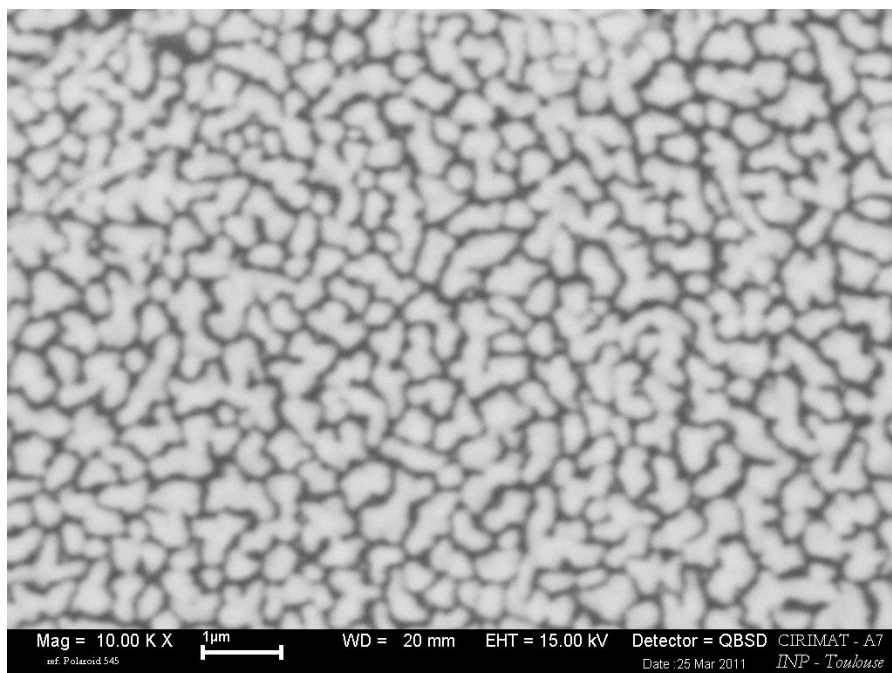
**Εικόνα 24:Κόκκοι χαλκού σε ίνα του δείγματος 3h UV της θέσης 0 στον αντιδραστήρα DLI.
Μεγέθυνση: X 10.000 φορές/Ανιχνευτής: Δευτερογενών ηλεκτρονίων.**



**Εικόνα 25: Μέγεθος και σχήμα των κόκκων χαλκού στην εποξική στρώση του δείγματος 3h UV της θέσης 0 του αντιδραστήρα DLI.
Μεγέθυνση: X 30.000 φορές/Ανίχνευση: Δευτερογενών ηλεκτρονίων.**



Εικόνα 26: Μέγεθος και σχήμα των κόκκων χαλκού σε ίνα του δείγματος 3h UV της θέσης 0 στον αντιδραστήρα DLI.



Εικόνα 27: Ίνα του δείγματος 3h UV στη θέση 0 στον αντιδραστήρα DLI. Μεγέθυνση: X 10.000 φορές/Ανιχνευτής: Οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων.

Οι εικόνες 23 και 24 δείχνουν την κατανομή των κόκκων χαλκού πάνω στην επιφάνεια του εποξικού δείγματος της θέσης 0 στον αντιδραστήρα άμεσης έγχυσης πρόδρομης ένωσης (DLI). Η εικόνα 23 αντιστοιχεί στην στρώση από εποξύ του δείγματος ενώ η εικόνα 24 σε μία ίνα άνθρακα του δείγματος. Και στις δύο περιοχές η ποσότητα χαλκού που έχει αποτεθεί είναι σημαντικά περισσότερη σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα (εικόνες 18-22) καθιστώντας εμφανές ότι η απόθεση σε αντιδραστήρα DLI είναι πιο αποτελεσματική σχηματίζοντας επιχάλκωσεις με μεγαλύτερο πάχος. Ωστόσο, η εποξική περιοχή έχει περισσότερους κόκκους χαλκού έχοντας σχηματίσει μία πυκνή κι ομοιόμορφη στρώση χαλκού. Παρόλα αυτά, παρατηρούνται αρκετά κενά μεταξύ τους κι αυτό επηρεάζει άμεσα την αγωγιμότητα του, καθώς τέτοια διάκενα λειτουργούν ως μονωτές μη επιτρέποντας την αγωγή του ρεύματος σε όλη την επιφάνεια της επιχάλκωσης. Στην ίνα, η επιχάλκωση δεν είναι τόσο πυκνή και είναι ορατά πιο αραιή σε σύγκριση με την εποξική περιοχή. Επίσης, τα κενά μεταξύ των κόκκων χαλκού είναι συγκριτικά μεγαλύτερα. Ένα σημαντικό συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί είναι ότι πιο αποτελεσματική επιχάλκωση πραγματοποιείται στην εποξική περιοχή από ότι στην ίνα. Κι αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι η εποξική στρώση περιέχει άτομα οξυγόνου και αζώτου, ενώ η ίνα αποτελείται από άνθρακα. Δηλαδή η εποξική

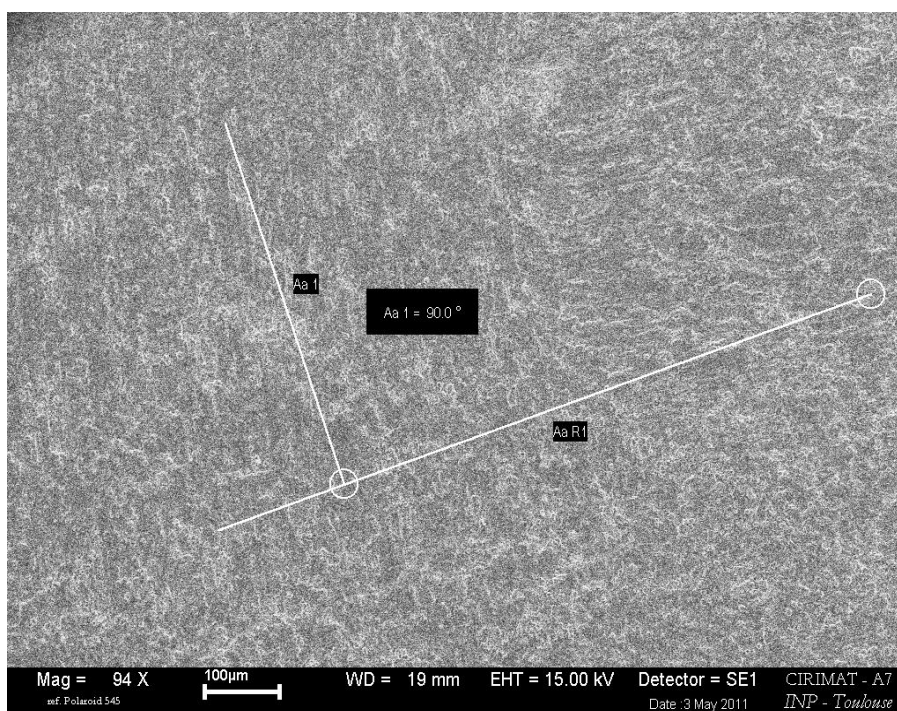
επιφάνεια είναι πιο ενεργή σε πυρήνωση κόκκων χαλκού από ότι η ίνα άνθρακα. Συνεπώς η «λείανση» δεν πρέπει να είναι έντονη καθώς και να χρησιμοποιείται χαρτί πυριτίου συγκεκριμένης τραχύτητας ώστε να αποφεύγεται απομάκρυνση της εποξικής στρώσης που καλύπτει το σύνολο της επιφάνειας όπου λαμβάνει χώρα η επιχάλκωση (ακόμα κι οι ίνες είναι καλυμμένες από εποξύ καθώς αυτές είναι ενσωματωμένες στο εσωτερικό του υλικού).

Στις εικόνες 25 και 26 απεικονίζονται το σχήμα και το μέγεθος των κόκκων χαλκού που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια του δείγματος. Οι κόκκοι της εποξικής επιφάνειας είναι συγκριτικά μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους κόκκους της ίνας. Φαίνεται πως το μέγεθος των κόκκων της εποξικής επιφάνειας είναι έως και δυο φορές μεγαλύτερο. Αναφορικά με το σχήμα και στις δύο επιφάνειες οι κόκκοι παρουσιάζουν παραπλήσιο σχήμα. Παρατηρούνται διάφορα είδη σχημάτων, από σφαιρικό για μικρούς κόκκους έως πολυγωνικό για συμπλέγματα περισσότερων κόκκων. Αυτό έχει άμεση επίπτωση στην ομοιομορφία της επιχάλκωσης. Ωστόσο, από δύο μεμονωμένες περιοχές της επιφάνειας ενός δείγματος δεν μπορεί να εξαχθεί ακριβές αποτέλεσμα για την ομοιομορφία του δείγματος παρά μόνο ύστερα από εξέταση κι άλλων περιοχών της επιφάνειας του.

