

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİGAND FONKSİYONLU POLİMER MİKRO KÜRE YÜZEYLERİNE
KENDİNDEN TOHUMLAMALI ELEKTROLİZSİZ KAPLAMA YOLUYLA
METAL KAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kübra YÜKSEL

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Okan SİRKECİOĞLU

MAYIS 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİGAND FONKSİYONLU POLİMER MİKRO KÜRE YÜZEYLERİNE
KENDİNDEN TOHUMLAMALI ELEKTROLİZSİZ KAPLAMA YOLUYLA
METAL KAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Öğrenci Kübra YÜKSEL
(509091074)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Okan SİRKECİOĞLU

MAYIS 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **Adı SOYADI**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**TEZ BAŞLIĞI** ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Adı SOYADI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Prof.Dr. Adı SOYADI**
(Varsa) İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Adı SOYADI**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
Boğaziçi Üniversitesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

(Varsa) **Prof. Dr. Adı SOYADI**
Şişli Etfal Eğitim ve Araştırma Hastanesi

(Varsa) **Prof. Dr. Adı SOYADI**
Bilkent Üniversitesi

Teslim Tarihi : **22 Eylül 2009**
Savunma Tarihi : **21 Aralık 2009**

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince danışmanım olarak, her zaman beni yönlendiren, her konuda desteğini gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Okan SİRKECİOĞLU'na ve çalışmamın her evresinde sayısız yardımlarını gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Niyazi BIÇAK'a teşekkürü borç bilirim.

Çalışmam boyunca benimle bilgilerini paylaşan ve her konuda yardımcı olan Dr. Bünyamin Karagöz'e, Deniz GÜNEŞ, Barış GÜRE, Özlem ÖZER, Merve GEZGİN, Ahmet İNCE'ye, ayrıca desteğini gördüğüm diğer hocalarım ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak, her zaman yanımda olan, tez çalışmam sırasında da desteklerini esirgemeyen babam Ali YÜKSEL, annem Sevilay YÜKSEL'e, kardeşim Başak YÜKSEL'e çok teşekkür ederim.

Mayıs 2012

Kübra YÜKSEL
Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Metal Kaplama Teknikleri	3
2.1.1 Metal Yüzeylerine Bir Başka Metal Kaplama	3
2.1.1.1 Galvanik yer değiştirme methodu.....	3
2.1.2 Bakır eşyanın kalayla kaplanması	4
2.2 Metalik Olmayan Yüzeylerin Metal ile Kaplanması.....	6
2.2.1 Gümüş Aynası	6
2.3 Metal Olmayan Yüzeylerin Metalle Kaplanması.....	8
2.3.1 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)	8
2.3.2 Fiziksel buhar çökeltme yöntemi (PVD)	9
2.3.3 Püskürtme (sputtering) yöntemi	11
2.3.4 Plazma spre y kaplama tekniğı.....	12
2.3.5 Akımsız metal kaplama	12
2.4 Metal-Polimer Kompozitlerinin Elde Edilmesi	13
2.4.1 Katı polimer yüzeylerinin metallendirilmesi	14
2.5 Akımsız Metal Kaplama Banyoları.....	15
2.5.1 Akımsız nikel banyoları.....	16
2.5.1.1 Akımsız Nikel Hipofosfit Banyoları.....	16
2.5.1.2 Akımsız nikel-Sodyum Pirofosfat- Dimetilaminboron (DMAB) Banyosu	17
2.5.2 Akımsız Bakır Banyoları	17
2.5.3 Akımsız gümüş banyoları	18
2.6 Polimer Yüzeylerin Metal ile Kaplanması.....	19
2.7 Mikro Kontak Baskı (micro-contact printing)	21
2.8 Akımsız Metal Kaplama Konusunda Yapılan Örnek Çalışmalar	23
2.9 Metal Kompleksi Taşıyan Polimer Yüzeylerinin Kendinden Tohumlu Elektrolizsiz Kaplama Yoluyla Metallendirilmesi.....	25
3. DENEYSEL KISIM.....	27
3.1 Kullanılan Aletler	27
3.1.1 İnfrared spektrofotometre (IR).....	27
3.1.2 Mikroskop.....	27
3.1.3 X-Ray Fotoelektron Spektrofotometre (XPS).....	27
3.2 Kimyasal Malzemeler	27
3.3 Polimerik Reaktiflerin Hazırlanması	27

3.3.1 GMA kürelerinin hazırlanması	27
3.4 GMA Kürelerinin TETA ile Reaksiyonu	28
3.4.1 TETA'lı GMA kürelerinin amin içeriğinin belirlenmesi	28
3.5 Küre Yüzeyinde Metal Komplekslerinin Oluşturulması.....	29
3.5.1 GMA küre yüzeylerinde bakır ile kompleks oluşturması	29
3.5.2 GMA küre yüzeylerinde nikel ile kompleks oluşturması.....	29
3.5.3 GMA küre yüzeylerinde gümüş ile kompleks oluşturulması	29
3.6 Çözeltilerin hazırlanması ve metal içeriklerinin bulunması	29
3.6.1 0,05 M standart Na ₂ EDTA.2H ₂ O çözeltisinin hazırlanması	29
3.6.2 Tampon çözeltisinin hazırlanması	29
3.6.3 Müreksid indikatör çözeltisinin hazırlanması.....	30
3.6.4 Küre yüzeyindeki komplekslerin metal içeriklerinin belirlenmesi	30
3.7 Kürecikler Üzerindeki Metal İyonlarının İndirgenmesi.....	30
3.7.1 Kürecikler üzerindeki bakır iyonlarının elementel bakıra indirgenmesi.....	30
3.7.2 Kürecikler üzerindeki nikel iyonlarının elementel nikel indirgenmesi ...	30
3.7.3 Kürecikler üzerindeki gümüş iyonlarının elementel gümüş indirgenmesi	30
3.8 Akımsız Banyo Çözeltilerinin Hazırlanması	31
3.8.1 Akımsız bakır banyosunun hazırlanışı	31
3.8.2 Akımsız nikel banyosunun hazırlanışı	31
3.8.3 Akımsız gümüş banyosunun hazırlanışı.....	31
3.9 Yüzeyinde Elementel Metal Bulunan Küreciklerin Elektrolizsiz Metal Çözeltisi ile Muamelesi.....	31
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	33
4.1 TETA Yüzey Fonksiyonlu Polimer Mikrokürelerinin Elde Edilmesi	33
4.2 TETA Fonksiyonlu Mikro kürelerin Elektrolizsiz Kaplama Yoluyla Metalle Kaplanması.....	35
4.2.1 Elektrolizsiz metal kaplama.....	41
4.3 Yorumlar.....	43
KAYNAKLAR.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	47

KISALTMALAR

GMA	: Glisidil metakrilat
VAZO	: 1,11-Azobis(sikloheksan-karbonitril)
PVP	: Polivinilpirolidon
TETA	: Trietilentetraamin
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectrometer
XPS	: X-ray photoelectron spectroscopy
EDTA	: Etilen diamin tetra asetik asit

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Bazı metal iyonlarının standart indirgenme potansiyelleri	4
Çizelge 4.1 : TETA fonksiyonlu mikro kürelerin 3 aşamalı reaksiyonla elektrolizsiz metal kaplama karakteristikleri.....	40

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Galvanik yer değiştirme methodu ile metal kaplamanın prensip şeması....	3
Şekil 2.2 : Bakır yüzeylerinin kalaylanma işlemi.....	5
Şekil 2.3 : Kalaylanma işlemi sırasında gerçekleşen reaksiyonun şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.4 : Klasik ayna yapımında meydana gelen kimyasal tepkime.....	7
Şekil 2.5 : Poliimit yüzeyinde çok yüksek yansıtıcılı kırılmaz gümüş aynası oluşturulması.....	8
Şekil 2.6 : Kimyasal buharlaştırma (CVD) yönteminin şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.7 : PVD yönteminin şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.8 : (a) Elektropsun nanofiber oluşumu (b) fiber yüzeylerinin metallendirilmesi.....	11
Şekil 2.9 : Püskürtme yönteminin şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.10 : Akımsız metal kaplama yönteminin şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.11 : Metal-polimer kompozit oluşum şeması.....	14
Şekil 2.12 : Üst üste (additive) çökeltim yöntemiyle Pd yüzeye nikel kaplamanın şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.13 : Galvanik yer değiştirmeyle (Substraktif çökeltim) yöntemiyle şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.14 : Sitrik asit.....	17
Şekil 2.15 : Epoksi fonksiyonlu kürelerin nikel ile kaplanması.....	20
Şekil 2.16 : PS-DVB mikro kürelerinin yüzeyinin elementel paladyum ile kaplanması.....	21
Şekil 2.17 : Polimer küreciklerinin yüzeyinde elektrolizsiz kaplama ve galvanik yer değiştirmeyle çift metal kaplama oluşturulması.....	22
Şekil 2.18 : Mikro kontak baskı tekniğinde fotorezist yüzeyin oluşum şeması.....	23
Şekil 2.19 : Mikro kontak baskı tekniğinin prensip şeması.....	23
Şekil 2.20 : Katalitik hava oksidasyonu ile anilin polimerleştirilmesi.....	24
Şekil 2.21 : Polistiren yüzeye bakır kaplama yönteminin şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.22 : Polistiren plaka yüzeylerinin sülfonil hidrazit indirgen grupları üzerinden elementel bakır tohumları oluşturulması ve takiben elektrolizsiz banyodan bakırla kaplanması.....	25
Şekil 2.23 : Yüzeyi hidrazin ile fonksiyonlandırılmış polimer kürelerin metalizasyon şeması.....	26
Şekil 4.1 : GMA fonksiyonlu küreciklerin süspansiyon polimerleşmesiyle elde edilmesi ve yüzeylerinin TETA ile fonksiyonlandırılması.....	35
Şekil 4.2 : GMA mikro kürelerinin fonksiyonlandırılmadan önce (a), TETA ile fonksiyonlandırıldıktan sonra (b) ve nikelle elektrolizsiz kaplama sonrasındaki (c) FT-IR spektrumları.....	36
Şekil 4.3 : TETA fonksiyonlu küreciklerin metal ile kompleks oluşturması ve indirgenerek elektrolizsiz metal çözeltisi ile muamale edilmesi.....	38
Şekil 4.4 : Ligand değişim (Ligand Exchange) yoluyla mikro küre yüzeyinde TETA-Cu kompleks oluşumu.....	39

Şekil 4.5 : Yüzeyinde bakır kompleksi taşıyan mikrokürelerin XPS spektrumu....	41
Şekil 4.6 : Yüzeyinde nikel kompleksi taşıyan mikrokürelerin XPS spektrumu...	42
Şekil 4.7 : Yüzeyinde gümüş kompleksi taşıyan mikrokürelerin XPS spektrumu..	43
Şekil 4.8 : GMA mikro kürelerinin fonksiyonlandırılmadan önce (a), TETA ile fonksiyonlandırıldıktan sonra (b) ve bakırla elektrolizsiz kaplama sonrasındaki (c) FT-IR spektrumları.....	43
Şekil 4.9 : TETA ile fonksiyonlu mikro kürelerin (a), bakır (b), nikel (c) ve gümüş (d) ile kompleks oluşturulduktan sonra mikroskopla çekilen fotoğrafları.....	44
Şekil 4.10 : Yüzeyinde elementel bakır tohumları içeren mikroküre üzerine elektrolizsiz banyodan bakır birikiminin zamana bağlı olarak değişimi.....	45

LİGAND FONKSİYONLU POLİMER MİKRO KÜRE YÜZEYLERİNE KENDİNDEN TOHURLAMALI ELEKTROLİZSİZ KAPLAMA YOLUYLA METAL KAPLANMASI

ÖZET

Bu çalışmada, polimer mikro kürelerinin yüzeyinde oluşturulan metal şelatlarının indirgenmesiyle katalitik miktarda meydana gelen sıfır değerlikli metalin elektrolizsiz kaplama banyosundan metal kaplamada tohumlama merkezi olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Bu amaçla taşıyıcı polimer olarak çaprazbağlı glisidil metakrilat (GMA) mikroküreleri (210-420µm) kullanılmıştır. Bunların trietilen tetraamin (TETA) ile muamele edilmesiyle yüzeyi amin fonksiyonlu tanecikler elde edilmiştir. TETA foksiyon yoğunluğu yaklaşık 1 mmol g⁻¹ olan küreciklerin Cu(II), Ni(II) ve Ag(I) iyonları içeren sulu çözeltilerle etkileştirilmesiyle yüzeylerinde metal şelatlar oluşturulmuştur.

