



POLİSTİREN YÜZEYLERDE ELEKTROLİZSİZ KAPLAMA YÖNTEMİYLE TRİETİLENTETRAMİN KULLANARAK BAKIR(CU) METALİ KAPLANMASINA YÖNELİK YENİ YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

Murat DEMİREL¹ Özgür ANIL²

Öz

Bu çalışmada polimer maddelerin metal kaplanmasında kullanılan yöntemlerden elektrolizsiz bakır kaplama yönteminin olumsuz taraflarının giderilmesi ve yöntemin literatürde uygulama alanı bulduğu mikro kürelerden ziyade düz yüzey üzerinde etkinliğinin gösterilmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışma altı kademede gerçekleştirilmiştir. Farklı ve aynı zaman aralıklarında Klorosülfonik asitle(HSO_3Cl) gerçekleştirilen aktivasyon neticesinde, ligand olarak pahalı kullanılan $\text{Pd}(\text{SnCl}_2)$ karışımı yerine TETA(trietilentetraamin) maddesi ile oluşturulan tohumlama işlemi ve sonuç olarak elektrolizsiz bakır kaplama çözeltisi ile son bulan Cu metalinin düz yüzeyde biriktirilmesi işlemi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bakır kaplanması gerçekleştirilen polistiren maddelerin X-RAY analizi ile yüzeylerinde bulunan Cu metal kalınlıkları belirlenmiştir. Polistiren maddesinin başlangıç aktivatörü ile yaptığı temas uzadıkça yüzeydeki Cu birikiminin artmakta olduğu, elektrolizsiz bakır çözeltisinde yüzey aktivitesi arttırılıp(hidrazinle) bekletildikçe de yüzeydeki Cu birikiminin yükseldiği belirlenmiştir. Polistiren maddelerin yüzeyleri üzerinde reaksiyon veren HSO_3Cl (aktivatör) ve TETA(ligand) konsantrasyonları volumetrik analizle belirlenmiş, sonuçların kalınlık testini doğruladığı sonucuna ulaşılmıştır. SEM analiziyle de polistiren yüzeye Cu kaplanması görüntülenmiştir. Polistiren madde yüzeylerinde elektrolizsiz bakır kaplama yöntemiyle istenilen noktalara belirli miktar Cu metal kaplanması gerçekleştirilmiştir. Polistiren yüzeylerde oluşturulacak yollar üzerine Cu kaybı olmadan

¹Milli Savunma Üniversitesi, Kara Harp Okulu, mudemirel@kho.edu.tr. ORCID: 0000-0003-2781-7275

²Milli Savunma Üniversitesi, Kara Harp Okulu, ozguramil@mynet.com.tr ORCID: 0000-0002-1939-0366

Anahtar Kelimeler: Elektrolizsiz, Metal, Kaplama, Bakır, Ligand, Yüzey

Development of New Method for Coating Copper (Cu) Metal by Using Triethylenetetramine with Electroless Plating Method on Polystyrene Surfaces

Abstract

It was aimed to eliminate the negative sides of the non-electrolytic copper plating method from the methods used for metal coating of polymer materials and to demonstrate the effectiveness of the method on the extremely flat surface from the micro spheres found in the literature in the project work. The study was carried out in six stages. As a result of the activation at different and the same time khlorosulfonic acid (HSO_3Cl), seeding with TETA (triethylenetetramine) substance instead of expensive Pd (SnCl_2) mixture as ligand and deposition of Cu metal ending with non-electrolytic copper plating solution on smooth surface have been successfully carried out . With the X-RAY analysis of the copper-plated polystyrene materials, the Cu metal thicknesses on their surfaces were determined. It was determined that as the contact time of the polystyrene material with the starting activator rises, the Cu accumulation on the surface increases and the Cu accumulation on the surface rises as the surface activity in the electrolysis-free copper solution is increased (hydrazine). The concentrations of HSO_3Cl (activator) and TETA (ligand) reacting on the surfaces of the polystyrene materials were determined by volumetric analysis and it has been come to conclusion that the results verify the thickness test. Also with the SEM analysis, Cu coating on the polystyrene surface was viewed. A certain amount Cu coating on desire points was realised with electroless copper plating method. On the surfaces of the polystyrene material, a certain amount of Cu metal was coated by electroless copper plating method at the desired spots. Coating can be done on the polystyrene routes surfaces that will be constituted without loss of Cu.

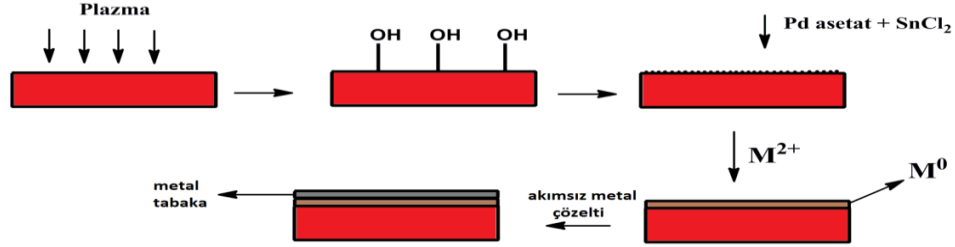
Keywords: Electrolysis, Metal, Coating, Copper, Ligand, Surface

GİRİŞ

Metal maddeler üzerine tekrar metal nitelikli çözeltiler kullanılarak kaplama yapılması uzun zamandan beri bilinmekteyken, polimer maddeler üzerine metal kaplanmasına yönelik çalışmalar yeni araştırma alanı oluşturmuş durumdadır. Polimer maddeler üzerine metal kaplanmasına yönelik yöntemlerden birisi olan elektrolizsiz metal kaplama yöntemi basit ve ucuz bir kaplama yöntemidir(Aleksinas,M., Berkenkotter,P.,Capaccio,R. 1986). Elektrolizsiz metal kaplama yöntemi yüzey üzerine direkt olarak metal-iyon çözeltisinden sıfır değerli metalin kaplanmasını sağlamaktadır. Bu sayede hem aynı kalınlıkta hem de aynı kalitede metal kaplanmasını mümkün kılmaktadır(Yüksel, 2012). Polimer maddelerin yüzeyine metal kaplama işlemi için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler aşağıda verilmiştir;

1. Polimer yüzeyine metal çözeltili püskürtme
2. Fiziksel buhar çökeltme
3. Kimyasal buhar çökeltme
4. Elektrolizsiz metal kaplama

