

**ΕΠΙΧΑΛΚΩΣΗ ΜΟΝΩΤΩΝ
ΜΕ ΑΓΩΓΙΜΟ ΥΜΕΝΑ ΠΟΛΥΠΥΡΡΟΛΗΣ ΩΣ ΠΡΟΕΠΙΚΑΛΥΨΗ**

**Δ. Κ. ΥΦΑΝΤΗΣ, Σ. Ι. ΚΑΚΟΣ, Σ. ΔΕΠΟΥΝΤΗΣ, Κ. Δ. ΥΦΑΝΤΗΣ, Σ.
ΛΑΜΠΡΑΚΟΠΟΥΛΟΣ**

Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία και σε συνέχεια παλαιότερων δημοσιεύσεων, μελετήσαμε τη χρήση της πολυπυρρόλης (polyrpyrole – PPy) ως υπόστρωματος για την επιμετάλλωση μονωτικών υλικών. Πιο συγκεκριμένα, υποβάλαμε ABS και FR4 σε χημική προσβολή μέσω απλής εμβάπτισης σε διάλυμα $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ και στη συνέχεια καταστήσαμε την επιφάνεια τους αγωγίμη με χημική απόθεση πολυπυρρόλη και τη δημιουργία νέων ηλεκτροδίων ABS/PPy και FR4/PPy. Η όλη διαδικασία της επιχάλκωσης ολοκληρώθηκε χωρίς τη χρήση τοξικών χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στη συμβατική βιομηχανία επιμεταλλώσεων πλαστικών. Από τα πειράματά μας διαπιστώσαμε ότι οι τροποποιημένες με πολυπυρρόλη μονωτικές επιφάνειες, είχαν αποκτήσει επαρκή αγωγιμότητα που να επιτρέπει τη μετέπειτα επιμετάλλωση τους σε επόμενο στάδιο, με δυνατότητα εφαρμογής στη βιομηχανία τυπωμένων κυκλωμάτων.

1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, τα ενδογενώς αγωγίμα πολυμερή (intrinsically conductive polymers – ICP) έχουν προσελκύσει την προσοχή όχι μόνο από θεωρητική σκοπιά αλλά και από πρακτική λόγω των πολλών τεχνολογικών εφαρμογών τους. Μεταξύ άλλων, η πολυπυρρόλη (polyrpyrole – PPy) είναι ένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα αγωγίμα πολυμερή εξαιτίας της υψηλής χημικής και φυσικής της σταθερότητας, της χαμηλής τοξικότητας του μονομερούς της (rpyrole – Py) και της εύκολης χημικής και ηλεκτροχημικής της σύνθεσης, ακόμα και σε υδατικά διαλύματα [1],[2],[3],[4].

Η πολυπυρρόλη μπορεί να παρασκευαστεί είτε με χημική είτε με ηλεκτροχημική οξείδωση. Με την εισαγωγή στη δομή της ανιόντων εμβολιασμού (doping anions), όπως το PTS (para-toluene-sulfonic acid) η αγωγιμότητα της πολυπυρρόλης αυξάνεται σημαντικά. Παρασκευάσαμε χημικά πολυπυρρόλη με PTS ως ιόν εμβολιασμού, με αυξημένη αγωγιμότητα ίση περίπου 10^2 S/cm [4],[5],[6],[8],[9].

Η δομή της πολυπυρρόλης μπορεί να είναι μονοδιάστατη ή διδιάστατη, ανάλογα με τις συνθήκες σύνθεσης της [7].

2 Συμβατικές μέθοδοι επιχάλκωσης πλαστικών-μονωτών

Οι συμβατικές βιομηχανικές μέθοδοι επιχάλκωσης βασίζονται συνήθως σε ένα αρχικό στάδιο χημικής απόθεσης μετάλλου σε μία καταλυτικά ενεργοποιημένη με παλλάδιο (Pd) επιφάνεια πλαστικού. Αυτές οι μέθοδοι απαιτούν πολλά στάδια για την επίτευξη καλής ποιότητας επιμετάλλωσης και, επιπλέον, χρησιμοποιούν επικίνδυνες για τον άνθρωπο και το περιβάλλον ουσίες, όπως συμπλοκοποιητές (π.χ. EDTA), φορμαλδεΰδη και καταλύτες πολύτιμων μετάλλων (π.χ. Pd).