Bu şelatların yapısındaki metal iyonlarının hidrazin ve hipofosfit gibi indirgenlerle indirgenmesiyle mikroküre yüzeylerinde elementel metal meydana getirilmiştir. Bu metallerin elektrolizsiz banyo çözeltilerinden mikroküre yüzeylerine metal kaplanmasında tohumlama merkezi işlevini gördüğü kanıtlanmıştır.

Literatürde bu tohumlama işlemi genellikle PdCl₂ ve SnCl₂ ile yapılmaktadır. Paladyumun pahalı olması nedeniyle bu yol elektronik baskı devrelerinin üretim maliyetlerini yükseltmektedir. Grubumuzca daha önce yapılan çalışmalarda, “yüzey aktifleştirme“ adıyla bilinen bu işlemin yerine elektrolizsiz kaplamanın yüzeyde oluşturulan az miktarda metalin tohumlama etkisiyle gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir.

Bu çalışmada ise, öncekilerden farklı olarak metal komplekslerinin indirgenmesiyle oluşan sıfır değerlikli (zerovalent) metalin tohumlama etkisiyle Cu(II), Ni(II) ve Ag(I)'ün elektrolizsiz banyolarında bu metallerin kaplanabileceği gösterilmiştir.

Elde edilen polimer kürecikleri ve bunların metallenmiş türevleri FT-IR ve X-Ray elektron spektroskopisi (XPS) teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Özet olarak bu çalışma göstermiştir ki, TETA fonksiyonlu GMA mikroküreleri kendiliğinden tohumlamalı elektrolizsiz metal kaplama yoluyla bakır,nikel ve gümüş ile kolayca ve nispete kısa sürede kaplanabilmektedir.

Buradaki çalışmada ise öncekilerden farklı olarak metal iyonlarının polimer yüzeyinde önceden meydana getirilen ve donör karakteri çok iyi olan ligandlarla kompleks oluşturması yolu seçilmiştir. Burada polimer mikro kürelerinin yüzeyinde oluşturulan kompleksin yapısında bulunan metalin indirgenmesinin mümkün olup olmadığı ve indirgenme başarılırsa bunun aynı metalin elektrolizsiz çözeltisinden çökeltmede tohumlama merkezleri olarak işlev görüp göremeyeceğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Kısacası bu tez çalışmasının amacı polimer yüzeylerin metallerle şelat yapıcı ligandlar üzerinden elementel metal kaplanmasının başarılıp başarılamayacağının ortaya konulmasıdır. Bilindiği kadarıyla açık literatürde bu

alanda yapılmış herhangi bir yayın bulunmamaktadır. Dolayısıyla bu çalışma literatürdeki bu eksikliği tamamlayacak ve açıklık getirecektir.

SELF-SEEDED ELECTROLESS METAL PLATING ON POLYMER MICROSPHERES WITH LIGATING SURFACE GROUPS

SUMMARY

Electroless metal plating (EMP) is a versatile method for surface metallization of plastics and ceramics. Common electroless metal plating process involves surface metallization, surface activation by Pd(II) and SnCl₂ solutions and electroless metal deposition steps. The surface modification step is of prime importance to attain good adhesion of the metal layer to the substrate surfaces. Numerous techniques such as ion assisted laser treatment, plasma modification, excimer UV laser and dielectric barrier discharge have been developed for modification of polymer surfaces. Beside those high energy- irradiation methods, wet chemical methods such as nitration and sulfonation have been reported to be efficient in modification of relatively polar polymer surfaces.

The deposition of zero-valent metals onto polymer surfaces has received much attention for its potential applications in preparing light-weight mirrors, solar energy converters and catalysts. Even though the polymer-assisted microdispersion of metal sols was performed half a century ago, the metallization of polymer surfaces is a relatively new area of research.

In more recent methods, metal ions in aqueous solutions are seized by ligating groups such as amino, carboxyl, or quaternary amino groups on polymer surfaces. Thereafter, these ions are reduced by a suitable reducing agent such as sodium hypophosphite or dimethylamino borane. Details of the preparation for the electroless plating of vinyl benzyl ammonium-based polymer beads were given by Warshawsky and Upson. In those methods, the deposited metals are mostly amorphous and nonuniform and so lack metallic luster. With this approach, metal-plated polymer particles that are up to %10 noble metal have been obtained.

Multimetalized layers on polymer surfaces have also been achieved subtractive and additive deposition techniques. In the subtractive deposition techniques, metal-coated polymers are immersed in a different metal-ion solution, and metals on the surfaces are replaced with another metal with less negative reduction potential. In the additive method, additional metal deposition occurs on premetalized surface by the catalytic effect of existing metal used together with a reducing agent.

Coating of polymer surfaces is of interest in very various industries such as electronics, catalysts, textile and automotive industry. There appear few common methods of metal coatings on wood, cellulose and on polymer materials. Physical vapor deposition, chemical vapor deposition, sputtering, microcontact printing and electroless plating have found extensive use for decorative or mechanical reinforcement purposes. Although such methods give satisfactory metal coatings generally these suffer from with adhesion to the surfaces.

Among those methods the electroless plating method is attractive due to its relatively cheap processing. In classical way of the metal plating method surface of the substrate first, is subjected to pretreatment to create hydrophilicity. This is the first step of the process which is crucial to attain better adhesion with the metal coating layer. This can be carried out by chemical means or by plasma techniques in large scale industry processes. The latter is mostly preferred industrial processes due to its high speed. In the plasma modification the surface is modified to impart amino or hydroperoxy groups by ordinary or cold-plasma techniques this makes the surface hydrophilic enough to provide good adhesion.

The second step, so called “ surface activation“ involves $\text{PdCl}_2 + \text{SnCl}_2$ treatment which provides zerovalent palladium element in few milligrams persquare meter. This is essential for the success of the electroless metal plating in the next step. The role of palladium is seeding of the metal deposition. Increasing the palladium density gives high speed depositions, but its high cost makes its use in tiny quantities.

The last step is the electroless plating in which the article to be plated is simply soaked into the electroless plating solution. Many electroless plating solutions are now available commercially. Metallization with this solutions proceeds in satisfactory rates. By this way 1-5 μm metal thicknesses can be attained.

The galvanic replacement method developed in recent years is closely related to the electroless metallization process. In this process a metal coating on the article surface is simply replaced with a more noble metal by treating with the metal ion solution.

The difference is that, this process does not need the use of electroless metal plating solution. The driving of the process is the difference between reduction potentials of the two metal ions.

The standard electroless plating process described above is already being used in industrial surface metallization process. Common drawbacks of this process is weak adhesion to the surface and cost of the surface activation process.

To overcome those drawbacks in our previous works we disclosed the use of the metal to be coated as seeding material. In those studies, the polymer surfaces modified with hydrazine or sulfonyl hydrazide groups were employed for generation of small quantities of copper metal from aqueous Cu(II) solution. The copper was demonstrated to serve seeding points for copper plating from the electroless solution in the final step. This showed that the electroless plating can be achieved without using palladium element. Moreover it was shown that adhesion to the metal layer is enhanced considerably.

As an extension of those studies in present work we describe a self-seeded electroless metallization process, which involves chemical reduction of the metal chelate to give zerovalent metal on the substrate in tiny quantities. The zerovalent metals so generated were demonstrated to provide seeding effect for depositing much more metal from the electroless metal solution.

For this propose epoxy functional polymer microspheres were prepared by terpolymerization of glycidyl methacrylate (GMA)-methyl methacrylate (MMA)-ethylen glycoldimethacrylate (EGDMA) mixture (in 30/60/10 molar ratio) in aqueous suspension. The resulting microspheres were made amine functional by treating with triethyltetraamine (TETA) at 120 $^{\circ}\text{C}$. The resulting material was used as macrochelating agent for complexing with Cu(II) , Ni(II) and Ag(I) ions in aqueous solution. The microspheres bearing the coloured metal chelates on their

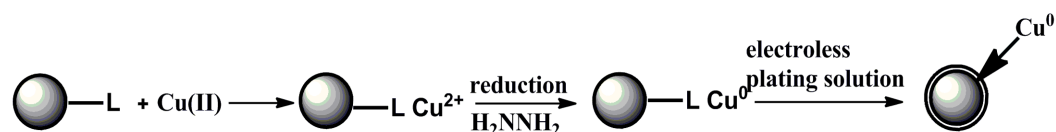
surfaces were treated with strong reducing agents such as hydrazine and sodium hypophosphite in water. It was observed that, copper and silver complexes are easily reduced with hydrazine whereas, reduction of nickel is slow. Reduction of nickel was achieved by heating in a sodium hypophosphite solution. The reduction of metal ions can be followed visually by rapid change of the colours of the mixtures.

It is important to note that, the fresh metal surfaces are very susceptible to air oxygen to give metal oxides. Therefore great care must be exercised to avoid air oxidation and the samples must be stored in tightly closed bottles.

Both XPS and metal analyses indicated presences of 1,5- 2,04 mmol g⁻¹ of metals. We have not pay attention to attain high metal contents in the step.

In the last step, the microspheres containing above zerovalent metals were subjected to electroless plating for 4-6 h. The resulting products showed considerable mass increases implying succesful metallizations in each case. The overall mass increases of the microspheres were in 33,8-41.1 % . The simply process is simply depicted in the following scene. In the study we have used common electroless plating solutions given in the literature and not pay attention for the optimization of the metal thicknesses. However the results show satisfactory metallization in each case.

Moreover, to inspect kinetics of the metallization, the microspheres with the copper seeds were treated with the electroless copper solution in different time intervals. The copper plating was monitored by mass increases of the samples. It was shown that, the copper deposition is fast at the beginning without using a special accelerating agent, but becomes slow with time.



The copper plating-time plot showed leveling of the deposition at about two hours and remains almost constant beyond that. At this point, why the metal deposition stops after some time is a question mark at this moment. However it highly probably that the metalized surface loss the activity in seeding by oxidation or absorption of some charged ions.

The overall results revealed that, the self-seeded metalization presented provides sucessful metalization with copper, nickel and silver by wet-chemical process. The metalized microspheres might be useful as catalyst in the reactions where zerovalent metals employed.

1. GİRİŞ

Polimer yardımıyla metal dispersiyonlarının elde edilmesi yarım yüzyıldır bilinmesine ve uygulanmasına rağmen, polimer yüzeyine metal kaplama işlemi yeni bir araştırma alanıdır. Vakum altında plazma modifikasyonu, metal tozlarının püskürtülerek dağılması ve elektrolizsiz metal kaplama polimer yüzeyine metal kaplamak için kullanılan başlıca yöntemlerdir. Bu yöntemler içinde elektrolizsiz metal kaplama, ucuz ve basit bir yöntem olduğundan en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Elektrolizsiz metal kaplama yöntemi, polimer yüzeyine sıfır değerlikli metal kaplamada başarıyla kullanılmaktadır. Bu yöntemin esası, metal-iyon çözeltilerinden polimer yüzeyine direk metal kaplanmasına dayanmaktadır. Bu yöntemin avantajı, polimer yüzeyinde eşsiz bir metal tabakası oluşturması, kaplamanın elektrolizsiz kaplama banyosunun şartlarına ve formülasyonuna bağlı olmasıdır.