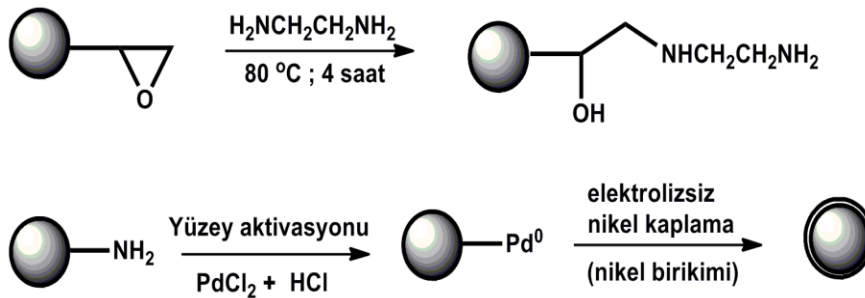
Elektrolizsiz kaplama yönteminde metal ve indirgeyicisi bir çözeltili içerisinde bulunmaktadır. Polimer yüzeylerinin kaplanmasında indirgen olarak Au, Pt, Pd gibi soy metaller kullanılırken, kaplama maddeleri olarak geçiş metalleri olan Co, Cu, Fe, ve Ni gibi metaller kullanılmaktadır (Bıçak,2007, M. Paunovic, S. Mordechay,2010). Elektrolizsiz metal kaplama yönteminde indirgen olarak kullanılan Pd, Sn gibi metaller polimer maddelerin yüzeyinin modifikasyonunda görev almaktadır. Bu sayede yüzeyin hidrofob niteliği hidrofil olarak görev yapar hale gelmektedir(Yüksel,2012). Elektrolizsiz metal kaplama yöntemi şematik olarak şekil1’de gösterilmektedir.



Şekil 1. Elektrolizsiz Metal Kaplama Tekniği(Yüksel,2012)

Polimer maddelerin yüzeyleri üzerinde gerçekleştirilecek olan metal kaplama işleminde, en önemli olay indirgenler nitelikteki maddenin(ligand) polimerik maddenin molekülleri ile kompleks yapı oluşturmasıdır(Jin R., 2005). Burada ligand olan maddenin yüzeyle etkileşime girebilen nükleofil bir madde olması gerektiğidir. Genelde ligand olarak aminler ve karboksilli asit grupları tercih edilir(Warshawsky, A., Upson, D.A. 1989).

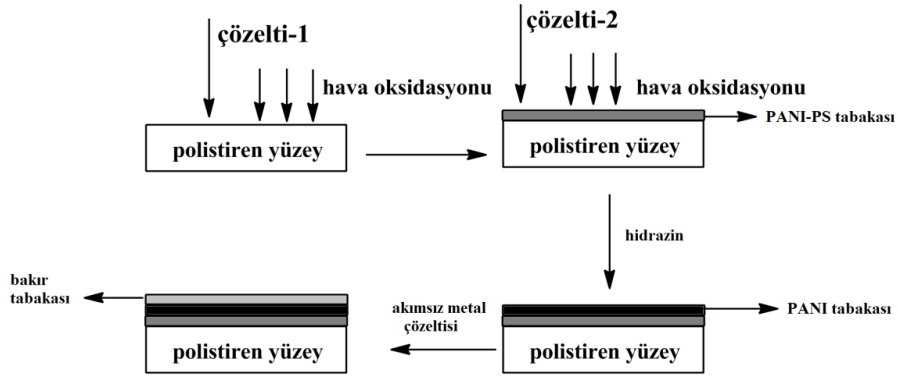
Polimer maddelerin metal yapıyla kaplanması için kullanılan elektrolizsiz metal kaplama yöntemi elektronik endüstrisinde büyük ilgi görmektedir. Özellikle mikro küreler üzerinde gerçekleştirilen çalışmalar bunu bize göstermektedir. Örneğin, Jun ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada yüzeyinde epoksi grupları bulunan polimer küreler, etilen diamin ile etkileştirilerek amin fonksiyonlu polimer küreler elde edilmiştir(J.H., Suh, K.D. 2005).



Şekil 2. Epoksi fonksiyonlu kürelerin nikel ile kaplanması(J.H., Suh, K.D. 2005)

Gerçekleştirilen bir başka çalışmada; stiren, 1,4-divinilbenzen ve 1-klorometil 4-vinilbenzenin reaksiyonu sonucunda 100-200 μm boyutunda reçine elde edilmiş, ikinci aşamada, PS-DVB reçine trietilamin ile aminasyonu sonucunda oluşan üçüncül amin, üçüncü aşamada oluşan K_2PdCl_4 ile kompleks tuz meydana getirmiştir. Dördüncü aşamada yüzey SnCl_2 ile muamele edilmiş ve Pd^{2+} iyonları Pd^0 indirgenmiştir (Warshawsky, A., Upson, D.A. 1989).

Yüksel ve arkadaşları tarafından akımsız metal kaplama yöntemiyle polistiren yüzeyine polianilin kaplama aracılığıyla bakır biriktirme başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin prensibi aşağıdaki şekil3’de gösterilmektedir.



Şekil 3. Polistiren yüzeye bakır kaplama yönteminin şematik gösterimi(Yüksel 2012)

Elektrolizsiz kaplama yöntemine örnek olarak gösterilebilecek başka bir çalışmada, polimer maddesinin yüzeyi üzerinde bulunan hidrazin grubu sayesinde polimerin indirgeyici ajan olarak davranması, polimer yüzey üzerinde elektrolizsiz kaplama çözeltisi kullanmadan yüzey üzerinde bakır birikiminin gerçekleştirilebilmesidir. Bu olayda metal birikimi polimer maddesinin yüzeyinde gerçekleşmektedir(Dışpınar, T. 2005). Literatür çalışmaları incelendiğinde(Karagoz,B.,Urgen,B.,Bıçak, N.,2008, Hu, B. 2012) ligand olarak Pd veya SnCl_2 gibi pahalı çözeltilerin kullanıldığı, indirgen ve amin grubu olarak hidrazin(N_2H_4) tercih edildiği dikkat çekmektedir. Yapmış olduğumuz proje çalışmasında literatürdeki bu

açığı giderecek nitelikte davranılmış ve polimer olarak kullanılan polistiren maddenin yüzey aktivasyon maddesi olarak klorosülfonik asit ve ligand olarak trietilentetramin(TETA) maddesi kullanılmıştır. Bu sayede pahalı Pd ve SnCl_2 kullanımı bertaraf edilmiş, amin kaynağı olarak kullanılan TETA sayesinde kompleks oluşturma düzeyi (polistiren yüzey üzerinde) 2 katına çıkartılmıştır.

Literatürde (Yating, W., Lei, L., Bin, S., Wenbin, Hu.,2007) diğer bir açıktaki gerçekleştirilen uygulamaların mikro küreler üzerine yapılmasıdır. Mikro küreler üzerinde yüzey büyüklüğü bir avantaj olarak görünse de uygulamaların düz yüzeyler üzerine uygulanmasında sorunlar çıkmaktadır(Yüksel, 2012).

Gerçekleştirilen çalışmada düz polistiren maddesinin yüzeyleri üzerine başarılı bir şekilde bakır kaplaması gerçekleştirilmiştir. Kaplanmış polistiren maddesinin X-RAY cihazı ile farklı noktalarından alınan ölçüm değerleri kaplamanın her noktada aynı kalınlıkta olmaya yakın nitelikte olduğunu da ortaya koymaktadır.