3 Η αναπτυχθείσα μέθοδος επιχάλκωσης

Οι προσπάθειες της ομάδας μας επικεντρώθηκαν από καιρού στην ανάπτυξη μιας απλούστερης, φτηνότερης και φιλικότερης προς το περιβάλλον μεθόδου επιχάλκωσης. Στην παρούσα εργασία μελετήσαμε τη χρήση της πολυπυρρόλης ως υπόστρωμα επάνω σε διάφορους μονωτές (ABS και FR4), με στόχο την αντικατάσταση των συμβατικών βιομηχανικών μεθόδων επιχάλκωσης.

Η μέθοδος μας βασίζεται στην *in situ* χημική παρασκευή ενός υμένα πολυπυρρόλης πάνω σε μονωτικό υπόστρωμα ABS (Acrylo-Butadiene-Styrene) και FR4 (Flame Retardant glass-reinforced epoxy resin) – το οποίο χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τυπωμένων κυκλωμάτων – που θέλουμε να επιμεταλλώσουμε, δημιουργώντας έτσι δύο νέα είδη ηλεκτροδίων ABS/PPy/Cu και FR4/PPy/Cu.

Αυτό το στάδιο μετατρέπει την επιφάνεια του υποστρώματος από μονωτική σε αγωγή, επιτρέποντας έτσι την μετέπειτα επιχάλκωση του.

Υλικά – Σύνθεση της πολυπυρρόλης

Η πολυπυρρόλη παρασκευάστηκε από υδατικά διαλύματα της πυρρόλης με χημική οξείδωση με χρήση υπερθειικού αμμωνίου $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ως οξειδωτικού. Η πολυπυρρόλη εμβολιάστηκε με PTS (para-toluene-sulfonic acid). Χρησιμοποιήσαμε δοκίμια ABS και FR4 διαστάσεων 2,5 x 2,5 cm.

Απόθεση της πολυπυρρόλης

Αρχικά τα δοκίμια ABS και FR4 υποβλήθηκαν σε χημική προσβολή με εμβάπτιση για 30 min σε υδατικό διάλυμα που περιείχε 8% κ.ο. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Το υπερθειικό αμμώνιο δρα και ως οξειδωτικό για την αντίδραση του πολυμερισμού της πυρρόλης που ακολουθεί. Η πυρρόλη πολυμερίζεται στην επιφάνεια των δοκιμίων ABS/FR4, από κατάλληλα αριστοποιημένο διάλυμα που περιέχει 3.6% κ.ο. πυρρόλη και 4.4% κ.ο. PTS το οποίο προσφέρει τα ανιόντα εμβολιασμού. Με αυτό τον τρόπο δημιουργούνται νέα ηλεκτρόδια ABS/PPy και FR4/PPy έτοιμα για τη μετέπειτα επιχάλκωση.

Επιχάλκωση

Τα ηλεκτρόδια ABS/PPy και FR4/PPy επιχάλκωθηκαν με τη χρήση του ηλεκτροχημικού κελιού το οποίο περιέχει το κατάλληλο διάλυμα ιόντων χαλκού. Έτσι ο χαλκός αποτίθεται στην επιφάνεια ABS/PPy και ένα νέο ηλεκτρόδιο ABS/PPy/Cu δημιουργείται. Η επιχάλκωση έλαβε χώρα σε ποτενσιοστατικές συνθήκες. Η επιχάλκωση των δοκιμίων FR4 έγινε με την ίδια διαδικασία στο ίδιο ηλεκτροχημικό κελί.

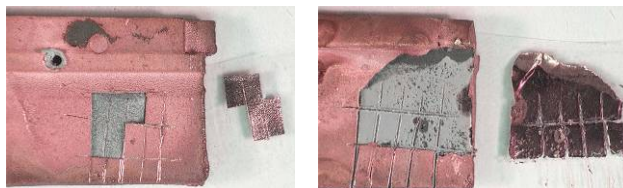
Αριστοποίηση της μεθόδου

Για να αριστοποιήσουμε τη διαδικασία της επιχάλκωσης μελετήσαμε την επίδραση της χημικής προσβολής και της προκατεργασίας των δοκιμίων στο συνολικό χρόνο επιχάλκωσης τους και στην ποιότητα του τελικά αποτιθέμενου υμένα (film) χαλκού.

Ο ρυθμός της επιχάλκωσης βρέθηκε σταθερός και ίσος περίπου με 3 mg/min [8].