1.1 Tezin Amacı

Özellikle elektronik baskı devrelerinin üretilmesinde yaygın kullanım alanı bulan elektrolizsiz (akımsız) metal kaplama (electroless metal plating) yönteminde düz polimer plakaları önce plazma tekniği ile kısmen hidrofik hale getirildikten sonra, PdCl_2 ve SnCl_2 çözeltileriyle muamele edilerek yüzeyde çok seyreltik elementel palladyum içeren ince bir yüzey tabakası oluşturulmaktadır. Son olarak elektrolizsiz metal banyosu adı verilen ve kaplanacak metal iyonunu ve bunu indirgeyebilen organik maddeyi içeren karışıma daldırılarak yüzeyde istenen metalin birkaç mikron kalınlığında bir tabakası meydana getirilmektedir[1].

Çok başarılı olan bu yöntemin iki olumsuz tarafı vardır. Bunlardan birincisi, çok az (metrekareye miligram mertebesinde) kullanılmasına rağmen palladyumun pahalı olması ve endüstriyel üretimlerin ucuz olamayışıdır. İkinci olumsuzluk meydana getirilen metal tabakanın yüzeye yapışmasının mükemmel olmayışıdır.

Gurubumuzca bu alanda daha önce yapılan çalışmalarda yüzeyi Ag, Ni ve Cu gibi metalleri indirgeyebilen hidrazin grupları içeren polimer kürecikleri hazırlanmış ve bunların amonyaklı metal kompleksleriye muamelesiyle yüzeyde pek az oranda elementel metal içeren tabaka meydana getirilmiştir. Yüzeyde meydana getirilen bu metal tabakanın aynı metalin örneğin bakırın elektrolizsiz çözeltiden çökeltilmesinde palladyum yerine tohumlama işlevi görebileceği kanıtlanmıştır. Bu bulgu palladyum ile yüzey aktifleşmesini zorunlu olmaktan çıkarmakla kalmamış, meydana getirilen bakır tabakanın yüzeye yapışmasının çok daha mükemmmel olmasını sağlamıştır[2].

Buradaki çalışmada ise öncekilerden farklı olarak metal iyonlarının polimer yüzeyinde önceden meydana getirilen ve donör karakteri çok iyi olan ligandlarla kompleks oluşturması yolu seçilmiştir. Burada polimer mikro kürelerinin yüzeyinde oluşturulan kompleksin yapısında bulunan metalin indirgenmesinin mümkün olup olmadığı ve indirgenme başarılırsa bunun aynı metalin elektrolizsiz çözeltisinden çökeltmede tohumlama merkezleri olarak işlev görüp göremeyeceğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Kısacası bu tez çalışmasının amacı polimer yüzeylerin metallerle şelat yapıcı ligandlar üzerinden elementel metal kaplanmasının başarılıp başarılamayacağını ortaya konulmasıdır. Bilindiği kadarıyla açık literatürde bu alanda yapılmış herhangi bir yayın bulunmamaktadır. Dolayısıyla bu çalışma literatürdeki bu eksikliği tamamlayacak ve açıklık getirecektir.

Bu çalışma, glisidil metakrilat (GMA) esaslı çapraz bağlı mikrokürelerin (220-410 µm) trietilen tetraamin (TETA) ile muamele edilmesiyle yüzeylerinde oluşturulan tetradentat ligandların metal kompleksleri üzerinden bakır, gümüş ve nikkelle kaplamayı kapsamaktadır.

Kendiliğinden tohumlamalı elektrolizsiz kaplama (self-seeded electroless plating) adını verdiğimiz bu yolla elde edilecek metal kaplamadan beklenen, yüzeye literatürde bilinenlere göre çok daha iyi yapışmasıdır. Böylece alışılmış elektrolizsiz kaplama tekniğinin yukarıda belirtilen iki önemli olumsuzluğu ortadan kaldırılmış olacaktır.

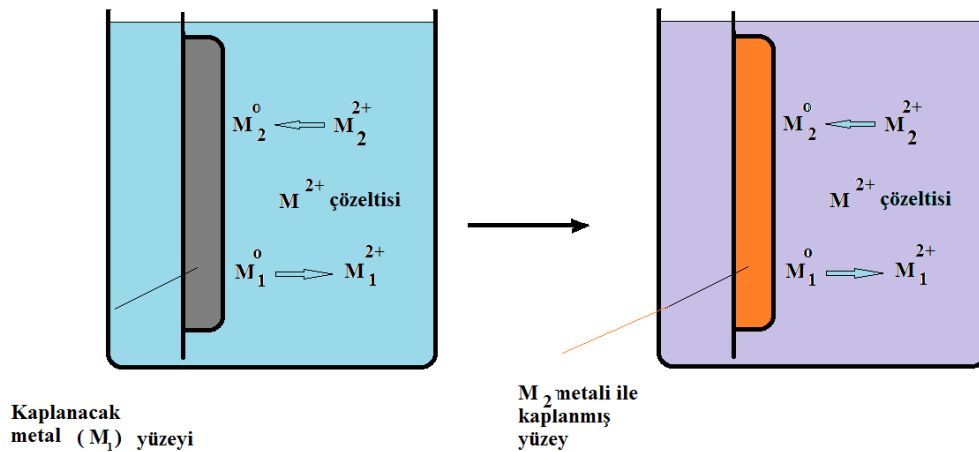
2. TEORİK KISIM

2.1 Metal Kaplama Teknikleri

2.1.1 Metal Yüzeylerine Bir Başka Metal Kaplama

2.1.1.1 Galvanik yer değıştirme methodu

Bu yöntemin esası galvanik çift oluşmasına dayanır. Bu yöntemde çelik eşyalar nikel, krom, gümüş ve altın gibi daha soy olan ve oksitlenmeye dayanıklı metallerle kaplanır. Burada kendiliğinden yürüyen indirme-yükseltgenme (redoks) reaksiyonu ile metal yüzeyi kendinden daha az aktif bir metalle kaplanır. Yalnız korozyon önlemek için değil, aynı zamanda dekoratif amaçla yapılan bu işlem metal eşyanın kaplanacak metalin tuzunu içeren banyosuna daldırılarak yapılır[3]. Ancak çok basit gibi görünen bu tekniğin zor tarafı yüzeye iyi bir yapışmanın sağlanmasıdır. Bu amaçla yüzeye iyi yapışmayı sağlayan katkı maddelerini içeren çok sayıda banyo formülasyonları geliştirilmiş ve ürün olarak piyasaya sunulmuştur.



Şekil 2.1 : Galvanik yer değıştirme methodu ile metal kaplamanın prensip şeması.

Bu yöntemin prensip şeması Şekil-2.1 de görülmektedir. Burada standart indirgenme potansiyeli daha büyük (daha negatif) olan yüzeydeki M_1 metali çözeltideki M_2^{2+} iyonlarından meydana gelen M_2 metaliyle yer değiştirmektedir. Çizelge 2.1’de bazı metal iyonlarının standart indirgenme potansiyelleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Bazı metal iyonlarının standart indirgenme potansiyelleri

Reaksiyon	İndirgenme Potansiyeli (Volt)
$Fe^{2+} + 2e \longrightarrow Fe^0$	- 0,440
$Ni^{2+} + 2e \longrightarrow Ni^0$	- 0,230
$Ag^+ + e \longrightarrow Ag^0$	+ 0,799
$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu^0$	+ 0,337
$Co^{2+} + 2e \longrightarrow Co^0$	- 0,28

Metal yüzeylerini başka bir metal ile kaplamanın yararları şu şekilde sıralanabilir[4].

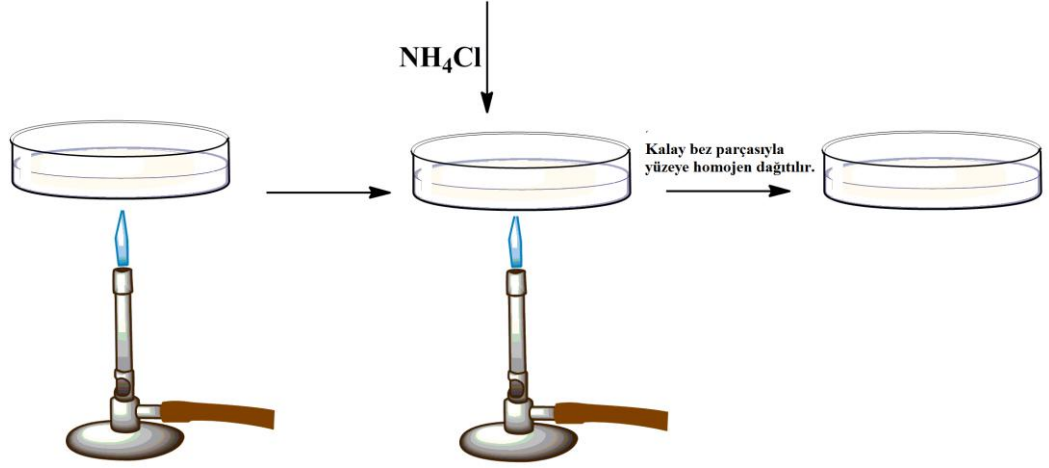
- Yüzey korozyonunu engellemek veya azaltmak
- Yüzeyin fiziksel ve mekanik özelliklerini değiştirmek
- Yüzey üzerinde istenen dekoratif etkiyi yaratabilmek

Metal eşya yüzeylerinin nikel ile galvanik yolla kaplanması bunlara örnektir. Nikel kaplamanın korozyon önleyici olarak etki etmesinin nedeni, yüzeyde çok az iğne deliği (pin hole) oluşmasını engellemesidir. Bu nedenle nikel kaplanmış metal eşya pek çok sıvıya ve atmosferik koşullara dayanıklı hale gelir [5].

2.1.2 Bakır eşyanın kalayla kaplanması

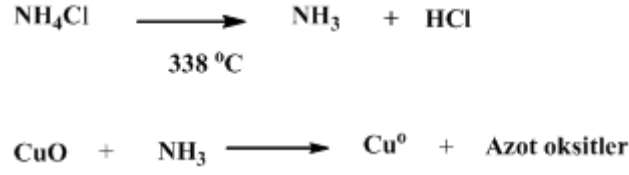
Metal kaplama genel anlamda eski çağlardan beri kullanılan ve uygulana gelen tekniklerden biridir. Polimer kimyanın gelişmediği 1950’li yıllardan önceki metal

kaplama, yalnızca metal eşya yüzeylerinin korozyondan korunması amacıyla daha soy olan bir metalle kaplamaya yönelik çalışmalardır. Bu anlamda en yaygın bilinen örnek bakır yüzeyinin kalaylanmasıdır. Bu işlem, bir galvanik yer değiştirme tekniği olmayıp sıfır değerlikli bakırın yüzeyini yine sıfır değerlikli olan kalay metaliyle kaplamaktır. Bakırdan yapılan mutfak eşyalarının (tabak, tencere, cezve, kazan vs.) yüzeylerinin sıcakta eritilmiş kalay metali ile kaplanmasına dayanır. Günümüzde bakır kapların kullanımı giderek azalmaktadır. Yakın zamanlara kadar bu kapların yüzeyinde oluşan oksit tabakası nedeniyle zehirlenmeler gazetelerin olağan haberlerindendi. Bakır yüzeylerinin kalaylanması, zamanla oluşan oksit tabakasının giderilmesi için en iyi yöntemdir. Bakır yüzeyinin kalayla kaplanma işlemi şekil 2.2’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : Bakır yüzeyin kalaylanma işlemi.

Bunun için bakır yüzey önce kum ve kömür ile iyi bir şekilde temizlendikten sonra ateşe konarak ısıtılır (4000C’lere kadar). Sıcak halde bir bezle bakiye bakır oksidi gidermek için amonyum klorür ile muamele edildikten sonra yüzeye elementel kalay sürülür. Erime noktası 232 °C olan kalay yine bir bezle yüzeye homojen(mütecanis) olarak dağıtılır. Soğutulan kap kalayla kaplanmış hale gelir. Burada meydana gelen reaksiyonlar tam olarak bilinmemekle beraber, muhtemelen aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir. Amonyum klorür (nişadır) 338 °C üzerinde amonyak ve HCl gazları vererek bozunur. Yüksek sıcaklıkta aynen hidrazin gibi indirgeyici olan amonyak yüzeydeki bakırın oksidini alarak elementel bakıra dönüşmesini sağlar. Bu şekilde oluşan saf bakır yüzeyine kalay kaplanır.