Yöntem

Çalışmada polistiren numunelerin yüzeylerinde Cu metali birikimi amaçlandığından ve Paladyum kullanımının önüne geçilmesi istenildiğinden “Elektrolizsiz Kaplama Yöntemi” kullanımı gerçekleştirilmiştir.

Materyal ve Metod

Polistiren(C_8H_8)_n numune temini Polin Yapı adlı şirketten yapılmıştır. Polistiren 1x2 m ebatlarında 2 mm kalınlığındadır. Alınan polistiren malzeme 3x10 cm ebatlarında parçalara dönüştürülmüştür. Klorosülfonik asit(HSO_3Cl), polistiren numunelerin tohumlama yönteminde yüzeylerinin sülfolanmasında kullanılmıştır. Trietilentetraamin($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4$), sülfolanmış polistiren numunelerin tohumlanmasında kullanılmıştır. Metil alkol(CH_3OH) numunelerin yüzeyleri üzerinde su birikimini engellemek maksadıyla kullanılmıştır. NH_3 'lü $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, TETA(Trietilentetraamin) çözeltisi ile tohumlanmış polistiren numunelerin yüzeylerinde Cu^{2+} iyonunun tutturulmasında kullanılmıştır. Buzlu su, sülfolanmış polistiren numunelerin yıkanması ve açığa çıkan yüksek ısının polimer maddeye zarar

vermesini engellemek maksadıyla kullanılmıştır. Nitrik Asit(HNO_3), kap diplerinde biriken Cu^0 metalinin çözülmesinde kullanılmıştır. Hidrazin($\text{N}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$), tohumlama işleminde polistirenin yüzeylerinde Cu^0 indirgenmesinde kullanılmıştır. Elektrolizsiz Bakır Çözeltisi, ($\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_4.4\text{H}_2\text{O}$, HCHO , NaOH), işlem görmüş polistiren numunelerin son aşamada elektroliz edilmeden yüzeyinde Cu^0 biriktirmekte kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin temini Merck firmasından gerçekleştirilmiştir. Polistiren numuneler belirlenen sürelerde(1, 2,5, 5, 10, 20 ve 30 dakika) boyunca üzerinde biriktirilen Cu metalinin X-RAY ve SEM analizleri yapılmıştır. X-RAY analizi Dede Kimya Ltd.Şti.'nde XDL 230 cihazı ile yapılmıştır. SEM analizi İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalürji Fakültesi içerisinde Jeol JSM-5410 marka elektron mikroskopuyla gerçekleştirilmiştir.

Bulgular

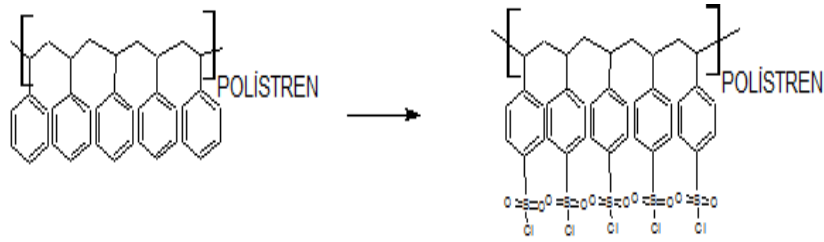
1.Polistiren Yüzeyde Elektrolizsiz Bakır Metali Birikim Aşamaları

Elektronik baskı devrelerinin üretilmesinde yaygın kullanım alanı bulan elektrolizsiz metal kaplama (electroless metal plating) yönteminde, düz polimer plakalar önce klorosülfonik asit ile kısmen hidrofil hale getirildikten sonra, saf TETA(Trietilentetramin) ile muamele edilerek yüzeyde kompleks yapıda amin grubu içeren Polistiren – TETA kompleksi oluşturulmakta, daha sonra kompleks yapı NH_3 'lü $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisindeki Cu^{2+} iyonları ile kompleks yaparak yüzeyde Cu - TETA kompleks yapısı ince bir tabaka halinde oluşturulmaktadır. Son olarak elektrolizsiz metal banyosu adı verilen ve kaplanacak metal iyonunu ve bunu indirgeyebilen organik maddeyi içeren karışıma daldırılarak yüzeyde istenen metalin(Cu) birkaç mikron kalınlığında bir tabakası meydana getirilmektedir.

1.1. Polistiren Yüzeylerde Klorosülfonik Asit Aracılığıyla Klor Uçlu Grup Oluşturulması

Yapılan işlemde 3x10 cm ebatlarında ki polistiren numuneler, yüzeyleri saf su ile temizlenip, kurutulduktan sonra, içerisinde % 98'lik HSO_3Cl bulunan asit çözeltisine daldırılmış ve kabın kapağı kapatılmıştır.

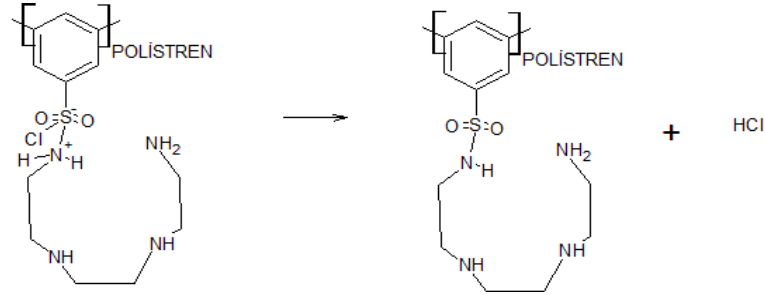
Polistiren numunelerin asit ile olan etkileşimleri 1, 2,5, 5, 10, 20 ve 30 dakika sürelerde ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Sürelerin bu şekilde belirlenmesinde literatür taraması sonucunda edinilen bilgilere göre karar verilmiştir. Reaksiyon sonucunda polistiren yüzeylerde Şekil 5 de görülen kimyasal değişikliğin meydana gelmesi sağlanmıştır.



Şekil 4. Polistiren – HSO₃Cl Reaksiyonu İle Yüzey Sülfolama Reaksiyonu

1.2. Sülfolanmış Polistiren Numunelerin TETA Çözeltisi ile Reaksiyonu

Klorosülfonik asit ile muamele edilmiş polistiren numunenin çözelti içerisinde Cu²⁺ iyonları tutulabileceği bir uç kısmın oluşturulması gerekmektedir. Bu durumun sağlanabilmesi için yapıda bulunan Cl atomlarını yapıdan çıkarabilecek ve Cu²⁺ iyonlarıyla kompleks yapabilecek bir maddeye ihtiyaç duyulmuştur. Gerçekleştirilen literatür taraması sonucunda TETA olarak adlandırılan Trietilentetraamin(C₆H₁₈N₄) maddesinin istenilen durumu oluşturabileceğine karar verilmiştir. 100 mL beher içerisine saf TETA çözeltisi konularak içerisine klorosülfon grubu ihtiva eden polistiren numune 30 dakika süre ile daldırılmıştır. Ortam içerisinde gerçekleşen tohumlama olayı açıklanmıştır. Gerçekleşen reaksiyonda TETA bağlı –NH₂ grubundaki azot atomu elektronlarını, polistirene bağlı –SO₂Cl grubuna verir. Bu sayede TETA yapıya bağlanırken, –SO₂Cl bağlarında Cl atomları TETA üzerinde bulunan –NH₂ (amin) grubunda takılı H atomuyla reaksiyon vererek HCl çıkışına neden olur.