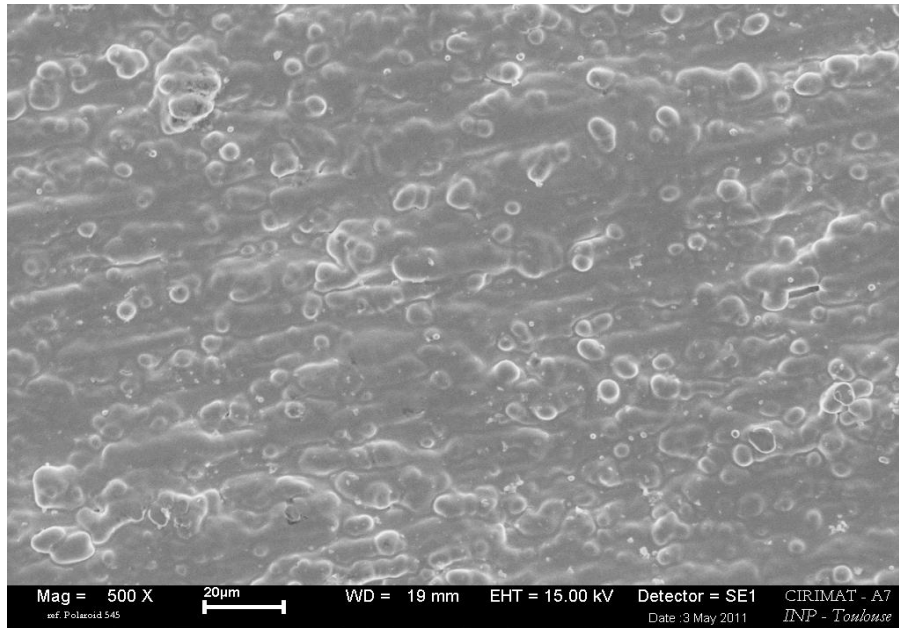
Όσον αφορά την εικόνα 27, αποτελεί μία στοιχειακή απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα DLI. Ο ανιχνευτής των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων επιτρέπει να γίνει έλεγχος της καθαρότητας της επιχάλκωσης. Είναι εμφανές ότι το κύριο χρώμα που επικρατεί στην εικόνα είναι το λευκό που οφείλεται στην παρουσία χαλκού. Το γεγονός ότι δεν παρατηρούνται χρωματικές διαφοροποιήσεις σημαίνει ότι δεν υπάρχουν προσμίξεις στη δομή της επιχάλκωσης. Οι μαύρες περιοχές αντιστοιχούν σε περιοχές του εποξικού υλικού όπου δεν έχει πραγματοποιηθεί επιχάλκωση, όπως φαίνεται κι από τις προηγούμενες εικόνες.

3.2 ΜΕΘΟΔΟΣ SEM ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΗΣ PRODEC METAL

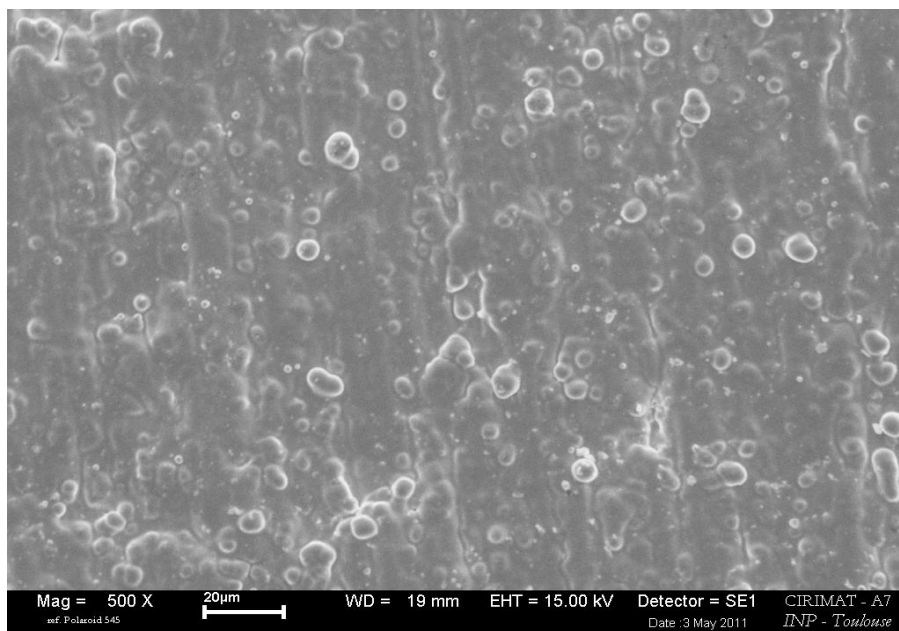
Παράλληλα, η μέθοδος SEM εφαρμόστηκε για να εξεταστεί η επιχαλκώμενη επιφάνεια δειγμάτων που προέρχονται από την εταιρεία Prodec Metal. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μέθοδος της ηλεκτραπόθεσης. Οι ιδιότητες του συγκεκριμένου στρώματος χαλκού είναι σύμφωνες με τις απαιτήσεις του CAVA και θα χρησιμοποιηθούν για να γίνει σύγκριση με τις ιδιότητες της επιχάλκωσης από DLI αντιδραστήρα με την ήδη καθορισμένη κατεργασία επιφάνειας.



**Εικόνα 28: Προσανατολισμός των κόκκων χαλκού των δειγμάτων από ηλεκτραπόθεση της Prodec Metal.
Μεγέθυνση: X 94 φορές/Ανιχνευτής: Δευτερογενών ηλεκτρονίων.**