Şekil 2.3 : Kalaylanma işlemi sırasında gerçekleşen reaksiyonun şematik gösterimi.

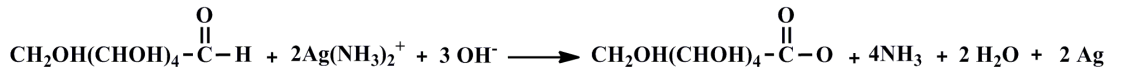
2.2 Metalik Olmayan Yüzeylerin Metal ile Kaplanması

Endüstrideki gelişmelere paralel olarak günümüzün teknolojisinde tahta, cam ve polimerik yüzeylerin metal ile kaplanması önemli hale gelmiştir. Yüzeyi metal kaplanan bu malzemeler yaygın olarak otomobil ve elektronik gibi endüstri alanlarında kullanılmaktadır. Buradaki amaç malzemeye ilave dayanıklılık kazandırmanın yanı sıra metalik iletkenlik kazandırmaktır. Elektronik baskı devrelerinin üretiminde halen kullanılmakta olan mikrolitografi tekniğine alternatif olmak üzere iletken olmayan yüzeylerde bakır yollarının oluşturulması konusundaki bilimsel çalışmalar sürdürülmektedir. Yakın gelecekte geliştirilmekte olan bu teknolojilerin endüstriyel üretimlerde kullanılacağı aşikârdır. Cam yüzeyini yüksek yansıtıcılık sağlayan gümüş ile kaplanarak ayna meydana getirilmesi yüzey metallendirilmesinde çok eski zamanlardan beri bilinen ve kullanılan bir tekniktir.

2.2.1 Gümüş Aynası

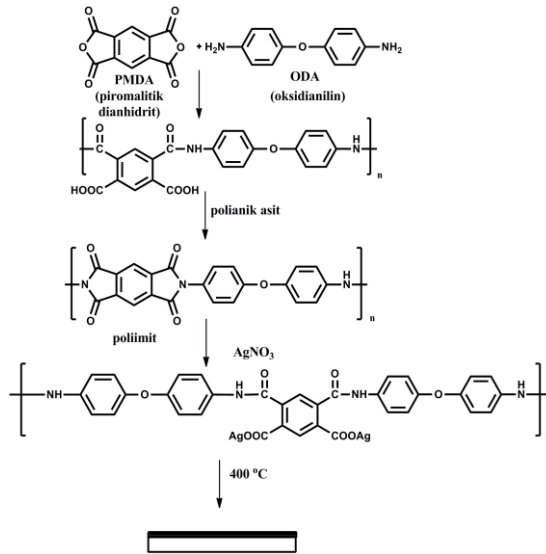
İlk ayna metal yüzeylerin parlatılmasıyla elde edilmiştir. Daha sonra ise cam levhaların bir yüzeyi civa malgamaları ile kaplanarak ayna elde edilmiştir. Günümüzde ise, cam levhaların bir yüzü ince bir gümüş tabakası ile sırlanarak ayna elde edilmektedir. Bu iş için öncelikle ayna yapımında kullanılacak iki camın arasına cam yüzeydeki pürüzleri yok etmek amacıyla bir toz dökülerek birbirine sürtülür. Bu işlem kaplanacak yüzeyin tamamen düz ve temiz olmasını sağlar. Sonra camın yüzeyi gümüş çözeltisi ile düzgün bir şekilde kaplanır. Daha sonra uygulanan bakır kaplama işlemi, gümüş tabakasının aşınmayı önleyici bir katmanla korunmasını sağlar. Bazı gümüş aynalar ise vakum altında buharlaşma yöntemi ile yapılır. Bu yöntemde, yüksek sıcaklığa kadar ısıtılan gümüş buharlaşarak ince damlacıklar halinde yayılır ve yüzeye düzgün bir şekilde yapışır. Klasik ayna şu şekilde

yapılmaktadır. 30 mL AgNO_3 250 ml'lik bir behere alınır. Üzerine karıştırılarak yavaş yavaş 15 M NH_3 ilave edilir. Önce kahverengi bir çökelek meydana gelir. NH_3 ilavesine devam edilirse bu çökelti çözünür. Meydana gelen bu çözeltiye 15 mL 0,8 M KOH çözeltisi ilave edilir. Eğer bu sırada yeniden kahverengi çökelti oluşursa, çözününceye kadar NH_3 ilave edilir. Bir balon içinde 3 mL 0,25 M dekstroz çözeltisi konur. Beherde hazırlanan çözelti balona ilave edilip kapağı kapatılır ve şiddetle çalkalanır. Bir dakika içerisinde balonun iç yüzeyi gümüş ile kaplanır. Buradaki reaksiyonda gümüş Tollen's reaksiyonu ile elemental gümüş indirgenmektedir[6]. Reaksiyon şekil 2.4'de verildiği gibidir.



Şekil 2.4 : Klasik ayna yapımında meydana gelen kimyasal tepkime.

Polimer yüzeylerin gümüş aynasıyla kaplanması ile ilgili olarak son zamanlarda geliştirilen önemli bir yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemde; poliimit film yüzeylerinde %99 yansıtıcılığa (reflectance) sahip hafif ve kırılmaz ayna üretilmektedir. Amerikan Uzay Araştırmaları Merkezi'nin (NASA) projesi olan çalışmada bu tür ayna üretimi uzay araçları için tasarlanmıştır.



Şekil 2.5 : Poliimit yüzeyinde çok yüksek yansıtıcılı kırılmaz gümüş aynası oluşturulması.

Şekil 2.5’de görüldüğü gibi burada önce oksidianilin ile piromeritik dianhidrit reaksiyona sokularak alkali tuzu halinde suda çözünebilen poliamik asit ara ürünü elde edilmektedir. Daha sonra bu madde gümüş tuzuna dönüştürülerek polimit destek üzerinde 400°C’lere kadar ısıtılarak yüzeyde yansıtıcı gümüş film içeren ayna tabakası meydana getirilmektedir. Bu teknik, yakın zamanda çok sayıda makaleye konu olmuştur[7].

2.3 Metal Olmayan Yüzeylerin Metalle Kaplanması

Metal kaplı polimer partiküller tıp alanında, katalitik uygulamalarda ve elektronik alanda uzun yıllardır kullanılmaktadır [8]. Aynı zamanda yüzeyi elementel metal ile kaplı polimerlerin ayna yapımında, güneş enerjisi konvertörlerinin yapımında ve katalizator hazırlanmasında kullanılması bu polimerleri daha da ilgi çekici hale getirmektedir[9]. Polimer yüzeyine metal kaplama işlemi için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler şu şekilde sınıflandırabiliriz.

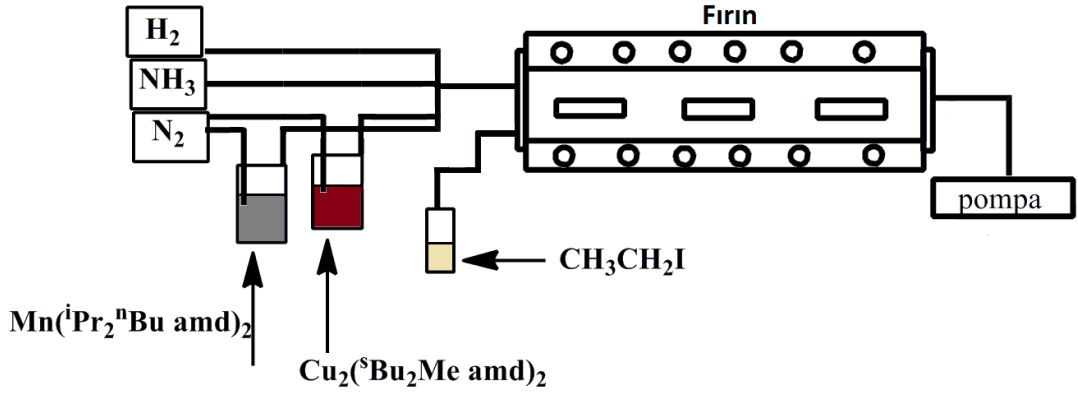
1. Kimyasal buhar çökeltme (Chemical vapor deposition)
2. Fiziksel buhar çökeltme (Physical vapor deposition)
3. Polimer yüzeyine metal çözelti püskürtme (Sputtering)
4. Elektrolizsiz metal kaplama (Electroless metal plating).

2.3.1 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (chemical vapor deposition, CVD) 1982 yılından beri polimer yüzeylerine metal kaplama işlemi için kullanılmaktadır. Bu yöntemde kaplamada kullanılacak metalin bir bileşiği veya kompleksi yüksek vakum altında ısısal bozunmaya (thermal decomposition) uğrayarak metale dönüşür ve oluşan metal tanecikleri bir yüzeyde ince metal filmler meydana getirir[9]. Bu işlem yüksek sıcaklık (1000 °C) gerektirdiği için kimyasal buhar çökeltme yöntemi genellikle seramik esaslı numuneleri kaplamada kullanılır . Morooka, kimyasal buhar çökeltme yöntemiyle α -Al₂O₃ tüplerinin içinde 2-5µm kalınlığında Pd membran hazırlanabileceğini göstermiştir. Bu membranın, yüksek hidrojen geçirgenliği ve H₂/N₂ seçiciliği gösterdiği görülmüştür. Kimyasal buhar biriktirme yönteminin en büyük avantajı kaplanan metal kalınlığının uniform olması yani her yerde aynı hemen hemen eşit olmasıdır. Kaplamada boşluk (defect) olmaması bu yöntemin diğer

bir avantajdır. Tungsten, karbon gibi elementler yüksek erime noktasına sahip oldukları için yalnız bu yöntemle kaplanabilirler.

Gordon ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yüzeylerin bakır veya bakır – mangan alaşımı ile kaplanmasını sağlayan ve 100 nm boyutundaki boşlukları dahi kapatabilen iyot katalizli CVD yöntemi ortaya koymuşlardır. Burada, primer olarak kullanılan bis(N,N1 diazopropilpentilamidinato)’in mangan tuzu, iyi bir iyot adsorplayıcısıdır. İyodun katalitik etkisiyle yüzeyin kalın bir bakır tabakayla kaplanması hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Aşağıda bu tekniğin prensip şeması görülmektedir.



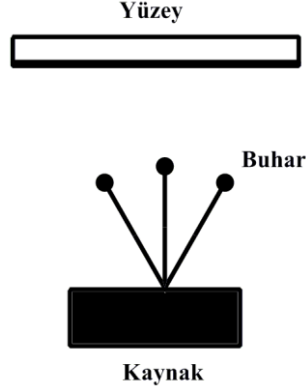
Şekil 2.6 : Kimyasal buharlaştırma (CVD) yönteminin şematik gösterimi.

Mangan tuzu N₂ atmosferinde 130 °C 5 tor basınç altında ısıtılarak yüzeyde mangan nitrür oluşturulur. Yüzey soğutulup mangan nitrür tabakasını oksidasyondan korumak için N₂ altında etil iyodür ilave edilir. İyot bu şekilde yüzeyde adsorplanır. İçinde kaplanacak alüminyum silindiri içeren reaktöre bakır kaynağı olarak kullanılan bakır(N,N1 disekbütilasetamidinat) dimeri 130 °C derecede verilir. Bu şekilde yüzeyde bakır ve bakır-mangan alaşımı içeren birkaç micron kalınlığında bir tabaka oluşur[10].