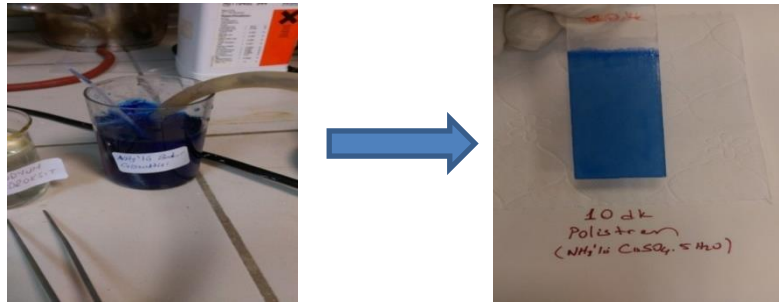


Şekil 5. Klor-sülfon Grubu İçeren Polistiren Numune-TETA Reaksiyonu

Polistiren numunenin bir sonraki aşamada NH_3 'lü CuSO_4 çözeltisinden Cu^{2+} iyonlarını tutabileceği ortam, ligand TETA sayesinde sağlanmış olmaktadır. TETA çözeltisinden 30 dakika sonrasında çıkartılan polistiren numune 0,1 M derişime sahip 100 ml NaOH çözeltisiyle 10 s kadar süreyle etkileşime sokulur. Bu sayede açığa çıkan HCl çözeltisi nötrale edilmiş olur. Gerçekleşecek olan Cu^{2+} iyonları nötr ortamda kompleks oluşturacak şekilde reaksiyon verebilecektir.

1.3. TETA Çözeltisi ile Etkileştirilmiş Polistiren Numunelerin NH_3 'lü CuSO_4 Çözeltisi İle Reaksiyonu

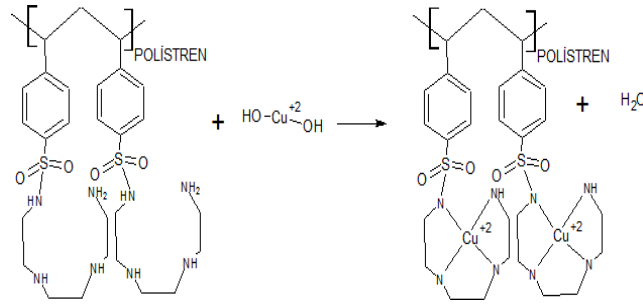
Polistiren numuneler TETA çözeltisinden çıkarıldıktan ve ortam nötralizasyonu gerçekleştirilmesi bittikten sonra, 12,5 g CuSO_4 içeren 100 mL NH_3 lü çözelti içerisine daldırılır.



Şekil 6. NH_3 'lü CuSO_4 Çözeltisi İle Polistiren Etkileşimi

Polistiren numuneler NH_3 içeren CuSO_4 çözeltisi ile etkileşime girmeye çalışacak; fakat ortam içerisinde bulunan NH_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ oluşumuna neden olacağından, Cu^{2+} iyonlarının kompleks yapısı içerisinde

girmesine engel olmaması için NH_3 'ün ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. NH_3 moleküllerinin ortamdan uzaklaştırılması maksadıyla, Resun ACO-001 Electromanyetik Hava Kompresörü kullanılmıştır. $0,0038 \text{ m}^3/\text{min}$. Hava çıkışı verebilen bu akvaryum hava kompresörü ile çözelti içerisinde bulunan NH_3 çözeltiden uçurulması sağlanmıştır.

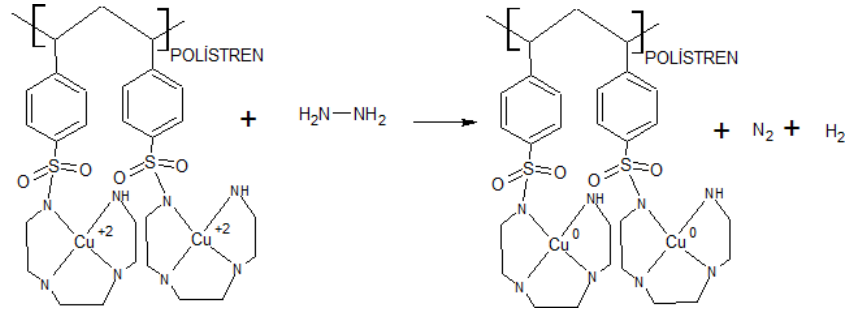


Şekil 7. Polistiren Numune- NH_3 'lü CuSO_4 Çözeltisi Reaksiyonu

NH_3 'lü CuSO_4 çözeltisi içerisinde 30 dakika süre ile tutulan polistiren numuneler, bu sürenin sonunda ortamdan çıkarılarak saf su ile yıkanır. Polistiren numunede reaksiyonun gerçekleşmesi yüzeyde oluşan mavilikten kendini belli etmektedir. Yıkanan polistiren numuneler hidrazin çözeltisi içerisine daldırılır

1.4. NH_3 'lü CuSO_4 Çözeltisi İle Etkileşmiş Polistiren Numunelerin Hidrazin Çözeltisi İle Reaksiyonu

NH_3 'lü CuSO_4 çözeltisi ile muamele edilmiş polistiren numune, çözelti içerisindeki Cu^{2+} iyonlarını tutarak kompleks meydana getirmiştir. Kompleks yapıda polistiren numuneyle beraber yüzeyde tutulan Cu^{2+} iyonlarının Cu^0 metaline indirgenmesi gerekmektedir. İndirgenme olayında yapıya zarar vermeden, yapıya katılma özelliği göstermeyecek bir indirgeyici kullanmak gerektiği sonucuna varılmıştır. Gerçekleştirilen literatür taraması sonucunda hidrazin (N_2H_4) maddesinin kullanımına karar verilmiştir. Yapıda $-\text{NH}_2$ (Amin) grubunun bulunması, kompleks yapıyla benzerlik göstermekte, yapıya katılma gerçekleşmeden sadece Cu^{2+} iyonlarının indirgenmesini sağlamaktadır. İşlem görmüş polistiren numunelerin hidrazin ile reaksiyonu aşağıda açıklanmıştır.