**Εικόνα 29: Οριζόντιος προσανατολισμός κόκκων χαλκού.
Μεγέθυνση: X 500 φορές/Ανιχνευτής: Δευτερογενών ηλεκτρονίων.**

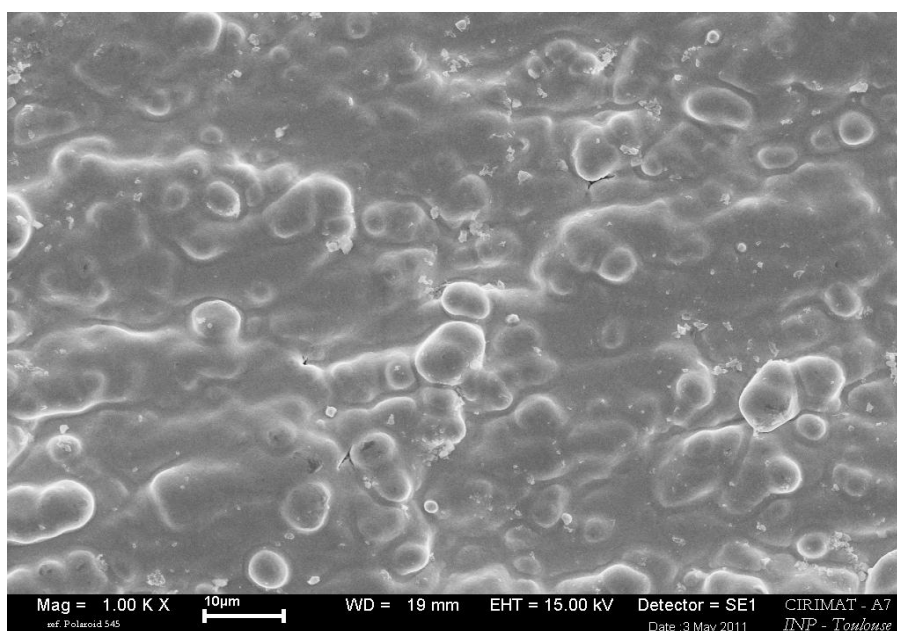


**Εικόνα 30: Κάθετος προσανατολισμός κόκκων χαλκού.
Μεγέθυνση: X 500 φορές/Ανιχνευτής: Δευτερογενών ηλεκτρονίων.**

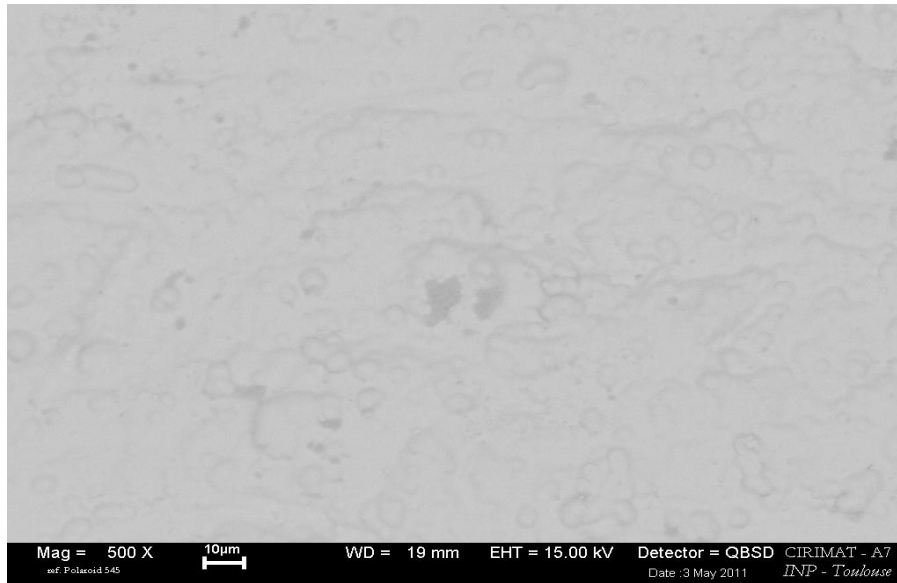
Στις εικόνες 28-30 παρουσιάζονται οι διαφορετικοί προσανατολισμοί της επιχάλκωσης που σχηματίστηκε στην εποξική επιφάνεια. Οι προσανατολισμοί είναι δύο, κάθετος και οριζόντιος αντίστοιχα σχηματίζοντας μεταξύ τους γωνία 90° . Η ύπαρξη των προσανατολισμών οφείλεται στις ίνες που αποτελούν βασικό

συστατικό της δομής του εποξικού υλικού. Συγκεκριμένα, ο τρόπος με τον οποίον έχουν «υφανθεί» και ενσωματωθεί είναι τέτοιος ώστε να αλληλεπικαλύπτονται σε διάφορα σημεία, προσδίδοντας αντοχή στη δομή του.

Ακόμη, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η επιχάλκωση που πραγματοποιήθηκε είναι πολύ πυκνή κι ομοιόμορφη (σε κάθε προσανατολισμό αντίστοιχα) χωρίς να παρατηρούνται διαφορές μεταξύ εποξικής στρώσης και ινών άνθρακα. Αυτό είναι εμφανές ακόμα και στην απλή όψη της επιφάνειας του δείγματος, όπου η επιχάλκωση είναι πιο συμπαγής, ομοιόμορφη και πιο μεταλλική λάμψη από ότι είχαν τα επιχάλκωμένα δείγματα των πειραμάτων που έχουν προηγηθεί.



**Εικόνα 31:Μέγεθος και σχήμα των κόκκων της επιχάλκωσης.
Μεγέθυνση: X 1000 φορές/Ανιχνευτής: Δευτερογενών ηλεκτρονίων.**



Εικόνα 32: BSE εικόνα της επιχάλκωσης με ηλεκτραπόθεση του δείγματος της Prodec Metal.

Μεγέθυνση: X 500 φορές/Ανιχνευτής: Οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων.

Στην εικόνα 31 φαίνεται το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων χαλκού του δείγματος από την εταιρεία Prodec Metal. Παρατηρείται ότι δεν υπάρχει κάποιο συγκεκριμένο σχήμα καθώς υπάρχουν σφαιρικοί όπως και πολυγωνικοί κόκκοι καθώς κι ότι δεν παρατηρούνται μεμονωμένοι κόκκοι αλλά μεγαλύτερα συμπλέγματα. Σημειώνεται ότι το μέγεθος των κόκκων της επιχάλκωσης με ηλεκτραπόθεση είναι σημαντικά μεγαλύτερο από το αντίστοιχο των κόκκων της επιχάλκωσης στον αντιδραστήρα DLI του πειράματος που διεξήχθη στις 25/3/2011. Συγκεκριμένα είναι περίπου 30 φορές μεγαλύτερο καθώς η μεγέθυνση που εφαρμόστηκε στα DLI δείγματα είναι 30.000 φορές ενώ των δειγμάτων της Prodec Metal μόλις 1000 φορές.

Στην εικόνα 32, διαπιστώνεται η καθαρότητα της επιχάλκωσης του δείγματος. Η γκρι περιοχή που φαίνεται δεν αποτελεί πρόσμιξη και συνεπώς όλη η επίστρωση αποτελείται από χαλκό όπως επιβεβαιώθηκε κι από την ανάλυση EDX.

Στο συγκεκριμένο δείγμα εφαρμόστηκε επίσης ανάλυση με τη μέθοδο Sherrer με την οποία προσδιορίστηκε πως το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων είναι 37 nm με απόκλιση 4 nm.

3.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

Περίθλαση ακτινών Χ ονομάζεται η μέθοδος ανάλυσης που επιτρέπει τον προσδιορισμό της κρυσταλλογραφικής δομής ενός δείγματος συλλέγοντας τις ακτίνες Χ που περιθλώνται πάνω σε πυκνά επίπεδα των ατόμων ενός κρυστάλλου [14].

Οι ακτίνες Χ κατευθύνονται προς το στερεό υλικό αλληλεπιδρώντας με τα άτομα της δομής του. Τα φωτόνια της αρχικής δέσμης περιθλώνται απaráλλακτα με γωνία όμοια με τη γωνία πρόσπτωσης και κατόπιν συλλέγονται από τον ανιχνευτή. Το στερεό, που μπορεί να είναι είτε άμορφο είτε κρυσταλλικό, αποτελείται από διάφορες συστοιχίες ατόμων που αντιδρούν με τις ακτίνες Χ. Σε έναν κρύσταλλο, ένα επίπεδο ατόμων μπορεί να περιθλάσει ένα μικρό ποσοστό της προσπίπτουσας δέσμης των ακτινών Χ, περίπου $10^{-1} - 10^{-3}$ ενώ το υπόλοιπο διαθλάται ή αντιδρά με την ύλη. Ωστόσο, ένας κρύσταλλος αποτελείται από ένα πολύ μεγάλο αριθμό τέτοιων επιπέδων κι επομένως όταν η δέσμη ακτινών Χ διαπερνά το υλικό τότε ανιχνεύεται σημαντική ένταση. Ο ανιχνευτής τοποθετείται σε συγκεκριμένη γωνία (θ) συλλέγοντας τις περιθλώμενες ακτίνες Χ και σχηματίζοντας ένα διάγραμμα του οποίου ο άξονας Χ είναι η γωνία περίθλασης (θ ή 2θ και εξαρτάται από τον ανιχνευτή που χρησιμοποιείται) και άξονας Ψ είναι η ένταση της δέσμης που περιθλάται. Ένα διάγραμμα XRD συγκεκριμένης γωνίας θ παρουσιάζει πολλές κορυφές που αντιστοιχούν στα διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα με τις υψηλότερες να αντιστοιχούν στα επίπεδα με τη μεγαλύτερη πυκνότητα στο εσωτερικό της δομής του. Επομένως, ανάλυση του διαγράμματος XRD δίνει πληροφορίες για τη κρυσταλλικότητα της δομής ενός στερεού υλικού [14].

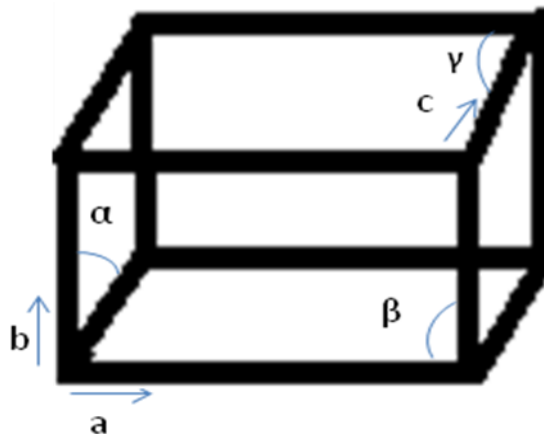
Στην ανάλυση XRD χρησιμοποιείται ο νόμος του Bragg:

$$2d \sin\theta = n\lambda \text{ όταν μόνο } \lambda \leq 2d$$

Όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των ομοίων επιπέδων, θ η γωνία περίθλασης και λ το μήκος κύματος της δέσμης φωτονίων (σε Å) [14].