2.3.2 Fiziksel buhar çökeltme yöntemi (PVD)

1800 yıllarından beri kullanılan bu yöntem, ince film kaplama tekniğidir. Günümüzde birçok endüstriyel sektör tarafından kullanılan PVD tekniği, geniş yüzeyli maddeler üzerine metallerin veya metal alaşımlarının kaplanmasına olanak sağlar. Aynı zamanda polimer gibi ısıya dayanıklı yüzeylerde kaplama için PVD tekniği oldukça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin esası; vakumlu ortamda

kaplayıcı malzemenin ısıtıcı ile buharlaştırılarak kaplanacak malzeme üzerinde ince bir film oluşturmaya dayanmaktadır. PVD yönteminin daha düşük sıcaklıklarda yapılabilmesi ve geniş kaplama kalınlık aralıklarında kaplamaların elde edilmesi bu yöntemin avantajıdır.

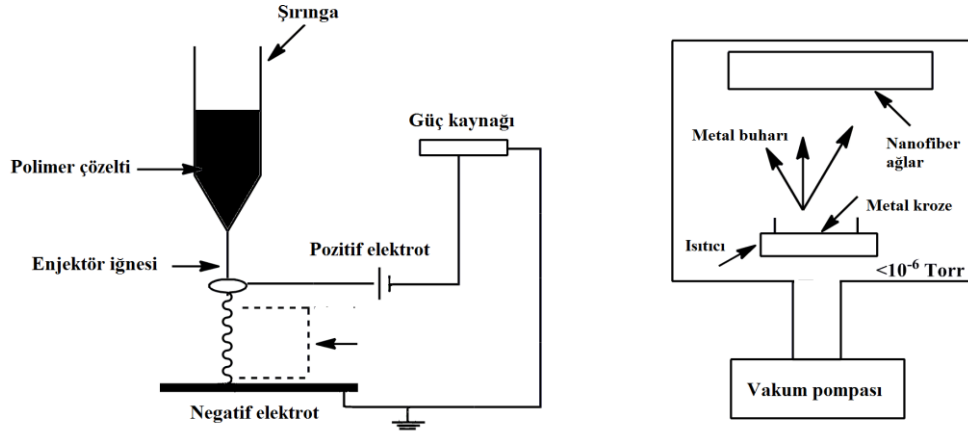


Şekil 2.7 : PVD yönteminin şematik gösterimi.

PVD yöntemine daha geniş kullanım alanları sağlamaktadır. PVD teknolojisinin CVD'ye göre en büyük avantajı sert metal ve paslanmaz çeliklerinin özelliklerini etkilemeden düşük sıcaklıklarda kaplama yapılabilmesidir. PVD yönteminde CVD yönteminde olduğu gibi metal kaynağı olarak bir metal kompleksi kullanılmaz, doğrudan metal atomları buharlaştırılır ve yüzeyde kimyasal bir reaksiyon gerçekleşmez. Aşağıdaki şekilde PVD tekniğinin genel prensip şeması şekil 2.8'de görülmektedir[11].

PVD tekniğinin uygulanması ile ilgili son gelişmelerden birisi elektrospinning ile elde edilen nanofiberler (nano iplikçik) yüzeylerinin metal ile kaplanmasıdır.

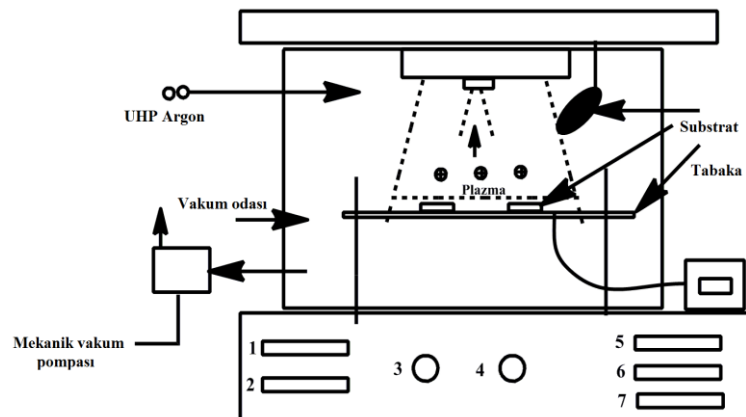
Burada, yüksek voltajlı güç kaynağı kullanılarak bir elektrik alanı oluşturulur ve polimer çözeltisi sıringayla sisteme verilir. Pozitif elektroda (anot) bağlı bakır tel polimer çözeltisinin içerisinden geçirilmiş, negative elektrod (katot) ise bir metal toplayıcısına bağlanmıştır. Elektrospun nanofiber oluşumu ve metallendirme işlemi şema-2.6 (a) ve (b) de verilmiştir. Burada yüksek saflıktaki metal buharlaştırma plakasının üzerine yerleştirilir. Metal atomları vakum altında ve sıcakta buharlaşarak nanofiber yüzeyinde yoğunlaşarak yapışır ve yüzey üzerinde metal tabaka oluşur[12].



Şekil 2.8 : (a) Elektropsun nanofiber oluşumu (b) fiber yüzeylerinin metallendirilmesi.

2.3.3 Püskürtme (sputtering) yöntemi

Bu yöntem genellikle geniş yüzeylerin metal kaplaması için kullanılmaktadır. Yüksek vakum altında gerçekleştirilen bu yöntemin en büyük avantajı ısı gerektirmemesidir. Burada, katot bir metal anot ise iletken bir maddedir. Katot ve anot arasına uygulanan yüksek gerilim ile metal atomları katottan koparılmaktadır. Eğer kaplanmak istenen yüzey vakumlu kabın içerisine uygun biçimde yerleştirilmişse metal atomları yüzeye çarparak ince bir metal tabaka oluşturur. Aşağıda verilen şekil 2.9’da püskürtme yönteminin prensip şeması görülmektedir[13]



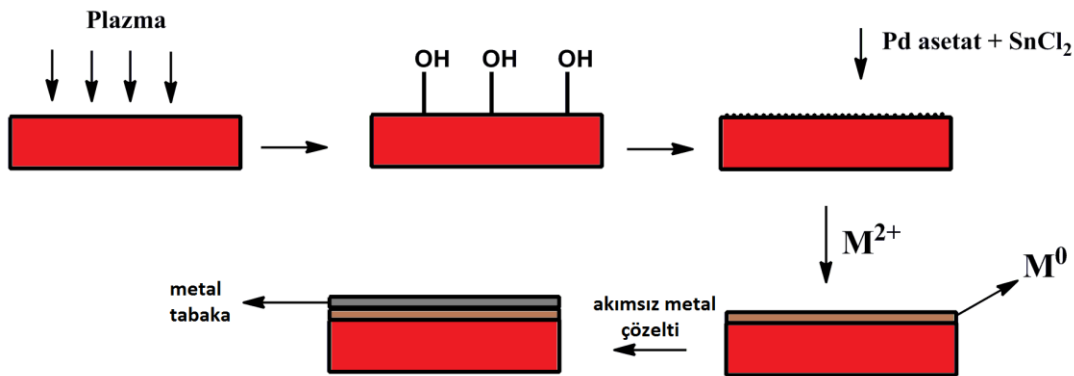
Şekil 2.9 : Püskürtme yönteminin şematik gösterimi.

2.3.4 Plazma sprej kaplama tekniği

Plazma sprej kaplama tekniğinin prensibi; kaplanacak yzey zzerine iyonize olmuş bir gaz iinde erimiş toz formundaki malzemenin yzeye çok hızlı bir şekilde pzkrtzlererek ince ve koruyucu zelliği yzsek bir tabaka oluşturulmasına dayanır. Bu yzntemde tungsten katot ile bakır anot arasında oluşan arkta geçen diatomik gazlar (Argon-Hidrojen karışımı) iyonize hale gelmektedir. Bu sırada sıcaklık 15.000 °C ile 25.000 °C'ye kadar çıkmakta ve toz halindeki malzeme kaplanacak malzeme zzerine pzkrtzlmektedir. Bu yzntem ile sık dokulu ve ekonomik zmrz uzun olan kaplamalar yapılabilir. Plazma sprej yzntemiyle gerçekleştirilen seramik kaplamalar birçok metalden daha iyi aşınma ve korozyon direncine sahiptir.

2.3.5 Akımsız metal kaplama

Akımsız metal kaplama yzntemi, metal ve indirgeyici ajanın bir arada bulunduğu bir zeltiden kimyasal indirgenme yoluyla madde yzeyinde metal tabaka oluşturulmasıdır. Bu işlem genellikle ucuz bir yzntemdir ve sulu ortamda oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Polimer yzeylerinin kaplanmasında Au, Ag, Pt, Pd gibi soy metallerle kolay indirgenen ve birinci seri geçiş metalleri olan Cu, Ni, Co ve Fe gibi metaller veya bunların alaşımları daha yaygın olarak kullanılmaktadır [14].



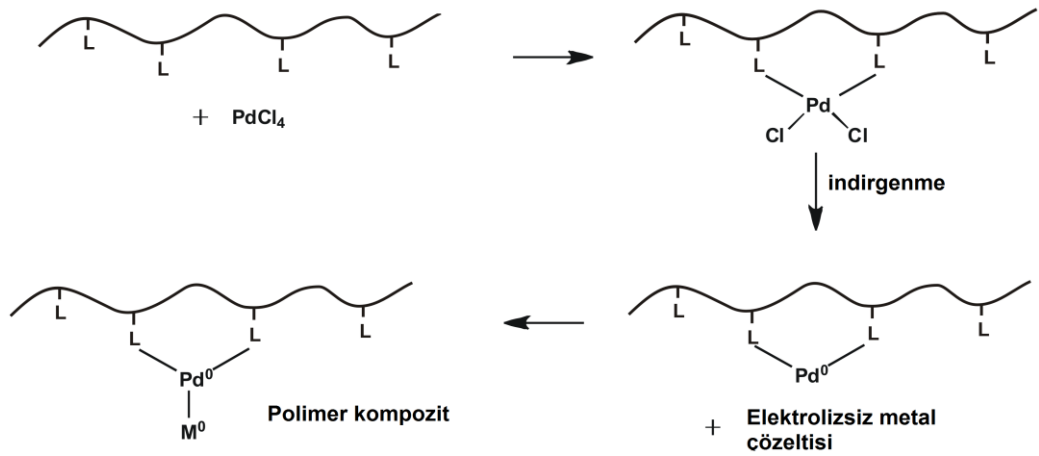
şekil 2.10 : Akımsız metal kaplama yznteminin şematik gzysterimi.

Bu yzntemde; polimer yzeyi hidrofob ise metal zeltisi ile etkileşebilecek kadar hidrofıl hale getirilmesi gerekir. Bu amaçla yaş kimyasal yzntemler uygulanabildiği gibi plazma yzey modifikasyonu da gerçekleştirilebilir. Yzeyin kısmen hidrofilik hale getirilmesini takiben zzy aktifleşme adı verilen bir işlem uygulanır. Bu işlemde

SnCl_2 , Cu (I) klorür veya Pd asetat gibi kuvvetli indirgenlerle yüzeyde indirgeyici - heterojen bir tabaka meydana getirilerek yüzeyde metal birikimini sağlayacak tohum merkezleri oluşturulması sağlanır. Bu noktalarda yüzeyde kaplanacak olan metal iyonları indirgenerek yüzey üzerinde biriktirilir ki bu işlem yüzey aktivasyonu olarak adlandırılır [15]. Akımsız metal kaplama yöntemi genel olarak aşağıdaki gibi gösterilmektedir.

2.4 Metal-Polimer Kompozitlerinin Elde Edilmesi

Polimer yüzeyine metal kaplanabilmesi için metal ile kompleks oluşturabilecek bir ligandın polimer yüzeyine kovalent olarak bağlanması gerekmektedir. Metal-polimer kompozit eldesinde ligand yapısı oldukça önemli olup ligandın özellikle kompleks yapacağı metal iyonuna ilgisi yüksek olmalıdır. Polimere bağlı ligand nötral ise, polimer yüzeyinden kompleks ayrılmasını engellemek için ligandın hem güçlü bir baz hem de güçlü bir nükleofil olması gerekir. Genellikle heterosiklik bir yapı oluşturmak için birincil, ikincil ve üçüncül aminler, karboksilik asit grupları ligand olarak tercih edilir. Kompozit oluşumunun prensip şeması aşağıda görülmektedir. Burada uygun ligandları taşıyan polimer PdCl_4 ile muamele edilerek kompleks oluşturulur. İkinci aşamada ise Pd iyonları indirgen ile elementer Pd 'a indirgenir. Daha sonra bu çözeltiye elektrolizsiz metal çözeltisi ilave edilerek Pd'un tohumlayıcı etkisiyle polimer yüzeyinde ikinci bir metal tabaka oluşturulur. Böylece, istenen metalin polimerle kompoziti hazırlanmış olur[15,18].