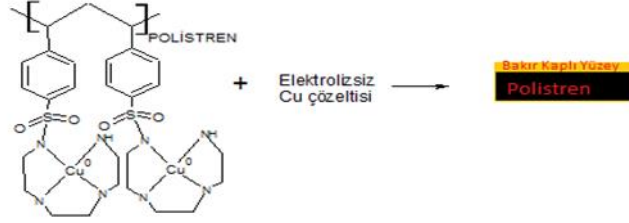


Şekil 8. İşlem Görmüş Polistiren Numune – Hidrazin Çözeltisi Reaksiyonu

10 mL $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ (Hidrazin) ve 90 mL su bulunduran % 10'luk Hidrazin çözeltisi içerisine daldırılan, işlem görmüş polistiren numune, 10 dakika süre ile bu çözelti içerisinde tutulmuştur. Gerçekleşen redoks tepkimesi sonucunda Cu^{2+} iyonlarının Cu^0 indirgenmesi sağlanmıştır. Bu işlem sonucunda N_2 ve H_2 gazı açığa çıktığı gözlenirken (yüzeyde kabarcık oluşumu gözlenmiştir) aynı zamanda H_2O oluşumu da olabilmektedir. Gerçekleşen indirgenme yarı reaksiyonunda kompleks yapının bozulmaması sağlanmıştır. Bu durum son aşamada gerçekleştirilecek olan elektrolizsiz bakır kaplama işlemi için önem taşımaktadır.

1.5. Hidrazin İle İşlem Görmüş Polistiren Numunelerin Elektrolizsiz Bakır Çözeltisi İle Reaksiyonu

Elektrolizsiz bakır çözeltisi hazırlama işlemi literatür (Bıçak, N. ve Karagöz, B. (2007)) dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Çözelti hazırlanırken kullanılan maddelerin ağırlıkça miktarsal değerleri baz alınmıştır. Elektrolizsiz bakır çözeltisi için madde miktarları, 3,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 12,5 g Na K Tartarat; 2 g NaOH; 5,4 g CH_2O alınarak hazırlanmıştır. Hidrazin çözeltisi içerisinde 10 dakika süreyle bekletilen polistiren numune, çözelti içerisinden çıkarıldığı andan itibaren hızlı bir şekilde kurutularak fazla miktardaki hidrazin yüzeyden uzaklaştırılmış ve numune elektrolizsiz bakır çözeltisine daldırılmıştır. Elektrolizsiz bakır çözeltisinde gerçekleşen reaksiyon aşağıda açıklanmıştır



Şekil 9. İşlem Görmüş Polistiren Numune – Elektrolizsiz Bakır Çözeltisi Reaksiyonu

Polistiren numunenin yüzeyinde gerçekleşen olayda, hidrazin maddesi çok iyi bir indirgen olduğundan, kompleks yapı içerisinde bulunan Cu^{2+} iyonunu Cu^0 indirger.



Şekil 10. Polistiren Numunelerin Elektrolizsiz Bakır Çözeltisi İçerisine Daldırılması

Gerçekleşen redoks reaksiyonu sonunda, polistiren numunenin yüzeyinde Cu birikimi meydana gelmeye başlar. Reaksiyon hızı yavaş gerçekleşmektedir. Bu sebeple 1 gün bekletilen numuneler 2. gün tekrar hidrazin çözeltisinde 10 dakika süreyle bekletilmiştir. Bekletilen numuneler elektrolizsiz bakır çözeltisi içerisine tekrar konularak 1 gün daha bekletilmiştir. Cu metalinin yüzey üzerinde önce, mikron boyutta bir birikim oluşturur. Zamanla Cu yüzey üzerinde biriktikçe belirginleşir. Gerçekleşen olay hidrazine daldırılıp tekrarlandıkça, yüzey üzerinde biriken

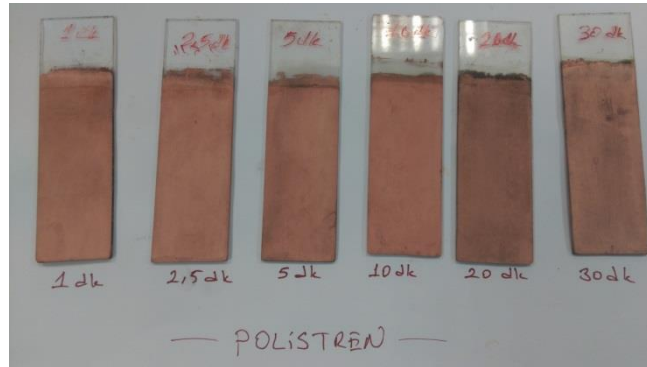
Cu katmanı arttırılır. Elde edilen değerler sonuç ve öneriler kısmında açıklanmıştır.

Sonuç ve Öneriler

Bu bölümde deneysel çalışma neticesinde elde edilen bulgulara dayalı olarak ulaşılan sonuçlar verilmiş ve sonuçlar neticesinde geliştirilen bir takım önerilerde bulunulmuştur.

Sonuç

Gerçekleştirilen deneysel çalışma sonucunda elektrolizsiz bakır çözeltisinde 3 gün süreyle bekletilen polistiren numuneler çözeltilerden çıkartılmış ve beze sürtülerek kurutulmuştur. Yüzey üzerinde tutunma yapmayan Cu uzaklaştırılmıştır. Kurutulan polistiren numuneler işlem süreleri alt taraflarında belirtilerek fotoğraflanmıştır.



Resim 11. Belirli Sürelerde İşlem Görmüş Polistiren Numunelerin Yüzeylerindeki Cu Metali Birikimi

Polistiren numuneler üzerinde biriken Cu metalinin kalınlık ölçümü yapılması gerekmektedir. Bu sebeple X-RAY analizi yapılmıştır. Kalınlık ölçümü Dede Kimya da X-RAY XDL 230 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Farklı sürelerde (1,2,5,5,10,20 ve 30 dakika) HSO₃Cl asit ile işlem görmüş polisteren numuneler 3 gün süreyle(aynı sürede) elektrolizsiz bakır çözeltisinde bekletilmiş ve işlem sonunda üzerlerinde

biriken Cu miktarlarının kalınlığı tespit edilmiştir. Polistiren numunelerin 3 farklı noktasından ölçüm değerleri alınmıştır. Elde edilen değerlerin ortalaması kalınlık değeri kabul edilmiştir. X-RAY analiz ölçümleri aşağıda verilmiştir.

Farklı Sürelerde İşlem Görmüş Polistiren Numunenin Cu Kalınlığı Ölçüm Sonuçları

X-RAY cihazından elde edilen bilgiler aşağıda tablo 1’de verilmiştir.