3.3.1 ΜΟΝΑΔΙΑΙΟ ΚΕΛΙ ΚΑΙ ΣΥΜΠΑΓΗΣ ΔΟΜΗ

Σύμφωνα με την IUCr (Διεθνής Ένωση Κρυσταλλογραφίας-International Union of Crystallography) συμπαγής δομή είναι ένα υλικό του οποίου η δομή περιθλά σημαντικά τις ακτίνες Χ. Επομένως, το μεγαλύτερο μέρος της περιθλώμενης έντασης αντιστοιχεί σε μία υψηλή κορυφή στο διάγραμμα XRD σύμφωνα με το νόμο του Bragg. Αποτελείται από πολύ μικρότερα μέρη που ονομάζονται μοναδιαία κελιά των οποίων το μέγεθος και το σχήμα καθορίζεται από 3 παραμέτρους και γωνίες. Σχηματικά η δομή ενός μοναδιαίου κελιού φαίνεται στην εικόνα 33 [4].



Εικόνα 33: Γεωμετρική όψη του μοναδιαίου κελιού. [14]

Οι τιμές των παραμέτρων αυτών καθορίζουν την τελική δομή καθώς και τη θέση που κάθε άτομο θα καταλάβει (στην περίπτωση των επιχαλκώσεων που σχηματίστηκαν με πειράματα απόθεσης είναι μοναδιαία γιατί αποτελούνται αποκλειστικά από ένα στοιχείο).

Υπάρχουν διάφορα κρυσταλλικά συστήματα. Οι πιο βασικές δομές ανήκουν σε απλά γεωμετρικά συστήματα, που είναι:

- Κυβικό: $a=b=c$ and $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
- Τετραγωνικό: $a=b\neq c$ and $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

- Εξαγωνικό: $a=b \neq c$ and $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$
- Ρομβοεδρικό: $a=b=c$ and $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
- Ορθορομβικό: $a \neq b \neq c$ and $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
- Μονοκλινές: $a \neq b \neq c$ and $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
- Τρικλινές: $a \neq b \neq c$ and $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Τα δείγματα της παρούσας μελέτης έχουν επιχαλκωθεί με μοναδιαία φιλμ χαλκού. Η δομή του αντιστοιχεί στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (fcc = face-centered cubic-packed system). Αυτό βασίζεται στην κυβική #1 δομή όπως παρατίθεται παραπάνω με τη μόνη διαφορά ότι εκτός από τα άτομα που τοποθετούνται στις 8 κορυφές της δομής, άτομα τοποθετούνται επίσης και στο κέντρο των 6 εδρών [4].

3.3.2 ΣΧΗΜΑ ΤΗΣ ΚΟΡΥΦΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ (SCHERRER ΑΝΑΛΥΣΗ).

Η ανάλυση Scherrer έπεται της ανάλυσης XRD και συσχετίζει την κορυφή που εμφανίζεται στο διάγραμμα XRD (ένταση-γωνία θ) με το μέγεθος του κρυστάλλου. Η εξίσωση Scherrer χρησιμοποιείται αποκλειστικά στη νανοκλίμακα και συγκεκριμένα για μεγέθη μικρότερα από 0,1 μm [11]. Δίνεται:

$$D_{hkl} = \frac{K * \lambda}{B_{hkl} * \cos\theta_{hkl}}$$

όπου:

- D_{hkl} είναι το μέσο μέγεθος της κρυσταλλικής δομής.
- λ είναι το μήκος κύματος της δέσμης ακτινών X που χρησιμοποιήθηκε.

- K είναι ένα παράγοντας (παράγοντας μεγέθους) ώστε τα αποτελέσματα που θα προκύψουν να είναι πιο ρεαλιστικά και ακριβή. Στη βιβλιογραφία συναντάται συχνά με την τιμή 0,9.
- θ_{hkl} είναι η γωνία του Bragg.
- B_{hkl} είναι το μέγιστο πλάτος της κορυφής στο μισό του μεγίστου της κορυφής (FWHM).

Στα εποξικά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τις σειρές πειραμάτων εφαρμόστηκε μία θ - θ Scherrer ανάλυση σε ένα SEIFERT XRD. Η εξίσωση πλέον που ακολουθήθηκε τροποποιήθηκε κι είναι:

$$D_{hkl} = K * \lambda / [(B_{hkl}^2_{exp} - B_{hkl}^2_{ref})^{0,5} * \cos \theta_{hkl}]$$

Οι διάφορες τιμές των παραμέτρων της Scherrer ανάλυσης και του XRD setup είναι:

- βήμα γωνίας = $0,04^\circ$
- υστέρηση: 10 sec/ step
- $30^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$
- $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$
- $K = 0,9$

Οι διάφορες τιμές των παραμέτρων της Scherrer ανάλυσης και του XRD setup είναι:

- βήμα γωνίας = $0,04^\circ$
- υστέρηση: 10 sec/ step
- $30^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$
- $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$
- $K = 0,9$

- $Cu B_{hklref} = 0,33$ και $Cu B_{hklexp} = 0,4$

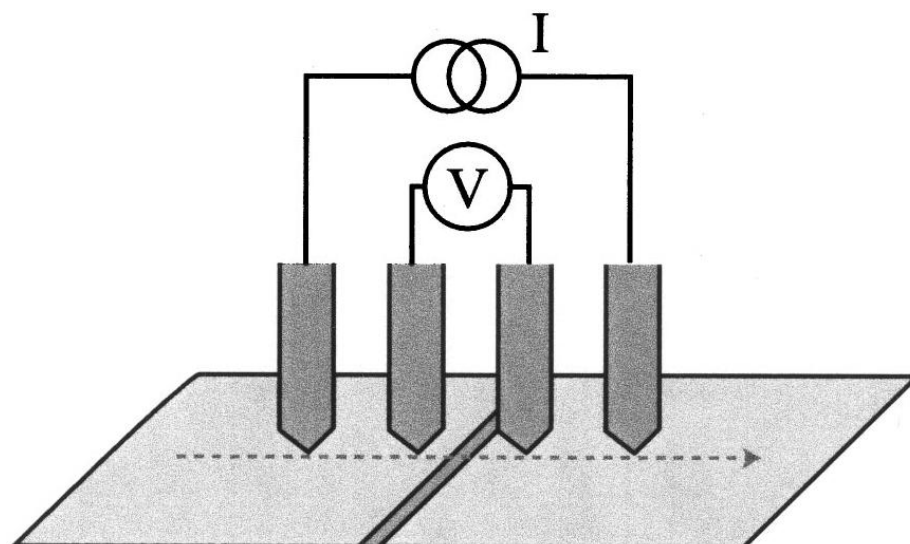
Όπου B_{hklref} είναι η βιβλιογραφική τιμή και B_{hklexp} η πειραματική τιμή του μέγιστο πλάτος της κορυφής στο μισό του μεγίστου της κορυφής και προκύπτει από τη σάρωση του δείγματος.

Από την επεξεργασία των μετρήσεων προέκυψε ότι το μέγεθος των κόκκων χαλκού είναι 37 nm.

3.3.3 FPP (ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΩΝ 4 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ)

Ηλεκτρική αντίσταση ενός υλικού είναι μία φυσική ιδιότητα που σχετίζεται με την ευκολία των ηλεκτρονίων να διαπερνούν τη δομή του. Αποτελεί το αντίθετο της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και μετρείται σε Ωm . Η αντίσταση ενός φιλμ ή μιας πεπερασμένης επιφάνειας ενός στερεού υλικού μπορεί να προσδιορισθεί μέσω της μεθόδου των τεσσάρων ηλεκτροδίων (Four Probe Point Method) [7].

Το σύστημα ηλεκτροδίων διαθέτει μία κεφαλή που αποτελείται από τέσσερα ισαπέχοντα μεταλλικά ηλεκτρόδια. Το σύστημα των τεσσάρων ηλεκτροδίων αποτελείται από δύο ζεύγη ηλεκτροδίων, το εσωτερικό και το εξωτερικό. Το εξωτερικό παρέχει στο σύστημα ηλεκτρικό ρεύμα και το εσωτερικό υπολογίζει το δυναμικό που αναπτύσσεται. Τα ηλεκτρόδια μπορούν να τοποθετούνται είτε σε σειρά είτε σε τετραγωνικό σχηματισμό πάνω στη μεταλλική επιφάνεια. Προκειμένου τα ηλεκτρόδια να ακουμπάνε ταυτόχρονα στην μεταλλική επιφάνεια υπάρχουν ειδικά διαμορφωμένα βαρίδια που τα συγκρατούν άρρηκτα στη θέση τους ώστε να επιτυγχάνεται ακριβής μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης. Το σύστημα των τεσσάρων ηλεκτροδίων παρατίθεται στην εικόνα 34.