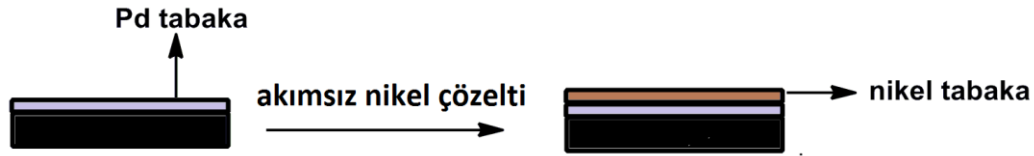


Şekil 2.11 : Metal-polimer kompozit oluşum şeması.

2.4.1 Katı polimer yüzeylerinin metallendirilmesi

Katı yüzeylerin metallendirilmesinde iki genel yaklaşım söz konusudur. Bunlar üst üste (additive) metal çökeltme ve yer değiştirme (subtractive) metal çökeltme işlemleridir.

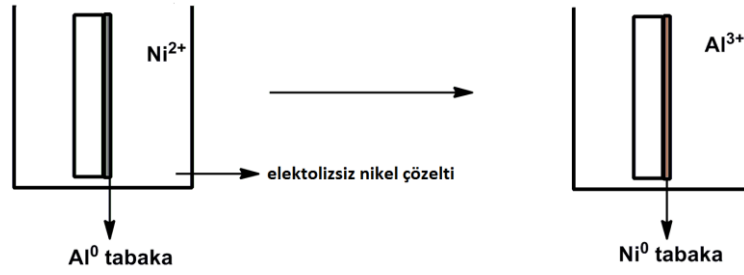
Üst üste (additive) metal çökeltme yönteminde, katı yüzeyde daha önceden bulunan az miktardaki sıfır değerlikli daha soy olan metal iyonu, tohumlayıcı etki yaparak redüksiyon potansiyeli daha az olan metal iyonlarının elektrolizsiz çözeltideki indirgen sayesinde yüzeyde birikmesini sağlar. Örneğin; yüzeyinde önceden Pd bulunan katı yüzeye elektrolizsiz nikel çözeltisinden nikel kaplanır.



Şekil 2.12 : Üst üste (additive) çökeltim yöntemiyle Pd yüzeye nikel kaplamanın şematik gösterimi

Galvanik yer değiştirme olarak da bilinen yer değiştirme (subtractive) metal çökeltme işleminde ise yüzeydeki metal tabaka kendinden daha az redüksiyon potansiyeline sahip metal iyonu ile yer değiştirir. Yani yüzey aynı zamanda indirgen etki yapar. Bu durumda metal kaplama için kullanılan elektrolizsiz çözeltiye dahi ihtiyaç yoktur. Ni^0 tabakasının üst üste (additive) çökeltim prosesiyle, nikel tabakanın kalınlaştırılma işlemi yapılabildiği gibi bakır veya kobaltın elektrolizsiz çözeltilerinden kaplamayla Ni^0/Co^0 ve Ni^0/Cu^0 bimetallik kaplama da oluşturmak mümkündür[15].

Bu yaklaşımla pek çok katı yüzeye metal kaplama gerçekleştirilmiştir. Warshawsky ve Upson bu yolla inorganik yüzeylere de metal kaplanabileceğini göstermişlerdir. Bu araştırmacıların çalışmasında, Fe_2O_3 gibi inorganik bir yüzey çözünabilir bir polimer veya polimerin Pd kompleksi ile kaplanarak yüzeyi aktif olan tanecikler elde edilmiştir. Daha sonra direk akımsız kaplama ile sadece yüzeyde metal birikiminin sağlanabileceği görülmüştür. Metalizasyon Ni^{+2} iyonunun akımsız kaplama çözeltisi ile gerçekleştirilmiş ve yüzeyde Ni^0 oluşturulmuştur[19].



Şekil 2.13 : Galvanik yer değiştirmeyle (Substraktif çökeltim) yöntemiyle şematik gösterimi.

Burada, nikel çözeltisine batırılmış alüminyum metalik yüzeyine nikel (standart redüksiyon potansiyel: - 0,230 Volt) birikirken alüminyum (standart redüksiyon potansiyeli: - 1,66 Volt) yükseltgenerek çözeltiliye geçmektedir. Yani metalik alüminyum metalik nikel ile yer değiştirmiştir.

2.5 Akımsız Metal Kaplama Banyoları

Akımsız metal banyoları, termodinamik olarak stabil olmayan çözeltilerdir. Bu çözeltilerde hem metal iyonu hem de onu indirgeyecek reaktif birarada bulunur. Doğal olarak bu çözeltilerde metal iyonlarının indirgenmeden kalabilmesi için metal iyonu kararlı kılacak stabilize edici organik bileşikler bulunur.

Farklı metallerin elektrolizsiz kaplama çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan reçetelerin pek çoğu patent literatürlerinde yer almaktadır.

Elektrolizsiz banyo çözeltilerinin raf ömürlerinin uzun olması pratik uygulamalar için önemlidir. Bu nedenle geliştirilen banyo formülasyonlarında bu ömrün uzatılması birinci önceliktir[15].

Yüzey, banyo çözeltisi ile temas ettiği sürece elektrolizsiz banyo çözeltisindeki metal iyonları tükeninceye kadar reaksiyonun süreceği düşülürse de pratikte bu böyle değildir[17].

Yüzeyin bir süre kendini pasifleştirmesinden dolayı metal birikmesi yavaşlar veya büsbütün durur. Yeni geliştirilen ticari banyo formülasyonlarında yüzeyin bu aktivite kaybını önleyecek aktifleştirici ilave katkıları bulunur. Örneğin elektrolizsiz bakır banyoları için Shipley firmasının Cuposit CP-78 ve MacDermid'in Metex 9027 ticari ürünleri piyasada mevcuttur[15].

Elektrolizsiz banyo bileşenleri şunlardır[23]:

1- Kaplanacak metalin tuzu

2- Reaksiyonda metal iyonlarının indirgenme potansiyelini istenen düzeye getirmek ve ortamda çözünür halde kalmasını sağlamak için kullanılan kompleks oluşturuu ligandlar.

3- Birikme esnasında hidrojen açığa çıkması sonucu meydana gelen pH değişmelerini önlemek için kullanılan kimyasal tamponlar.

4- Reaksiyon hızını arttırmak için kullanılan hızlandırıcılar.

5- Birikmenin sadece kaplama yüzeyinde gerçekleşmesini sağlamak için kullanılan ve indirgenme reaksiyonunu kontrol eden dengeleyiciler.

Burada indirgen olarak çok sayıda bileşik kullanılabilir. Ancak etkinlikleri ve fiyatları göz önüne alındığında en yaygın kullanım alanı bulan indirgeyiciler hipofosfitler, dialkil amino boron bileşikleri, borhidrür, formaldehit, hidrazin gibi maddelerdir. Doğal olarak burada seçilecek olan indirgenin kaplanacak metalin redüksiyon potansiyelini karşılaması gerekir.

2.5.1 Akımsız nikel banyoları

Akımsız nikel kaplama elektirik akımı olmadan yüzeyde nikelin birikmesidir. Akımsız biriktirme yöntemi ile birçok metal kaplanabilir ancak nikel tabakasının sertliğinin ve kısmı inertliği nedeniyle korozyona ve aşınmaya karşı dirençli olması nikel kaplamayı daha yaygın hale getirmektedir[16].

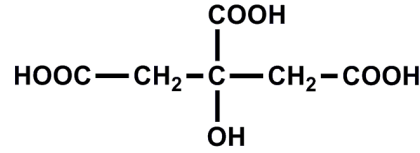
2.5.1.1 Akımsız Nikel Hipofosfit Banyoları

Hipofosfitin indirgeyici olarak bulunduğu banyoya nikel kaplanacak yüzey daldırıldığında nikel iyonları basit bir reaksiyonla indirgenir. Reaksiyon sırasında, iki ana reaktant olan Ni^{+2} ve $H_2PO_4^{2-}$ 'nin tuzları, birikme oranının sabit olması ve birikme kalitesini sağlamak için kaplama ortamına eklenmeli ve sürekli yenilenmelidir. Genellikle hipofosfitin indirgediği akımsız nikel çözeltileri, 4-5.5 pH aralığında 88-95 °C sıcaklıkta çalışmaktadır[19]. Kullanılan akımsız nikel çözeltilerinin bazıları şunlardır[18][19]. Örnek nikel banyosu 1: 0.1 M $NiCl_2.6H_2O$,

0.2 M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.65 M glukonik asit (127.4 gr), 0,75 M NH_4OH (50 ml), 0.5 M NaOH karıştırılır ve su ile 1 L'ye tamamlanır.

Örnek nikel banyosu 2: Bu iki bileşenli bir banyodur. Birinci bileşen şunlardan oluşur: 0.1 M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (23.8 gr), 0.65 M sodium glukonat (142 gr), 0.2 M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (21.2 gr), poly(etilen glikol)-600 (50 gr) karıştırılır ve su ile 1L'ye tamamlanır. İkinci çözelti derişik amonyak çözeltisi olup birinci çözeltinin 100 ml'si ile amonyak çözeltisinin 3,5 mL'si elektrolizsiz kaplamanın hemen öncesince karıştırılarak uygulanır.

Örnek nikel banyosu 3: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 25 g/L, NaH_2PO_2 20 g/L, sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 20 g/L, susuz soyum asetat (NaAc) 5 g/L karıştırılır ve su ile 250 ml'ye tamamlanır. Sodium sitrat ile pH 8-10'a ayaralanır ve sıcaklık 60-80 °C arasındadır.



Şekil 2.14 : Sitrik asit

2.5.1.2 Akımsız nikel-Sodyum Pirofosfat- Dimetilaminboron (DMAB) Banyosu

Aminoboronlar geniş bir pH aralığında etkili olan indirgen maddelerdir. Banyo pH'sı arttıkça nikel birikim hızı artar. Bu banyo için çalışma sıcaklığı 50-80 °C olmasına rağmen, 30 °C'den daha az sıcaklıklarda da kullanılabilir.

0.1 M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (23.7 gr), 0.11 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (50 gr), NH_4OH (50 ml) karıştırılır ve su ile 1 L'ye tamamlanır. Konsantrasyon % 0.1-7 olacak şekilde dimetilaminboron eklenir.

2.5.2 Akımsız Bakır Banyoları

Akımsız bakır banyoları ilk kez Narcus tarafından rapor edilmiştir. İlk ticari uygulama ise, Cahill ve Zeblisky tarafından yayınlana formülasyon olup, tartarat yanında indirgen olarak formaldehit içermektedir.

Akımsız bakır banyolarında ilk olarak “Rochell tuzu” veya “Seignet tuzu” olarak da bilinen sodium-potasyum-tartarat kompleks yapıcı olarak kullanılmıştır. Ancak bu

maddeyle düşük sıcaklıklarda çalışılabilir fakat kaplama yavaş gerçekleşir. Bu nedenle az tercih edilebilir hâlen kullanılmaktadır. Yüksek kaplama hızları sağlamak için genellikle için kompleks yapıcı olarak etilendiamintetraasetik asit (EDTA) tercih edilmektedir. Ancak bu banyolarla yüksek sıcaklıklarda çalışılır. Akımsız bakır kaplamalarda indirgeyici ajan olarak , formaldehit, dimetilamino boran, borhidrür, hipofosfit, hidrazin gibi indirgen reaktif bulunan banyolar kullanılır[20].