HSO ₃ Cl İşlem Görme Süresi(da kika)	Cu Metali Kalınlık Ölçümleri(μm)			Elektrolizsiz Bakır Çözeltilisinde Bekletme Süresi(gün)	Cu Metali Kalınlık Ortalaması (μm)
	1	2	3		
1	6,85	6,83	7,07	3	6,92
2,5	6,23	6,22	7,03	3	6,49
5	8,17	8,11	8,88	3	8,39
10	7,17	7,14	7,36	3	7,23
20	7,29	7,95	8,39	3	7,88
30	8,34	7,91	8,31	3	8,19

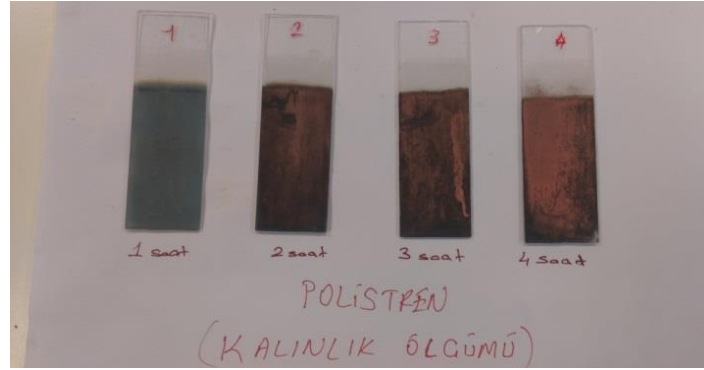
Tablo 1: Farklı Sürede HSO₃Cl İşlem Görmüş Polistiren Numunelerin Bakır Kalınlığı Belirlenmesi

Farklı sürelerde HSO₃Cl asit ile reaksiyona sokulan polistiren numunelerin yüzeylerinde biriken Cu miktarları incelenmiştir. 1dakika işlem görmüş polistiren numunenin yüzeyinde 6,92 μm, 2,5 dakika polistiren numunenin yüzeyinde 6,49 μm, 5 dakika polistiren numunenin yüzeyinde 8,39 μm, 10 dakika polistiren numunenin yüzeyinde 7,23 μm, 20 dakika polistiren numunenin yüzeyinde 7,88 μm, 30 dakika polistiren numunenin yüzeyinde 8,19 μm kalınlığında ortalama Cu birikimi tespit edilmiştir. *Dikkat çeken bir nokta ise, 5 dakika lık polistiren numunenin yüzeyinde biriken Cu miktarının 30 dakika lık polistiren numuneden daha fazla değere sahip olduğudur. Bu durum 5 dakika sürenin, reaksiyonda Cu*

elementinin yüzeydeki birikim için maksimum değer, yani reaksiyonun sınır noktasını oluşturabileceği, bu nokta aşıldığında yüzeydeki Cu birikiminde yavaşlama olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Aynı Süre İşlem Görmüş Polistiren Numunelerde Cu Kalınlığının Belirlenmesi

Polistiren numunelerde Cu tutma kalınlığının belirlenmesi için, numuneler 1 dakika lık işlem süresinde HSO_3Cl asit ile reaksiyona sokulmuştur. 4 polistiren numune üzerinde gerçekleştirilen işlemde numuneler 1, 2, 3 ve 4 saatlik sürelerde elektrolizsiz bakır çözeltisinde bekletilmiş ve işlem sonunda üzerlerinde biriken Cu miktarlarının kalınlığı tespit edilmiştir.



Şekil 12. 1 dakika İşlem Görmüş(Klorosülfonik asit) 4 Polistiren Numune

Polistiren numunelerin 3 farklı noktasından ölçüm değerleri alınmıştır. Elde edilen değerlerin ortalaması kalınlık değeri kabul edilmiştir. X-RAY analiz ölçümleri tablo 2 de verilmiştir.

HSO ₃ Cl İşlem Görme Süresi (dakika)	Cu Metali Kalınlık Ölçümleri(μm)			Elektrolizsiz Bakır Çözeltisinde Bekletme Süresi(saat)	Cu Metali Kalınlık Ortalaması (μm)
	1	2	3		
1	0,08	0,11	0,10	1	0,095
1	0,64	0,98	1,04	2	0,888
1	0,63	0,70	0,30	3	0,545
1	2,42	2,85	2,27	4	2,52

Tablo 2: Aynı Sürede HSO₃Cl İşlem Görmüş Polistiren Numunelerin Bakır Kalınlığı Belirlenmesi

Aynı sürede (1 dakika) HSO₃Cl asit ile işlem görmüş polistiren numunelerin yüzeylerinde tutulan Cu kalınlıkları ölçüm sonuçları kıyaslanmıştır. 1 saatlik elektrolizsiz Cu çözeltisinde bekletilen polistiren numunedeki Cu kalınlığının 0,095 μm(min.), 2 saatlik elektrolizsiz Cu çözeltisinde bekletilen polistiren numunedeki Cu kalınlığının ise 0,888 μm, 4 saatlik elektrolizsiz Cu çözeltisinde bekletilen polistiren numunedeki Cu kalınlığının 2,52 μm (max.) olduğu tespit edilmiştir. 3 saatlik elektrolizsiz Cu çözeltisinde bekletilen polistiren numunedeki Cu kalınlıklarının 0,545 μm olduğu, istenilen değer aralığından farklı çıktığı tespit edilmiştir. Bu durumun sebebi olarak kullanılan hidrazin çözeltisinin yenilenmemesi nedeniyle yüzeyde Cu indirgenmesinin istenilen düzeyde yapılamadığı düşünülmektedir.

Polistiren Numunelerin Yüzeylerinde Biriken Bakır Miktarının Belirlenmesi

Polistiren numunelerde biriken Cu miktarının belirlenmesi işleminde X-RAY cihazı ölçümleri sonucunda elde edilen kalınlık değerlerinden faydalanılmıştır. Gerçekleştirilen işlemlerde polistiren maddelerin işlem gördükleri ebatsal değerler belirlenmiş ve reaksiyon kabından kaynaklı olarak reaksiyona giren polistirenin uzunluk değeri 6,6 cm olarak ölçülmüştür. Polistiren numunelerin enleri ise sabit 3 cm dir. Bakırın katı haldeki yoğunluğu 8,96 g/cm³ olduğundan, polistiren yüzey

üzerinde biriken Cu miktarı aşağıdaki bağıntıdan bulunabilir. Yüzey çift olduğundan dolayı ölçüm yapılan değer 2 ile çarpılmıştır. Kalınlık değerleri ortalama değer olduğundan, hesaplanan Cu ağırlıkları ortalama değerdir. Elde edilen ölçüm değerleri aşağıda tabloda verilmiştir.