Πρόσφυση αποθέσεων

Καταρχήν μελετήθηκε η πρόσφυση του αποτιθέμενου χαλκού στα δοκίμια με τη μέθοδο της σταυροειδούς εγκοπής κατά ASTM D 3359, method B (“Cross-Cut Tape Test”). Δύο επιχάλκωμένα δοκίμια ABS εξετάστηκαν. Στο πρώτο το 42% του χαλκού αποκολλήθηκε κατά τη δοκιμή (Εικόνα 1A), ενώ στο δεύτερο το 66% (Εικόνα 1B).

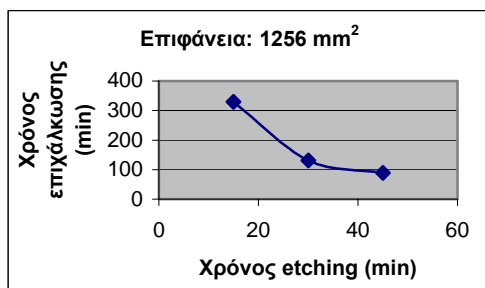


Εικόνα 1A, 1B - Δοκίμια ABS/PPy/Cu μετά τη δοκιμή ASTM D 3359, method B

Τα αποτελέσματα της δοκιμής δείχνουν ότι ενώ η πρόσφυση της ικανά αγώγιμης πολυπυρρόλης με τον αποτιθέμενο χαλκό είναι μεγάλη, δεν συμβαίνει το ίδιο με την πρόσφυση της πολυπυρρόλης με το δοκίμιο. Η χαμηλή πρόσφυση μεταξύ υμένα PPy και ABS φαίνεται να είναι η βασική αιτία αστοχίας της επιχάλκωσης.

Επίδραση του χρόνου χημικής προσβολής στο χρόνο επιχάλκωσης

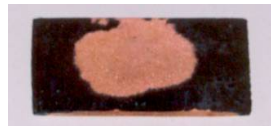
Οι αλλαγές στο συνολικό χρόνο που απαιτείται για την επιχάλκωση ηλεκτροδίων ABS/PPy σε σχέση με το χρόνο χημικής προσβολής, φαίνονται στην παρακάτω Εικόνα 2. Τα δοκίμια ABS επιχάλκώθηκαν με εφαρμογή ρεύματος 0.022 A/cm^2 (επιφάνεια δοκιμίου: 1256 mm^2).



Όπως φαίνεται στη διπλανή εικόνα, αύξηση στο χρόνο της χημικής προσβολής έχει ως αποτέλεσμα μια σημαντική μείωση στον απαιτούμενο χρόνο για την ολοκλήρωση της επιχάλκωσης. Ωστόσο χρόνος χημικής προσβολής με υπερθειϊκό αμμώνιο (8% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) μεγαλύτερος των 30 min δεν επιδρά πλέον στο χρόνο επιχάλκωσης.

Η μείωση του χρόνου επιχάλκωσης μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας του δοκιμίου και στην επακόλουθη αυξημένη απόθεση πολυπυρρόλης.

Μακροσκοπική εξέταση του μετώπου της επιχάλκωσης



Η μακροσκοπική εξέταση της πορείας της επιχάλκωσης έδειξε ότι το μέτωπο του χαλκού προωθείται ημικυκλικά από το σημείο της ηλεκτρικής επαφής του κελιού με την πηγή ηλεκτρικού ρεύματος.

Αυτό υποδηλώνει ότι το μέτωπο του χαλκού μεταδίδεται μέσω της υψηλά αγώγιμης επιφάνειας του χαλκού που ήδη έχει αποτεθεί στο δοκίμιο και όχι μέσω της υπόλοιπης επιφάνειας του δοκιμίου που είναι καλυμμένη με πολυπυρρόλη (PPy).

Προ-επεξεργασία με AgNO₃

Για την ενίσχυση της αγωγιμότητας της PPy και την ηλεκτροχημική τροποποίηση των ηλεκτροδίων FR4/PPy, μελετήσαμε την επίδραση της προκατεργασίας του δοκιμίου με AgNO₃. Δοκίμια FR4, αφού επικαλύφθηκαν με πολυπυρρόλη, εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα AgNO₃ 0,1 N για 10 min πριν την έναρξη της επιχάλκωσης.

Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων έδειξαν ότι μειώθηκε ο χρόνος επιχάλκωσης, πιθανότατα λόγω της αύξησης της αγωγιμότητας του στρώματος της πολυπυρρόλης εξαιτίας της διάχυσης ατόμων Ag σε αυτήν, αλλά και της μείωσης της ηλεκτροχημικής υπέρτασης της αποβολής χαλκού (Cu) στο τροποποιημένο ηλεκτρόδιο FR4/PPy. Συγκεκριμένα, εμβάπτιση σε διάλυμα AgNO₃ 0,1N για 10 min είχε σαν αποτέλεσμα μία μείωση του χρόνου επιχάλκωσης κατά 50% σε δοκίμια FR4 διαστάσεων 2,5 x 2,5 cm.

4 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα μας αποδεικνύουν κατ' αρχήν ότι τα ηλεκτρόδια ABS/PPy και FR4/PPy έχουν επαρκή αγωγιμότητα η οποία επιτρέπει τη μετέπειτα επιχάλκωση τους. Ο μηχανισμός της απόθεσης του χαλκού είναι διαφορετικός σε σχέση με το μηχανισμό της απόθεσης χαλκού σε μεταλλικό υπόστρωμα.

Αύξηση στο χρόνο του χημικής προσβολής μειώνει το συνολικό χρόνο απόθεσης χαλκού. Η πρόσφυση της επιχάλκωσης εξαρτάται από την πρόσφυση της PPy στην επιφάνεια του μονωτικού υλικού. Η προκατεργασία των δοκιμίων με AgNO₃ μειώνει τον συνολικά απαιτούμενο χρόνο της επιχάλκωσης.

Η μέθοδος που αναπτύσσει η ομάδα μας σε εργαστηριακό επίπεδο έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους και δυνατότητα εφαρμογής στη βιομηχανία τυπωμένων κυκλωμάτων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers : Vol. 2 Conductive Polymers : Synthesis and Electrical Properties p. 460 Edited by H. S. Nalwa © 1997 John Wiley & Sons Ltd
- [2] D. Yfantis, N. Vourdas, A. Yfantis, S. Kakos, A. Katsori, N. Yfantis, D. Schmeisser "Metallization of insulators (plastics) using polypyrrole as precoat ." 55th annual Meeting of the International Society of Electrochemistry ISE 2004 Book of Abstracts I , p.558
- [3] G. Appel, A. Yfantis, W. Goepel, D. Schmeisser, "Highly conductive polypyrrole films on non-conductive substrates", Synthetic Metals, Vol. 83, 1996, pp. 197-200
- [4] D. K. Yfantis, A. D. Yfantis, S. Lamprakopoulos, S. Depountis, C. D. Yfantis, D. Schmeisser "New Environmentally Friendly Methods – Composite Coatings Based on Polypyrroles" WSEAS TRANSACTIONS on ENVIRONMENT and DEVELOPMENT, Issue 3, Volume 2, March 2006 p.167-172
- [5] A. Yfantis, G. Appel, D. Schmeisser, D. Yfantis "Polypyrrole doped with Fluoro-metal complexes: Thermal stability and structural properties", Synthetic Metals, 106 (1999), p. 187-195
- [6] R.P. Mikalo, G. Appel, P. Hoffmann, D. Schmeisser, "Band bending in doped conducting polypyrrole: interaction with silver", Synthetic Metals, Vol. 122, 2001, pp. 249 – 261
- [7] S. Lamprakopoulos, D. Yfantis, A. Yfantis, D. Schmeisser, J. Anastassopoulou, T. Theophanides, "An FTIR Study of the Role of H₂O and D₂O in the Aging Mechanism of Conductive Polypyrroles", Synthetic Metals, Vol 144, 2004, p. 229-234
- [8] Σ. Ι. Κάκος, «Εφαρμογή αγώγιμων πολυμερών της πυρρόλης στην επιμετάλλωση ABS και τυπωμένων κυκλωμάτων», Μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα 2003, ΕΜΠ.
- [9] Δ. Υφαντής, Ν. Βούρδας, Σ. Λαμπρακόπουλος, Ν. Υφαντής, Α. Υφαντής, Ι. Παλούμπα «Επικάλυψη πλαστικών με αγώγιμα πολυμερή – Εφαρμογή στην επιμετάλλωση ABS», 4^ο Παν. Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, πρακτικά σελ. 85-88, Πάτρα, 2003.