Aşağıdaki reçetelerde gümüş kaplamalar için uzun süre kullanılmış ve denenmiş olan banya reçeteleri verilmektedir [15][18][19].

- Bakır – sodyum glukonat – DMAB banyosu

0,1 M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (17 gr); 0,65M sodyum glukonat (142 gr) alınır ve su ile 965 mL'ye tamamlanır. Kullanılmadan önce 35 mL derişik NH_4OH eklenir. Daha sonra % 1-5 DMAB eklenir.

- Bakır – sodyum pirofosfat – DMAB banyosu

0,175 M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (29,6 gr), 0,28 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (75 gr) ve 55 mL NH_4OH karıştırılır ve su ile 1 L'ye tamamlanır. Daha sonra % 1-5 DMAB eklenir.

- Bakır – QuadrolTM – formaldehit banyosu

Bu üç bileşenli bir banyodur. Birinci bileşen: 0,55 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (137 gr) ve 0,37 M QuadrolTM (88 gr) karıştırılır. H_2SO_4 ile pH 2,9'a ayarlanır. Su ile 1 L'ye tamamlanır. İkinci çözelti, 1,225 M QuadrolTM (290 gr) ve 0,39 M %37'lik CH_2O (32 gr) karıştırılır. H_2SO_4 ile pH 9,6'ya ayarlanır. Su ile 1 L'ye tamamlanır. Üçüncü çözelti ise; 7,5 M NaOH'dan meydana gelir. birinci çözeltiden 150 mL, ikinci çözeltiden 50 mL ve üçüncü çözeltiden 70 mL alınır. Üzerine 730 mL su eklenir.

QuadrolTM : [N, N, N1, N1 – tetrakis (2 – hydroxypropyl)ethylenediamine]

2.5.3 Akımsız gümüş banyoları

Rochell tuzlu gümüş banyo: Bu iki bileşenli bir banyodur. İlk çözelti şunlardan meydana gelir: 454 gr AgNO_3 , 355 mL amonyak, 5,45 L su karıştırılır. İkinci çözelti ise; 1590 gr Rochell tuzu, 114 gr Epsom tuzu(magnezyum sülfat), 3,64 L su ile karıştırılır. Birinci çözeltiden 256 mL, ikinci çözeltiden 256 mL alınır ve 3,61 L destile su ile karıştırılır [21].

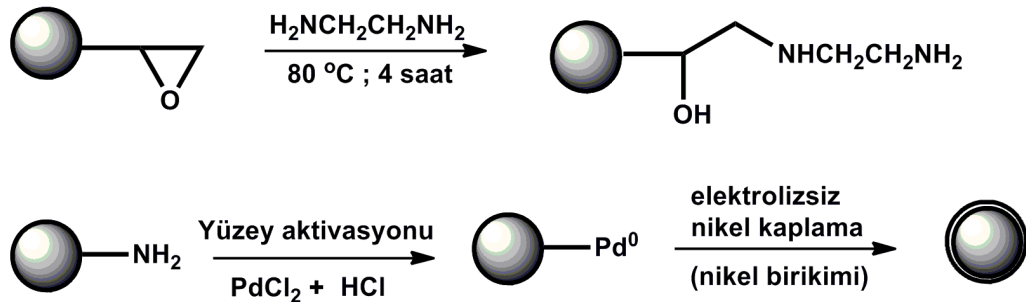
Hidrazin indirgenli banyo: İki bileşenli bir banyodur. İlk çözelti 114 gr AgNO_3 ve 227 mL amonyak karışımından meydana gelir. İkinci çözelti ise; 42.5 gr hidrazin sülfat 45.5 mL amonyaktan meydana gelir. Birinci ve ikinci çözelti 4.55 L destile su ile seyreltilip 1:1 oranında karıştırılır[21].

Formaldehit indirgenli banyo: İki bileşenli bir banyodur. 20 gr AgNO_3 çözününceye kadar amonyak ilave edilir. Üzerine 1 L su ilave edilmesiyle ilk çözelti oluşturulur. İkinci çözelti ise; 40 mL formaldehit ve 200 mL su karışımından meydana gelir. Birinci ve ikinci çözelti 5:1 oranında karıştırılarak akımsız gümüş banyosu oluşturulur[21].

2.6 Polimer Yüzeylerin Metal ile Kaplanması

Polimer yüzeylerinde elektrolizsiz kaplama tekniği ile metal tabaka oluşturulması özellikle elektronik endüstrisinde gittikçe artan bir talep doğurmaktadır. Bu alanda yayınlanmış pek çok makale bulunmaktadır.

Örneğin, Jun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yüzeyinde epoksi grupları bulunan polimer küreler, etilen diamin ile mumele edilerek amin fonksiyonlu polimer küreler elde edilmiştir. İkinci aşamada, kürelerin yüzeyi PdCl_2 ve HCl içeren sulu çözelti ile aktive edilmiş, bol su ile yıkanarak yüzeyde kalan PdCl_2 iyonları giderilmiştir. Üçüncü aşamada ise; polimer kürelerin yüzeyi sodyum hipofosfitin sulu çözeltisi ile oda sıcaklığında 10 dk muamele edilmiş ve yüzeyde bulunan Pd^+ iyonları indirgenerek Pd^0 'a dönüştürülmüştür. Son aşamada yüzeyi aktive edilmiş polimer küreler üzerine elektrolizsiz nikel çözeltisi ilave edilmiş ve yüzeyi nikel kaplı küreler elde edilmiştir. Aşağıdaki şemada bu çalışmanın reaksiyon şeması görülmektedir[8].

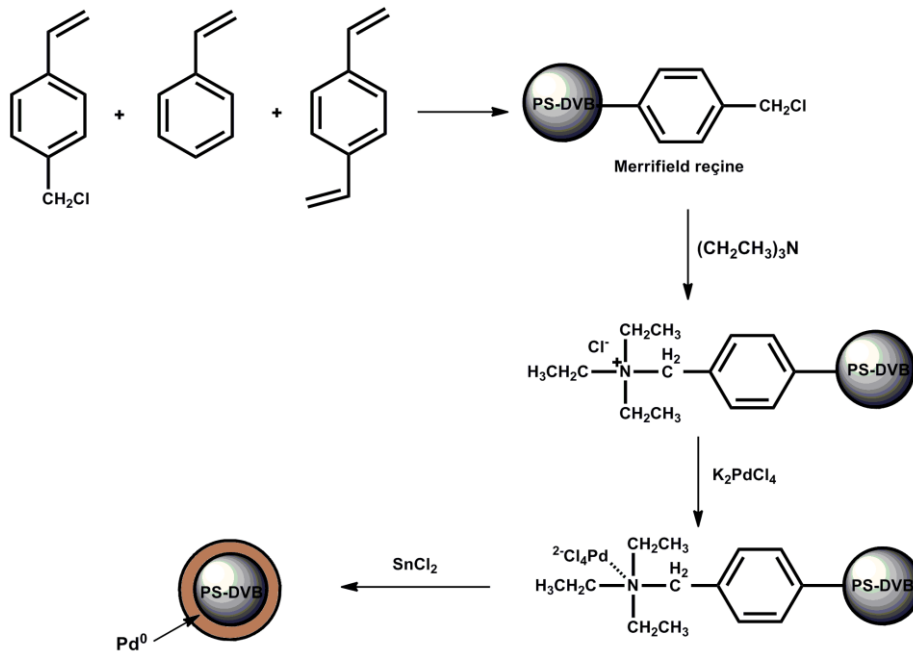


Şekil 2.15 : Epoksi fonksiyonlu kürelerin nikel ile kaplanması.

Guanghai ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise, silikon yüzeyin alkali çözeltisi hiçbir aktivasyon işlemi yapılmadan direk akımsız nikel çözeltisiyle muamele edilerek nikel kaplama başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Guanghai ve arkadaşları, silikon yüzeyindeki nikel kalınlığının, akımsız nikel çözeltisinin pH'ına ve sıcaklığına bağlı olduğunu göstermişlerdir[17].

Warshawsky ve Upson tarafından yapılan çalışmada; PS-DVB kürelere, üstüste (additive) ve yerdeğiştirme (substraktif) çökeltim yöntemleri uygulanarak kürelerin yüzeyleri metal ile kaplanmıştır. Şekil 2.14 ve şekil 2.15'te bu çalışmanın prensibini görmekteyiz.

Çalışmanın ilk aşamasında; stiren, 1,4 divinilbenzen ve 1-kloro metil 4-vinilbenzenin reaksiyonu sonucu 100-200 μm boyutunda PS-DVB Merrifield reçine elde edilmiştir. İkinci aşamada ise PS-DVB reçine trietilamin ile aminasyonu sonucu oluşan quarterner amin, üçüncü aşamada K_2PdCl_4 ile kompleks tuzu oluşturmuştur. Son aşamada yüzey SnCl_2 ile muamele edilerek Pd (II) iyonları Pd^0 indirgenmiştir. Şekil 2.14'te yapılan çalışmanın prensip şemasını görmekteyiz.



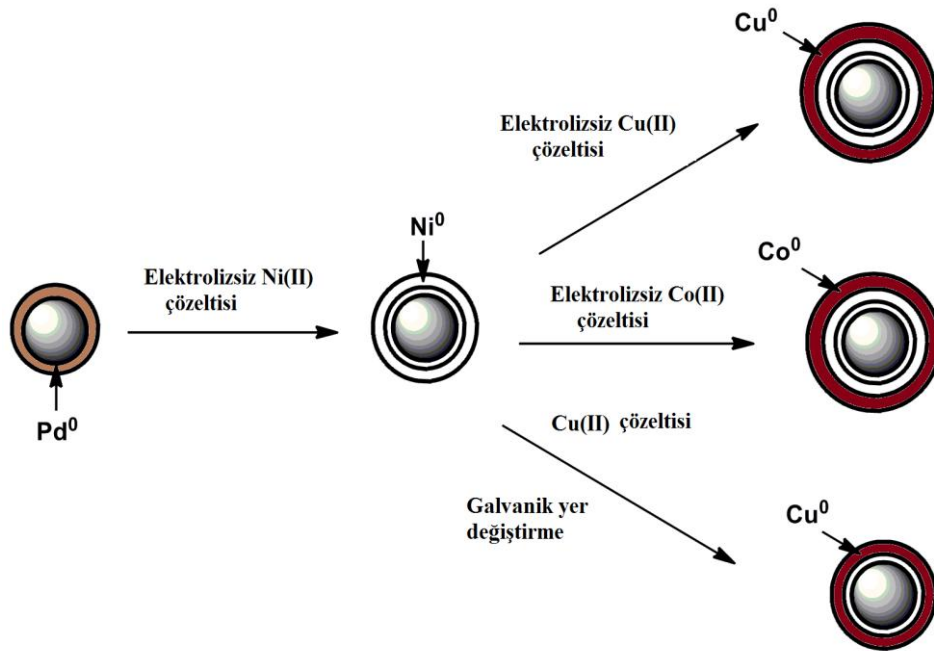
Şekil 2.16 : PS-DVB mikrokürelerin yüzeyinin elementel paladyum ile kaplanması.

Burada, yüzeyinde elementer paladyum tohumları içeren PS-DVB küreler, elektrolizsiz nikel çözeltisi ile muamele edilerek yüzeyde elementel nikel tabakası oluşmaktadır. Yüzeyinde nikel tabakası bulunan küreler üst üste (additive) çökeltim

prensibine dayanarak elektrolizsiz bakır ve elektrolizsiz kobalt çözeltileri ile muamele edilmiştir. Yüzeyde bulunan Ni^0 tabaka, tohumlayıcı etki yaparak kobalt ve bakır iyonlarının elektrolizsiz çözeltilerdeki indirgenlerin etkisiyle indirgenerek yüzeyde birikmesini sağlamıştır.

Şekil 2.15'te görülen reaksiyon şemasında ise çalışmanın diğer kısmını görmekteyiz.

Ayrıca elementel nikel taşıyan, PS-DVB kürelerin Cu^{2+} çözeltisi ile muamele edildiğinde galvanik yer değiştirme (substractive) çökeltim yoluyla bakır kaplamada da kullanılabileceği gösterilmiştir[15].