HSO ₃ Cl İşlem Görme Süresi (dakika)	Bakır Çözeltilisinde Bekletme Süresi(gün)	k (cm)	l (cm)	m (cm)	Cu miktarı(g)
1	1	3	6,6	$6,49 \times 10^{-4}$	$2,57 \times 10^{-2}$
2,5	1	3	6,6	$6,92 \times 10^{-4}$	$2,74 \times 10^{-2}$
5	1	3	6,6	$8,39 \times 10^{-4}$	$3,32 \times 10^{-2}$
10	1	3	6,6	$7,23 \times 10^{-4}$	$2,86 \times 10^{-2}$
20	1	3	6,6	$7,88 \times 10^{-4}$	$3,12 \times 10^{-2}$
30	1	3	6,6	$8,19 \times 10^{-4}$	$3,24 \times 10^{-2}$

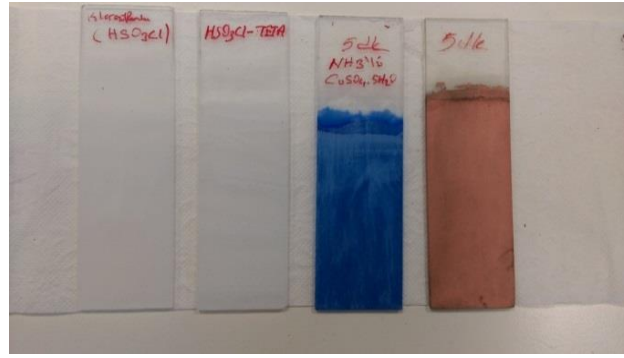
Tablo 3. Farklı Sürelerde HSO₃Cl İle İşlem Görmüş Polistiren Numunelerin Yüzeylerinde Biriken Cu miktarları

HSO ₃ Cl İşlem Görme Süresi (dakika)	Bakır Çözeltilisinde Bekletme Süresi(saatt)	k (cm)	l (cm)	m (cm)	Cu miktarı(g)
1	1 saat	3	6,6	$0,95 \times 10^{-5}$	$0,37 \times 10^{-4}$
1	2 Saat	3	6,6	$8,80 \times 10^{-5}$	$3,48 \times 10^{-3}$
1	3 Saat	3	6,6	$5,45 \times 10^{-5}$	$2,16 \times 10^{-3}$
1	4 Saat	3	6,6	$25,2 \times 10^{-5}$	$9,98 \times 10^{-3}$

Tablo 4. Aynı Sürelerde(1dakika) HSO₃Cl İle İşlem Görmüş Polistiren Numunelerin Yüzeylerinde Biriken Cu miktarları

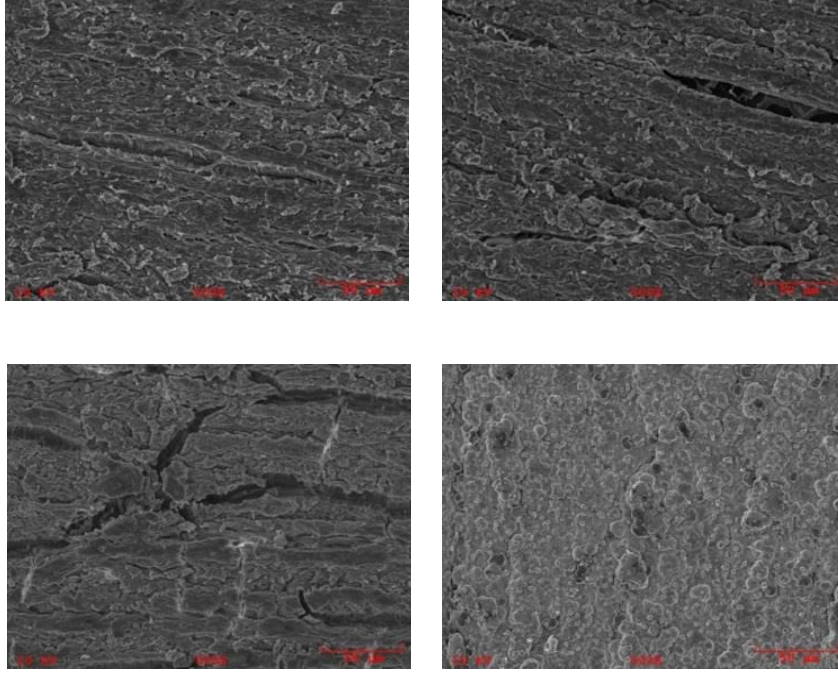
Polistiren Numunelerin Bakır Kaplanmasına Kadar Geçen Sürelerin SEM Görüntüleri

Gerçekleştirilen çalışmada 4 adet polistiren numune işlem basamaklarını göstermek üzere önce 5 dakika sürede(max. Cu birikim süresi) HSO_3Cl ile etkileşime tabi tutulmuştur. 1 tanesi bu kademeyi göstermek için ayrılmıştır. Diğer 3 numune 30 dakika süre ile saf TETA içerisinde bekletilmiş, 0,1 M NaOH etkileştirildikten sonra 1 tanesi bu kademedan sonra alınmıştır. Diğer 2 numune 30 dakika NH_3 'lü CuSO_4 çözeltisinde bekletilmiştir, 1 numune de bu kademedan sonra devam ettirilmemiştir. Kalan 1 numune işlem devamında 10 dakika hidrazinle etkileştirilmiş sonrada 1 gün elektrolizsiz bakır çözeltisinde bekletilmiştir.



Şekil 13. 4 Kademe HSO_3Cl , TETA, CuSO_4 ve Bakır Kaplı Polistiren Numuneler

Her bir numuneden alınan parçaların İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi Malzeme Karakterizasyon Laboratuvarında SEM görüntüleri alınmıştır. Alınan görüntüler 50 μm ebatlarında çekilmiştir. Görüntüler sıralı olarak; 1 $\rightarrow$ HSO_3Cl Etkileşen Polistiren Numune, 2 $\rightarrow$ TETA İle Etkileşen Polistiren Numune, 3 $\rightarrow$ NH_3 'lü CuSO_4 Etkileşen Polisten Numune, 4 $\rightarrow$ Elektrolizsiz Bakır Çözeltisiyle Etkileşen Polistiren Numune



Şekil 14. 50 µm Skala Değerli SEM Görüntüleri

SEM görüntüleri incelendiğinde ilk üç görüntüde polistiren numune yüzeylerinde küçük moleküllerle etkileşimden dolayı çok bariz farklılık olduğu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Ancak elektrolizsiz bakır çözeltisiyle etkileşim sonrasında yüzey üzerinde ciddi bir değişim gözlenmiştir. X-RAY analizi sonucunda kalınlık testlerinde de anlaşıldığı üzere yüzey yoğun bir şekilde bakırla kaplanmıştır. SEM görüntülerinden de anlaşıldığı üzere ilk üç görüntüde gözlenen birikimler 4 üncü fotoğrafta görünmemektedir. İnce çizgilerin kaybolması da bunun ispatıdır.