Εικόνα 34: Σχηματική απεικόνιση του συστήματος των τεσσάρων ηλεκτροδίων. Τα εσωτερικό ζεύγος παρέχει ηλεκτρικό ρεύμα στο σύστημα και το εξωτερικό υπολογίζει το αναπτυσσόμενο δυναμικό [7].

Η εξίσωση που χρησιμοποιείται και υπολογίζει την ηλεκτρική αντίσταση ενός μεταλλικού φιλμ είναι:

$$\rho_s = \frac{V}{I} * C \left(\frac{a}{d}; \frac{d}{s} \right)$$

όπου:

- V είναι η τιμή του δυναμικού
- I είναι το ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει μέσα από την μεταλλική επιφάνεια
- C είναι ένας παράγοντας διόρθωσης που εξαρτάται από τη γεωμετρία του προς μελέτη δείγματος: το a αντιστοιχεί στο μήκος του δείγματος, το d μπορεί να είναι είτε η διάμετρος είτε το πλάτος ανάλογα το σχήμα του δείγματος και το s είναι η ισαπέχουσα απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Στην περίπτωση του φιλμ χαλκού η εξίσωση μετατρέπεται στην ακόλουθη μορφή:

$$\rho_s = \frac{V}{I} * C \left(\frac{a}{d}; \frac{d}{s} \right) * thickness$$

όπου η ηλεκτρική αντίσταση μετριέται σε ohm*m.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η γεωμετρία αποτελεί έναν αναγκαίο παράγοντα ώστε η μέθοδος των τεσσάρων ηλεκτροδίων να δώσει ακριβή αποτελέσματα καθώς επηρεάζει άμεσα τον παράγοντα διόρθωσης [7].

Από τον υπολογισμό της ηλεκτρικής αντίστασης στην επιχάλκωση ενός από τα ηλεκτραποτεθειμένα δείγματα της εταιρείας Prodec Metal προέκυψε ότι η τιμή της είναι 3,3 μΩ*cm.

3.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΧΑΛΚΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Έγινε σύγκριση μεταξύ των επιχάλκωσεων που πραγματοποιήθηκαν από την Prodec Metal με ηλεκτραπόθεση και αυτών από το CIRIMAT με απόθεση ατμών και με έγχυση υγρού πρικόρορα (DLI). Αρχικά, είναι εμφανές ότι η επιχάλκωση με ηλεκτραπόθεση εμφανίζει αρκετά καλύτερα χαρακτηριστικά από ότι οι άλλες δύο. Συγκεκριμένα, εμφανίζει μεγαλύτερη ομοιομορφία, πυκνότητα, πάχος και μεταλλική λάμψη σε αντίθεση με τις άλλες δύο που υπολείπονται τόσο σε ομοιομορφία όσο και πάχος. Χαρακτηριστικά, η επιχάλκωση με απόθεση χαλκό σε οριζόντιο αντιδραστήρα θερμών τοιχωμάτων δεν είχε τις ιδιότητες που απαιτούνται για το πρόγραμμα CAWA. Το πάχος είναι ιδιαίτερα μικρό καθώς μικρή ποσότητα χαλκού αποτίθεται και παρουσιάζει ανομοιομορφία. Ειδικότερα, υπάρχουν πολλά κενά στην επιφάνεια της επιχάλκωσης όπου γίνεται ορατή η επιφάνεια του εποξικού υλικού. Αυτό γίνεται εμφανές και χωρίς τη χρήση μεθόδων χαρακτηρισμού επιφανειών, πχ SEM, αλλά κοιτώντας απλά την όψη του. Η απουσία ομοιομορφίας και μεγάλης πυκνότητας κόκκων έχει αρνητικό αντίκτυπο και στην αγωγιμότητα της επιχάλκωσης που είναι ένας από τους βασικούς στόχους του CAWA. Συνεπώς, η απόθεση με χρήση οριζόντιο αντιδραστήρα θερμών τοιχωμάτων δεν είναι αποτελεσματική και πρέπει να αντικατασταθεί στην

πειραματική διαδικασία από τον DLI αντιδραστήρα όπου μπορούν να σχηματιστούν επιχαλκώσεις με ιδιότητες συγκρίσιμες εκείνων της εταιρείας Prodec Metal .

Επιπροσθέτως, οι σειρές πειραμάτων που έλαβαν χώρα στον αντιδραστήρα θερμών τοιχωμάτων βοήθησε στον προσδιορισμό μίας σειράς κατεργασιών της επιφάνειας του εποξικού υλικού ώστε να αλληλεπιδρά πιο αποτελεσματικά με τους ατμούς της πρόδρομης ένωσης και να οδηγεί στο σχηματισμό επιχάλκωσης με βελτιωμένες ιδιότητες. Η συνολική κατεργασία για την προετοιμασία της επιφάνειας περιλαμβάνει κατά σειρά μία ώρα απαέρωσης στους 200°C σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, «λείανση» με χαρτί πυριτίου σκληρότητας P4000, παραμονή στο θάλαμο ακτινοβολίας UV για 3 ώρες και δυόμιση ώρες (2,5) in situ απαέρωση σε συνθήκες απόθεσης. Τα πειράματα κατέδειξαν τη μεγάλη επίδραση της ακτινοβολίας UV και της «λείανσης» στο τελικό αποτέλεσμα της απόθεσης, στην επιχάλκωση. Τα δείγματα με μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στο θάλαμο UV εμφάνισαν μεγαλύτερη ποσότητα χαλκού στην επιφάνεια τους. Ωστόσο πρέπει να γίνει ενδελεχής έρευνα ώστε να προσδιοριστεί ο βέλτιστος χρόνος παραμονής που να συνδυάζει μεγαλύτερη ενεργοποίηση με τη λιγότερη δυνατή αποδόμηση του ιδίου του υλικού. Αντίστοιχα, όταν γινόταν χρήση χαρτιών πυριτίου τραχύτητας P4000 ήταν φανερό ότι λιγότερη ποσότητα εποξικού υλικού απομακρυνόταν από την επιφάνεια του δείγματος αλλά και η επιχάλκωση ήταν πιο ομοιόμορφη, πιο πυκνή και πιο λαμπερή μεταλλική λάμψη από ότι αν χρησιμοποιούταν «σκληρότερο» χαρτί πυριτίου.

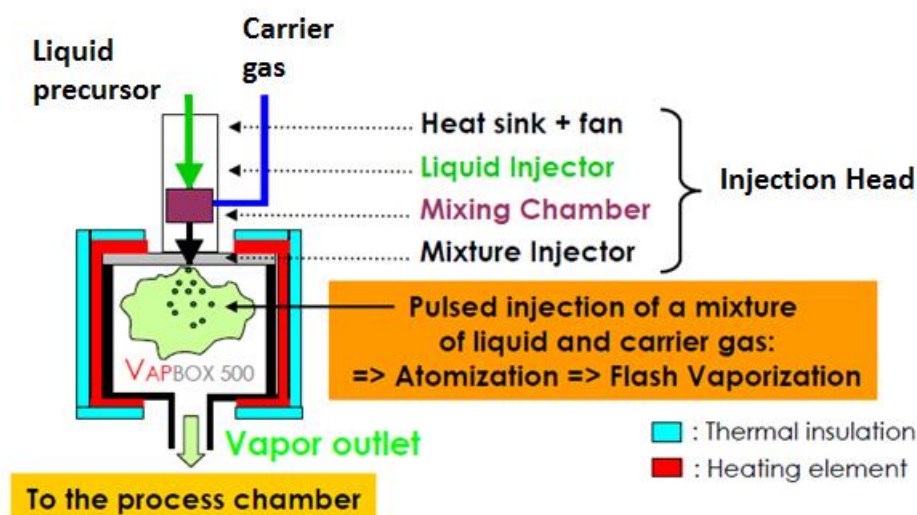
Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις και συμπεράσματα πραγματοποιήθηκε πείραμα απόθεσης χαλκού σε αντιδραστήρα DLI χρησιμοποιώντας την καθορισμένη πλέον προετοιμασία της επιφάνειας.

Σκοπός του πειράματος είναι να σχηματιστεί επιχάλκωση με ιδιότητες συγκρίσιμες με αυτές των επιχαλκώσεων της εταιρείας Prodec Metal και σύμφωνες με τις απαιτήσεις του CAWA ώστε να αποτελέσει μία καλή εναλλακτική μέθοδο απόθεσης χαλκού αντί της ηλεκτραπόθεσης.