Öneriler

Gerçekleştirilen çalışma neticesinde elde edilen sonuçlar doğrultusunda aşağıdaki önerilerde bulunulabilir;

1. Proje çalışması polimer olan polistiren maddesine bakır kaplanması prensibine dayandığından, elektronik baskı devrelerinin epoksi kaplı polimer maddelerinin yerine polistiren maddeler kullanılabilir.
2. Elektronik baskı devreleri elektrolizsiz bakır kaplama tekniğinin geliştirilmesi ve endüstriye uygulanması halinde daha ucuza mal edilebilir.
3. Kaplama yönteminde pahalı ligand olan Pd ve SnCl_2 karışımı kullanımı yerine Trietilentetraamin(TETA) maddesi ligand olarak kullanılabilir. Bu sayede büyük dönüşümler içeren sanayi ortamlarında kaplama daha ucuza getirilebilir.
4. Elektronik baskı devrelerinin elektrolizsiz bakır kaplama yöntemiyle oluşturulması ile doğabilecek bakır atığı ve yüksek miktarda HCl ve Perhidrol kullanımını önüne geçilebilir.
5. Baskı devre kartlarda yapılan ara kat uygulamaları polistiren maddelere de uygulanabilir. Bu sayede çok fazla miktarda bakır yollar oluşturulabilir.
6. Elektrolizsiz kaplama yöntemi sayesinde polistiren numuneler üzerine gerçekleştirilen bakır kaplama her noktasında aynı oranda olduğundan, elektroliz yöntemi neticesinde doğan farklı katman kalınlıklarının önüne geçilebilir.

KAYNAKÇA

Alexnias, M., Berkenkotter, P., & Capaccio, R. (1986). *Electroless Plating: Fundamentals And Applications*.(1), s. 532.

Bıçak, N., & Karagöz, B. (2008). Copper Patterned Panel By Reducing of Surface Bound Cu(II)-Sulfonyl Hydrazide Complex. *Surf.Coat.Technol.*, 1581-1587.

Dışpınar, T. (2005). *Reactive Polymer Platform*. İstanbul: Boğaziçi Üniversitesi.

Hu, B. (2012). Dynamic Behavior of Electroless Nicel Plating Reaction On Magnesium Alloys. (1), s. 104-107.

Jin, R. (2005). Preparation Pf Highly Reflective And Conductive Metallized Polimide Films Through Surface Modification: Processing, Morphology And Properties, *Journal of Materials Chemistry*. *Journal of Materials Chemistry*(16), 310-316.

Karagöz, B., Urgan, B., & Bıçakı, N. (2008). A Method For Polyaniline Coatings On Solid Polystyrene Surfaces And Electroless Copper Deposition. (202), 4176-4182.

Electroless Deposition Of Nicel. (2010). (M. Paunovic , & S. Mordechay, Çev.) Modern Electroplating Deposition Fifth Ed.

Warshawsky, A., & Upson, D. (1989). Zerovalent Metal Polymer Composites.I. Metallized Beads. *J.Polm.Sci.A*.(27), 2963-2994.

Yating, W., Lei, L., Bin, S., & Wenbin, H. (2007). *Surf.Coat.Technol*.(2007), 7018-7023.

Yüksel, K. (2012). Ligand Fonksiyonlu Polimer Mikro Küre Yüzeylerine Kendinden Tohumlamalı Elektrolizsiz Kaplama Yoluyla Metal Kaplanması. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü.

EXTENDED SUMMARY

Development of New Method for Coating Copper (Cu) Metal by Using Triethylenetetramine with Electroless Plating Method on Polystyrene Surfaces

While it has been known for a long time that the coating of metal materials with the use of metal-based solutions, studies on metal coating on polymer materials have created a new field of research. Electroless metal coating method, which is one of the metal coating on polymeric materials, is simple and cheap (Aleksinas, M., Berkenkotter, P., Capaccio, R. 1986). In the metal plating process to be performed on the surfaces of polymer materials, the most important event is the complex formation of molecules of the polymeric material with the reducing ligand (Jin R., 2005). The non-electrolytic metal plating method, which is used to coat polymeric materials with metal structure, is of great interest in the electronic industry. The work copper coating on the surfaces of smooth polystyrene material was successfully carried out. The measured values of the coated polystyrene material from the different points with the X-RAY device reveal that the coating is close to the same thickness at all points of the coating.

In the electroless metal plating method, which is widely used in the production of electronic printing circuits, the flat polymer plates are first partially hydrophilized with chlorosulfonic acid and then treated with pure TETA (Triethylenetetramine) to form Polystyrene - TETA complex with complex amine group on the surface, then the complex structure is complexed with Cu^{2+} ions in the $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution of NH_3 to form a thin layer of Cu - TETA complex structure on the surface. Finally, the metal ion, called the non-electrolytic metal bath, is immersed in the mixture containing the metal ion to be coated and the reducing organic material to bring a desired layer of metal (Cu) on the surface to a layer several microns thick. As a result of the experimental work the polystyrene samples left in the electrolysis-free copper solution for 3 days were removed from the solutions and rubbed to the cloth. Cu is removed from the surface without holding it. The thickness of Cu metal deposited on the polystyrene samples must be measured. For this reason X-RAY analysis has been done. The thickness measurement was carried out with Dede Kimya X-RAY XDL

230. Polystyrene samples treated with HSO_3Cl acid at different times (1,2,5,5,10,20 and 30 min) were kept in the non-electrolytic copper solution for 3 days (at the same time) and the amount of Cu deposited on them was determined at the end of the process. Measurement values were taken from 3 different points of the polystyrene samples. In order to determine the Cu retention thickness in the polystyrene samples, the samples were reacted with HSO_3Cl acid for 1 min duration. In the process on 4 polystyrene samples, the samples were kept in the electrolytic copper solution for 1, 2, 3 and 4 hours, and the amount of Cu deposited on them was determined at the end of the process. The amount of Cu deposited in the polystyrene samples was used to determine the thickness values obtained as a result of X-Ray apparatus measurements. The measured values of the polystyrene materials were determined and the length of the polystyrene entering the reaction was measured as 6.6 cm. The widths of the polystyrene samples are fixed 3 cm. Since the density of copper in solid state is 8.96 g / cm^3 , the amount of Cu deposited on the polystyrene surface can be found. In the study, 4 polystyrenes were interacted with HSO_3Cl for 5 min duration (max Cu accumulation time) to demonstrate the sample processing steps. 1 is reserved to show this stage. The other 3 samples were kept in pure TETA for 30 min, after 0.1 M NaOH was activated, 1 was taken after this step. The other 2 specimens were suspended in a solution of CuSO_4 with NH_3 in 30 min. and sample 1 was not continued after this step. The remaining sample 1 was reacted with hydrazine for 10 min at the end of the treatment and then kept in the copper solution for 1 day without electrolysis. The each sample part were taken SEM images in ITU Chemical Metallurgy Faculty Material Characterization Laboratory. When SEM images are examined, it is understood from the SEM images that in the first three images, polystyrene is very distinct due to interaction with small molecules on the surface of the sample. However, a significant change was observed on the surface after interaction with the electrolytic copper solution. As a result of the X-RAY analysis, the surface is heavily coated with copper as it is understood from the thickness tests.