3.5 Πείραμα DLI με χρήση Gigacopper^R (21/6/2011)

Το συγκεκριμένο πείραμα πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα άμεσης έγχυσης με χρονική διάρκεια 5 ώρες και 10 λεπτά εφαρμόζοντας την ακόλουθη προετοιμασία της επιφάνειας και στα 6 εποξικά δείγματα: 1 ώρα απαέρωση, «λείανση» με χρήση χαρτιού πυριτίου τραχύτητας P4000, 2,5 ώρες in situ απαέρωση σε συνθήκες αντίδρασης ($T= 220^{\circ} \text{C}$ και $P=10 \text{ torr}$) και έκθεση σε ακτινοβολία UV για 3 ώρες. Ως πρόδρομη ένωση χρησιμοποιήθηκε η ένωση Gigacopper^R αντί της ένωσης Cu(amd).

Ο αντιδραστήρας DLI είναι εξοπλισμένος με τον εγχυτήρα VAPBOX 500.



Εικόνα 35: Σχηματική απεικόνιση του VAPBOX 500 [3].

Το κύριο μέρος του ατμοποιητήρα VAPBOX 500 είναι η κεφαλή έγχυσης (injection head). Αποτελείται από τον εγχυτήρα υγρών, τον θάλαμο ανάμειξης (υπό σταθερή πίεση φέροντος αερίου) και τον εγχυτήρα ανάμειξης. Και τα τρία εξαρτήματα καλύπτονται από έναν εναλλάκτη θερμότητας που είναι συνδεδεμένος με έναν ανεμιστήρα. Επιτρέπει λοιπόν, με την παράλληλη ροή ψυχρού αέρα, να διατηρεί τα υγρά ή τα έτοιμα προς εξάτμιση διαλύματα σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι να εισέλθουν στον εξατμιστήρα. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται το

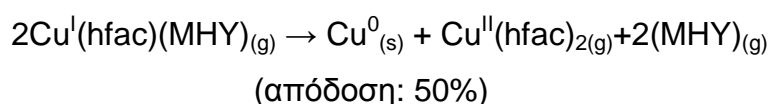
ενδεχόμενο πρώιμης αποσύνθεσης της πρόδρομης ένωσης [3].

Ο εγχυτήρας υγρών εγχύει την κρύα υγρή πρόδρομη ένωση στο θάλαμο ανάμειξης όπου αναμειγνύεται με το φέρον αέριο. Τελικά, το μείγμα μέσω ενός συστήματος έγχυσης μεταφέρεται από τον εγχυτήρα ανάμειξης στο θάλαμο εξάτμισης. Έτσι, η υγρή πρόδρομη ένωση μετατρέπεται σε πολύ μικρές σταγόνες επιτρέποντας εξάτμιση μίας βαθμίδας (flash). Οι σταγόνες ατμοποιούνται πριν ακουμπήσουν τα εσωτερικά τοιχώματα του θαλάμου εξάτμισης, περιορίζοντας τον κίνδυνο να επέλθει φράξιμο. Όταν το VAPBOX 500 είναι σε λειτουργία είναι αναγκαίο να υπάρχει τροφοδοσία αδρανούς φέροντος αερίου [3].

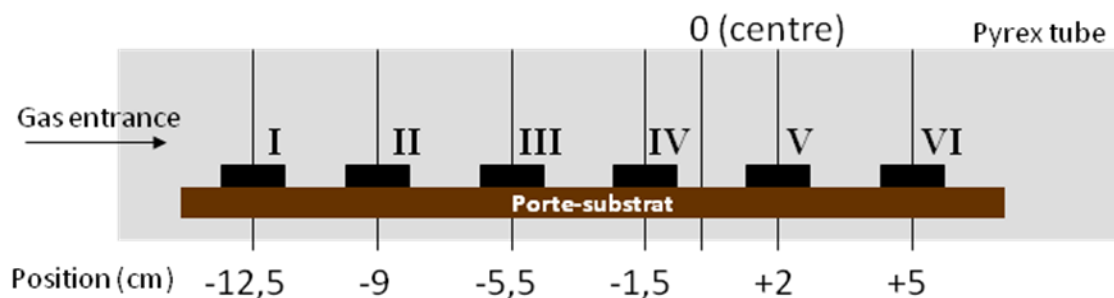
Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει ο συγκεκριμένος εγχυτήρας είναι:

- Σχηματίζει ατμούς καθαρών υγρών αλλά και στερεών διαλυτοποιημένων σε φέρον υγρό (οργανικό διαλύτη).
- Μπορεί να σχηματίζει ατμούς των περισσοτέρων υγρών και στερεών ενώσεων συμπεριλαμβανομένων κι εκείνων που παρουσιάζουν χαμηλή τάση ατμών, μεγάλες τιμές ιξώδους ή είναι θερμικά ασταθή.
- Έχει την ικανότητα να παράγει εκνέφωμα στο θάλαμο ανάμειξης (αιώρημα στερεών ή υγρών σωματιδίων) σταγονιδίων που έχουν διάμετρο της τάξης των 10 μικρομέτρων, μικρότερες από άλλα ανταγωνιστικά προϊόντα.
- Λειτουργεί υπό συνθήκες κενού μέχρι και συνθηκών ατμοσφαιρικής πίεσης.
- Εμφανίζει μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, μέχρι τη θερμοκρασία των 200° C [3].

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα κι οδηγεί στην επιχάλκωση των εποξικών δειγμάτων είναι η αντίδραση αυτοξειδαναγωγής του Gigacopper^R από $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hfac})_{2(\text{g})}$ σε $\text{Cu}^0_{(\text{s})}$. Σχηματικά:



Όπου (hfac): 6-φθώροακετυλο-ακετόνη (hexafluoroacetylacetonate) και (MHY): 2-μέθυλο-1 εξέν-3-ένιο (2-methyl-1-hexen-3-yne).

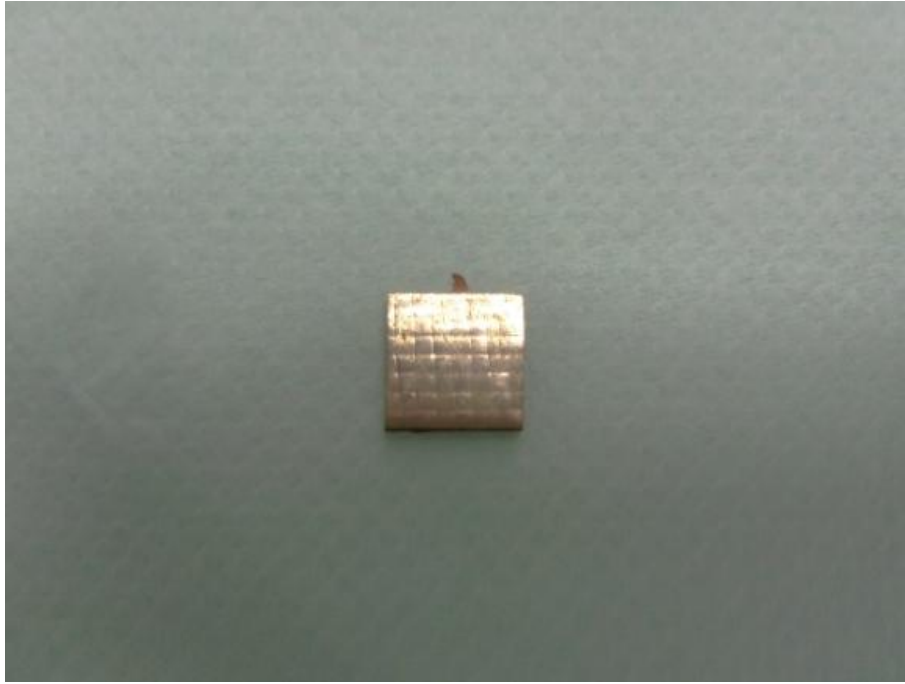


Εικόνα 36: Θέσεις των εποξικών δειγμάτων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα DLI.

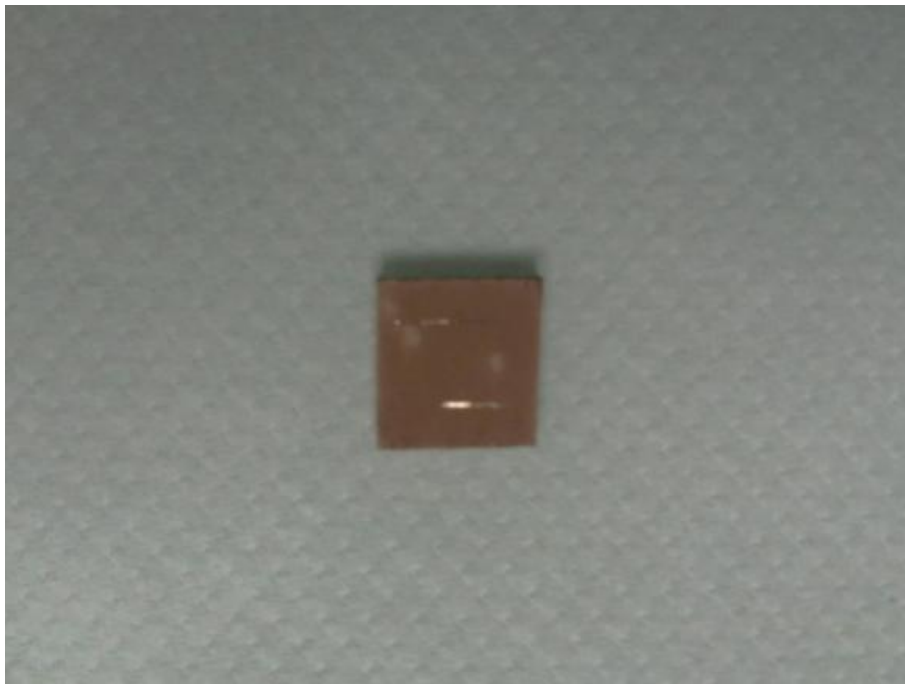
Στη συνέχεια παρατίθεται πίνακας με τις ποσότητες χαλκού και το πάχος της επιχάλκωσης που των διαφόρων εποξικών δειγμάτων.

Πίνακας 6: Συσχετισμός μεταξύ της θέσης στον αντιδραστήρα και το πάχος της επιχάλκωσης.

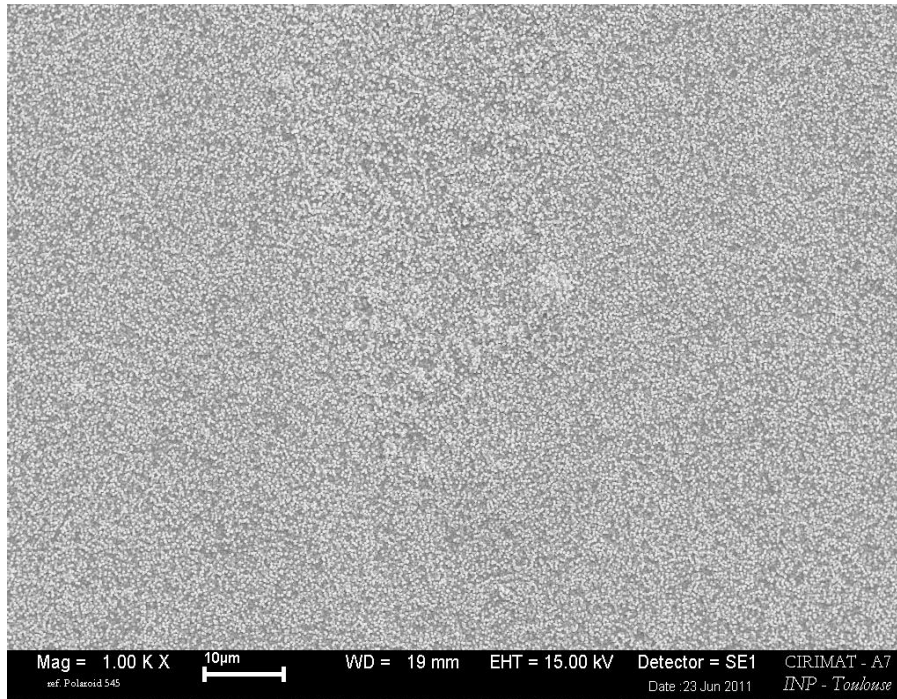
Position (cm)	Δm (mg)	thickness (μm)
-12,5	2,32	2,6
-9	2,81	3,15
-5,5	2,68	3,01
-1,5	3,06	3,43
2	3,33	3,73
5	2,51	2,82



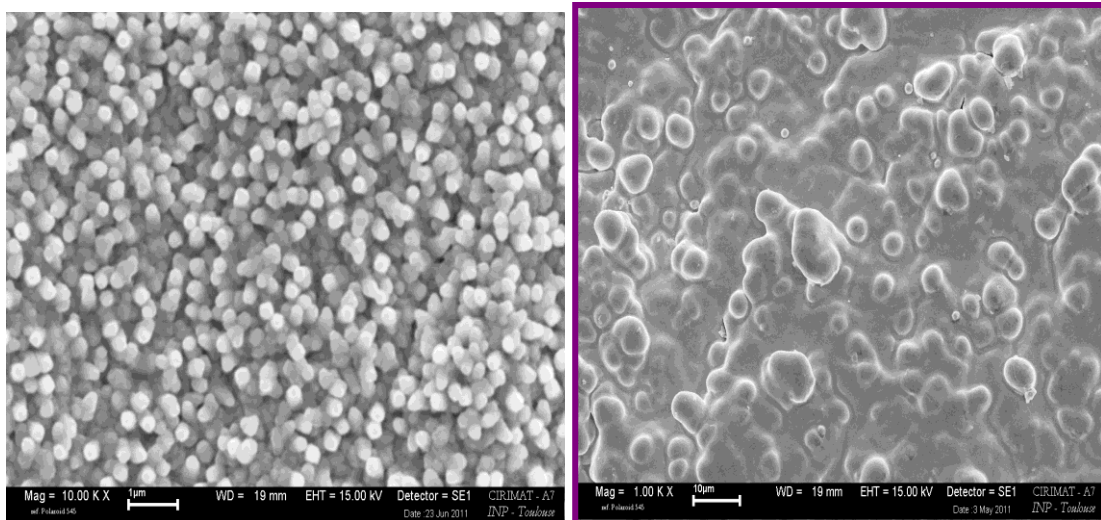
Εικόνα 37: Μεταλλική λάμψη της επιχάλκωσης.



Εικόνα 38 Scratch τεστ της επιχάλκωσης.



**Εικόνα 39: Επιχάλκωση με πρόδρομη ένωση Gigacopper^R
Μεγέθυνση: 1000 φορές/Ανιχνευτής: Δευτερογενών ηλεκτρονίων.**



**Εικόνα 40: Μέγεθος και σχήμα των κόκκων χαλκού με απόθεση σε DLI αντιδραστήρα (αριστερά) και με ηλεκτραπόθεση (δεξιά).
Μεγέθυνση: 10.000 και 1000 φορές αντίστοιχα/Ανιχνευτής: Δευτερογενών ηλεκτρονίων.**

Το πείραμα DLI κατέδειξε ότι αν χρησιμοποιηθεί κατάλληλη προετοιμασία της τότε μπορεί να βελτιωθεί η απόθεση χαλκού πάνω στην εποξική επιφάνεια. Μάλιστα, ικανοποιητικά αποτελέσματα προέκυψαν όσον αφορά την ηλεκτρική αντίσταση και το πάχος της επιχάλκωσης. Επιτεύχθηκε μέσο πάχος 3,15 µm κι ηλεκτρική αντίσταση κοντά στα 4,4 µΩ/cm (θέση -9 cm), τιμές που αντιστοιχούν

στις απαιτήσεις του προγράμματος CAWA. Συγκρίνοντας τις συγκεκριμένες επιχάλκωσεις με τις αντίστοιχες των άλλων πειραμάτων παρατηρείται ότι οι ιδιότητες τους πλέον είναι βελτιωμένες. Μάλιστα, η μεγέθυνση που χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση SEM είναι τρεις φορές μικρότερη από εκείνη των προηγούμενων πειραμάτων. Αυτό σημαίνει ότι οι επιχάλκωσεις είναι πιο πυκνές, πιο ομοιόμορφες, παρουσιάζουν καλύτερη μεταλλική λάμψη και το μέγεθος των κόκκων του είναι τρεις φορές μεγαλύτερο. Αυτό φαίνεται κι από απλή σύγκριση των όψεων τους. Ωστόσο, η επιχάλκωση από ηλεκτραπόθεση της εταιρείας Prodec Metal είναι ακόμα πιο αποτελεσματική και παράγει κόκκους μεγαλύτερου μεγέθους με ,κυρίως, μικρότερες έως καθόλου αποστάσεις μεταξύ τους, δηλαδή παρουσιάζουν μεγαλύτερη ομοιομορφία με αποτέλεσμα να έχουν καλύτερη αγωγιμότητα (μικρότερη ηλεκτρική αντίσταση). Αυτό φαίνεται από την εικόνα 40 όπου η μεγέθυνση της επιχάλκωσης του επξικού δείγματος της Prodec Metal είναι 10 φορές μικρότερη από εκείνη του πειράματος DLI με πρόδρομη ένωση Gigacopper^R.

Κεφάλαιο 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια αυτής της μελέτης, σχηματίστηκαν επιχαλκώσεις σε επιφάνειες εποξικού υλικού από δύο διαφορετικές πειραματικές διαδικασίες (DLI κι οριζόντιος αντιδραστήρας θερμών τοιχωμάτων) και ακολούθησε εξέταση κι ανάλυση των ιδιοτήτων τους εστιάζοντας κυρίως στην μικροδομή τους, στο πάχος της επιχάλκωσης και στην ηλεκτρική αντίσταση που παρουσιάζουν. Μέσα από τα πειράματα έγινε εμφανής η επίδραση της κατάστασης της επιφάνειας σε μία αντίδραση απόθεσης. Διαπιστώθηκε ότι προτεραιότητα δεν αποτελεί μόνο η μελέτη των συνθηκών που πρέπει να επικρατούν στον αντιδραστήρα αλλά και ο προσδιορισμός της κατάλληλης προετοιμασίας των δειγμάτων. Τα πειράματα κατέδειξαν ότι με κατάλληλη προετοιμασία της εποξικής επιφάνειας μπορεί να αυξηθεί η ενεργότητά της σχετικά με τις αλληλεπιδράσεις με τους ατμούς της πρόδρομης ένωσης χαλκού. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται επιχαλκώσεις με καλύτερη πρόσφυση στην εποξική επιφάνεια. Προέκυψε ότι η προετοιμασία που ενεργοποιεί σημαντικά την εποξική επιφάνεια περιλαμβάνει τα εξής στάδια: μία ώρα απαέρωσης σε θερμοκρασία 200^ο C και σε ατμοσφαιρική πίεση, κατεργασία επιφανειακής «λείανσης» με χαρτί πυριτίου P400, έκθεση σε ακτινοβολία UV για χρονική διάρκεια τριών ωρών και τέλος in situ απαέρωση σε θερμοκρασία 220^ο C και σε συνθήκες πειράματος. Το πείραμα στον αντιδραστήρα DLI (άμεσης έγχυσης υγρής πρόδρομης ένωσης) έδειξε ότι ακολουθώντας αυτήν την προετοιμασία μπορούν να σχηματιστούν βελτιωμένες επιχαλκώσεις. Συγκεκριμένα επιτεύχθηκε επιχάλκωση με μέσο πάχος 3,15 cm και ηλεκτρική αντίσταση 4,4 μΩ/cm. Επομένως, η συνολική πειραματική διαδικασία (προετοιμασία επιφάνειας και αντίδραση απόθεσης χαλκού σε αντιδραστήρα DLI) μπορεί να λειτουργήσει ως μία αποτελεσματική εναλλακτική μέθοδος αντί για ηλεκτραπόθεση.

Ωστόσο, η πειραματική μέθοδος που μελετήθηκε μπορεί να γίνει ακόμα πιο αποτελεσματική. Κι αυτό εστιάζοντας στην περαιτέρω βελτίωση της εποξικής επιφάνειας. Μελετάται μία νέα προκατεργασία με την ονομασία « επίστρωση με σπόρους Pd» (Pd seed layer). Μετά τη «λείανση» της εποξικής επιφάνειας προσκολλώνται σε τυχαίες θέσεις στην επιφάνεια άτομα παλλαδίου με στόχο να ενισχύσουν την πυρήνωση (nucleation) των κόκκων χαλκού στην μετέπειτα αντίδραση απόθεσης καθώς θα αποτελούν τα ίδια ενεργά σημεία απόθεσης. Συγκεκριμένα αυτά τα νανοσωματίδια στοχεύουν στην ενίσχυση και του ρυθμού ανάπτυξης επιτρέποντας το σχηματισμό μίας πιο αποτελεσματικής επιχάλκωσης επιδικνύοντας μεγάλη πρόσφυση, λόγω της παρουσίας παλλαδίου.

Η πειραματική διαδικασία μέχρι την τελική ενσωμάτωση των ατόμων παλλαδίου περιλαμβάνει διάφορα βήματα όπου χρησιμοποιούνται συγκεκριμένες ενώσεις:

Οι χημικές ενώσεις που συμμετέχουν είναι:

1. Τρι-άνυδρος οξαλικός καλιούχος σίδηρος $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot (H_2O)$
2. Υδατικό χλωρίδιο Τετρα-αμινο-παλλαδίου (+2)
3. Triton X

Και τα βήματα αντίστοιχα:

1. Προετοιμασία του διαλύματος σιδήρου:
 - a. 4 γραμμάρια $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot (H_2O)$ διαλύονται μέσα σε 100 ml απιονισμένου νερού.
 - b. 0,20 γραμμάρια υδατικού χλωριδίου τετρα-αμινο-παλλαδίου (+2) διαλύονται στο ήδη σχηματισμένο διάλυμα σιδήρου.
2. Βύθιση του εποξικού δείγματος στο διάλυμα Triton X για 5-10 λεπτά.

3. Καθαρισμός του δείγματος με απιονισμένο νερό για 30 δευτερόλεπτα.
4. Βύθιση του δείγματος στο Fe-Pd διάλυμα για 10 λεπτά.
5. Απομάκρυνση του νερού.
6. Έκθεση σε ακτινοβολία UV (η χρονική διάρκεια δεν έχει καθοριστεί ακόμα).

Η διαδικασία αυτή είναι σε εξέλιξη στο πανεπιστημιακό εργαστήριο CIRIMAT.

Κεφάλαιο 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. B. R. Elbert, Introduction to satellite communication, Artech House, 3rd edition, 2008, 195-236.
2. S. Eve, J. Mohr, Effects of UV-irradiation on the thermo-mechanical properties of optical grade poly(methyl methacrylate), *Applied Surface Science*, 2010, (256), 2930-2931.
3. KEMSTREAM, VAPBOX 500, September 2007 [KS-DS-002-VB5-1v1]
4. C. Kittel, Physique de l'état solide, 7th edition, 1998, 27, 28.
5. V.V. Krisuyk, L. Aloui, N. Prud'homme, B. Sarapata, F. Senocq, D. Samélor, C. Vahlas, *ECS Transactions*, 2009, 25(8), 581-586.
6. B. S. Lim, A. Rahtu, J.S.Park, and R. G. Gordon, Synthesis and Characterization of Volatile, Thermally Stable, Reactive Transition Metal Amidinates, *Inorganic Chem*, 2003, (42), 7951-7958.
7. H. Paqueton and J. Ryste, Microscopie électronique à balayage principe et équipement, *Techniques de l'ingénieur*, (2), 2006, 2-6.
8. H. O. Pierson, Handbook of chemical vapor deposition (CVD), properties, technologies and applications, William Andrew Publishing, 2nd EDITION, 1999, 47-57.
9. D.M. Smilgies, Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors, *Journal of Applied Crystallography*, (2009), 42, 1030-1034.
10. F.M. Smitts; Measurements of Sheet Resistivity with the Four Point Probe, *the Bell System Technical System Journal*, May 1957, 1-4.
11. A. Turgambaeva, N. Prud'homme, V. Krisyuk, C. Vahlas, Decomposition schemes of copper(I) N,N'-diisopropylacetamidinate during chemical vapor deposition of copper, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, (2011), 11, 8198-8201.
12. C. Vahlas, B. Caussat, F. Senocq, Wayne L. Gladfelter, L. Aloui, and T. Moersch, A delivery system for precursor vapors based on sublimation in a fluidized bed, *Chemical Vapor Deposition*, 2007, 13 (2-3), 123-129.

- 13.S. Vidal, F. Maury, A. Gleizes, Y. Segui, N. Lacombe and P. Raynaud, Influence of Vapor Phase Pretreatments of Epoxy Surfaces on the Nucleation of MOCVD Copper Thin Films, *Plasma and Polymers*, 2000, (5), 4-8.
- 14.C. Whiston, X-Ray Methods, 1987, 20-28, 166-175.
- 15.X. F. Yao, D. L. Liu, H. Y. Yeh, Mechanical Properties and Gradient Variations of Polymers Under Ultraviolet Radiation, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, (106), 3253-3257.