Şekil 2.17 : Polimer küreciklerinin yüzeyinde elektrolizsiz kaplama ve galvanik yer değiştirmeyle çift metal katmanlı kaplama oluşturulması.

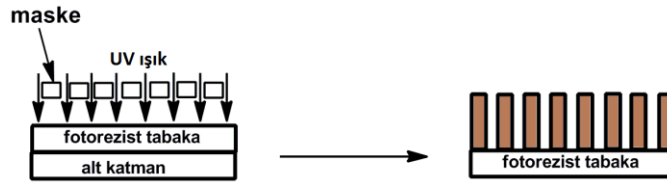
2.7 Mikro Kontak Baskı (micro-contact printing)

Mikro kontak baskı, yüzeylerin hidrofobik ve hidrofilik karakterlerini değiştirmek veya kontrol etmek için nanoteknolojide kullanılmaktadır[29]. Bu teknik yüksek çözünürlüklü bir baskı tekniğidir. Günümüzde nano ölçekli desenlendirme için kullanılan mikro kontak baskı tekniği, yüksek verimlilik, düşük maliyet nedeniyle oldukça ilgi görmektedir[26].

Mikro kontak baskı tekniğinde, önce silikon bir yüzeye, UV ışığına duyarlı organik bir polimer (fotorezist) döner püskürtücü vasıtasıyla kaplanır. Çözücüsü kısmen uçurulduktan sonra üzerine maske yerleştirilerek UV kürleme yapılır. Kürlenen yüzeydeki polimer fotolitik çapraz bağlanmayla çözünmez hale gelir. Maske çıkarılıp çözücüyle muamele edilir. Bu sırada maskenin kapattığı ışığa maruz kalmamış bölgedeki polimer çözülerek uzaklaştırılmış olur. Kurutulduktan sonra geriye oldukça sert çıkıntılar olan kalıp şekillendirici bir yüzey kalır.

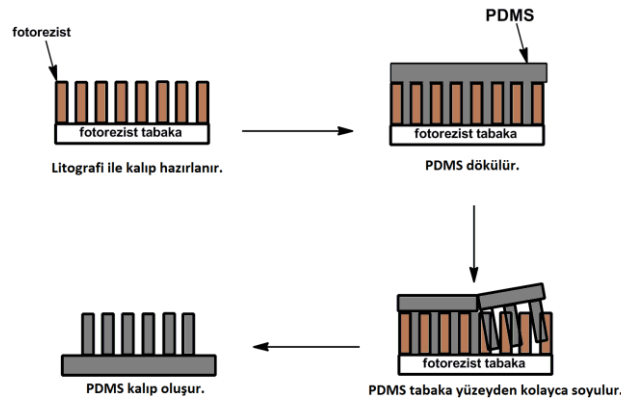
Sonraki aşamada, fotolitografi tekniği ile hazırlanan bu yüzey üzerine PDMS dökülerek kürleme işlemi yapılır. Böylece sertleşmiş ve kauçuğumsu PDMS damga oluşturulmuş olur. İşlem bittikten sonra PDMS kalıbı fotorezist tabakadan kolayca çıkarılabilir.

Son aşamada ise hazırlanan PDMS kalıp üzerine baskı yapılmak istenilen reaktif polimer çözeltisi, uygun bir solvent ile dökülür. Solventin fazlası uçurulduktan sonra desen oluşturulacak temiz bir yüzeye, PDMS kalıp bastırılır.



Şekil 2.18 : Mikro kontak baskı tekniğinde fotorezist yüzeyin oluşum şeması.

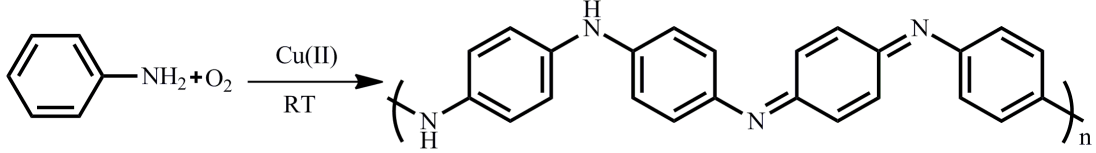
Bir süre bekletildikten sonra PDMS kalıp çıkarılır ve yüzeyde polimer tabaka meydana gelir. Mikro kontak baskının prensip şeması aşağıda verilmiştir[24].



Şekil 2.19 : Mikrokontakt baskı tekniğinin prensip şeması.

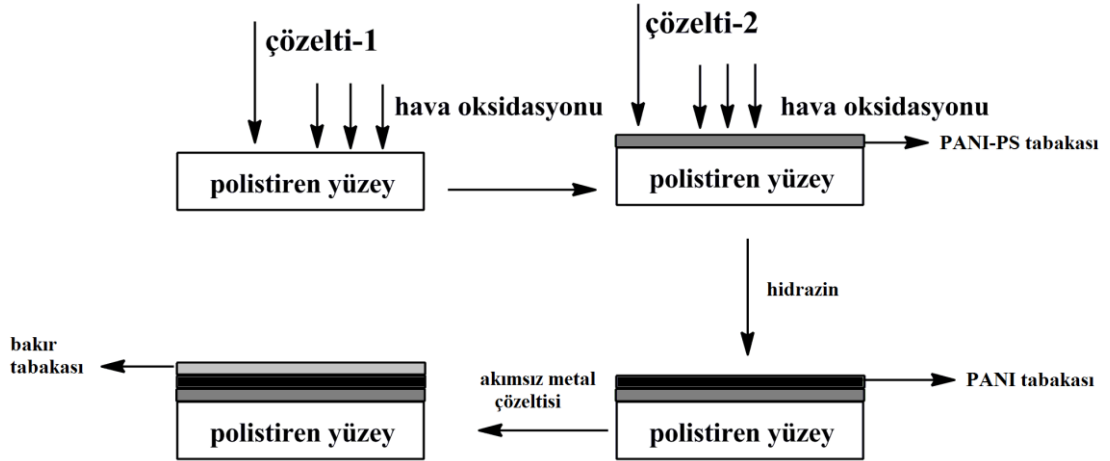
2.8 Akımsız Metal Kaplama Konusunda Yapılan Örnek Çalışmalar

Grubumuz tarafından akımsız metal kaplama yöntemiyle polistiren yüzeyine polianilin kaplama aracılığıyla bakır biriktirme başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin prensibi aşağıdaki şemada gösterilmektedir.



Şekil 2.20 : Katalitik hava oksidasyonu ile anilinin polimerleştirilmesi.

Bu işlemde, polistirenin anilindeki çözeltisi hazırlanır katalitik miktarda $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ilave edilerek ortamdan bir süre hava geçirilerek anilinin önemli bir kısmı polimerleşir (Şekil-2.18). Meydana gelen siyah vizkoz çözelti polistiren plaka üzerine aplikatörle sürülerek havaya maruz bırakılır. Hava oksijeni etkisiyle devam eden reaksiyonla anilinin geri kalan kısmı da 15-20 dk'da polimerleşmeye uğrayarak yüzeyde sert bir PS-PANI tabakası meydana gelir.



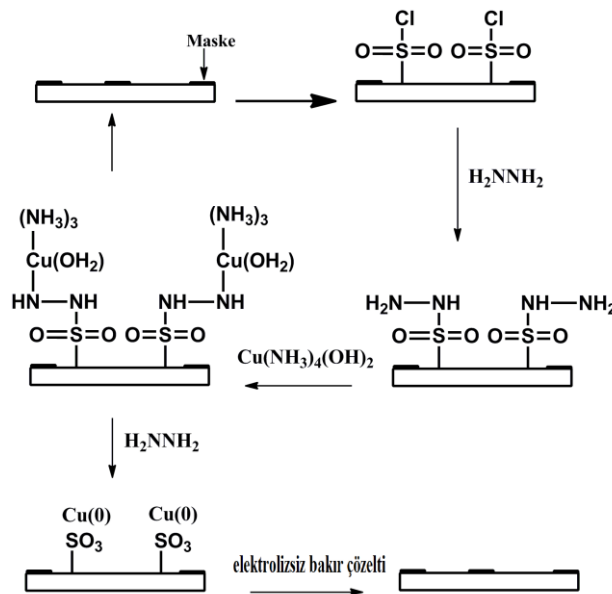
Şekil 2.21 : Polistiren yüzeye bakır kaplama yönteminin şematik gösterimi.

Bu işlemde, polistirenin anilindeki çözeltisi hazırlanır katalitik miktarda $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ilave edilerek ortamdan bir süre hava geçirilerek anilinin önemli bir kısmı polimerleşir (Şekil-2.18). Meydana gelen siyah vizkoz çözelti polistiren plaka üzerine aplikatörle sürülerek havaya maruz bırakılır. Hava oksijeni etkisiyle devam

eden reaksiyonla anilinin geri kalan kısmı da 15-20 dk da polimerleşmeye uğrayarak yüzeyde sert bir PS-PANI tabakası meydana gelir.

Üçüncü aşamada bu yüzey %5 hidrazin ve %5 amonyak içeren sulu çözeltiye daldırılarak yüzeydeki Cu(I) iyonları elementel bakıra indirgenir. Beş dakika bu çözeltiyle muamele edilen yüzeyde elementel bakır tohum merkezleri meydana gelir. Dördüncü aşamada ise yüzey akımsız bakır çözeltisi içine daldırıldığında 14 µm kalınlığa ulaşan elementel bakır tabakası meydana gelir. Bu yöntem, PS yüzeyinde bakır birikimi için geliştirilen oldukça önemli bir methodtur. Bu yöntem metal kaplamada yüzey aktivasyonu için yapılan ve oldukça pahalı olan Pd aktivasyon basamağını ortadan kaldırılmakla aynı zamanda yüzeye yüksek bir yapışma sağlanmaktadır[2].

Grubumuzca yapılan başka bir çalışmada ise, modifiye edilmiş polistren yüzey üzerine, akımsız metal kaplamada kullanılan yüzey aktivasyon işlemleri ve plazma modifikasyonu yapılmadan kusursuz bir şekilde bakır kaplama gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın prensip şeması aşağıda görülmektedir.

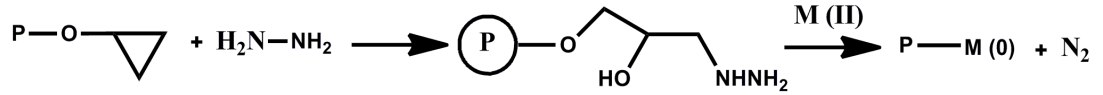


Şekil 2.22 : Polistiren plaka yüzeylerinin sülfonil hidrazit indirgen grupları üzerinden elemental bakır tohumları oluşturulması ve takiben elektrolizsiz banyodan bakırla kaplanması.

İlk aşamada polistiren yüzey klorosülfonik asit içerisinde daldırılır. 55 dakika yüzeyde klorosülfon grupları oluşturulur. Sonrasında hidrazin çözeltisi ile muamele edilir ve

yüzeyde oluşan sülfonil hidrazid grupları, amonyaklı Cu (II) çözeltisi ile yüzey etkileştirildiğinde yüzeyde Cu (II) sülfonilhidrazit kompleksi meydana getirir. Tekrar hidrazin çözeltisi ile muamele edilen yüzey üzerinde Cu (II)'nin indirgenmesi sonucu elementel bakır meydana gelir. Son olarak akımsız bakır çözeltisine daldırılan yüzeyde kalın bir bakır birikimi (cm² başına 5-7 mg) meydana gelmektedir[25].

Akımsız metal kaplama yöntemi kullanılarak grubumuz tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışma ise, polimerin yüzeyinde bulunan hidrazin grubu sayesinde polimerin kendisinin indirgeyici ajan olarak davranması ve polimer yüzeyi üzerinde elektrolizsiz banyo kullanmadan kolayca bakır birikiminin sağlanmasıdır. Burada metal birikimi sadece polimer yüzeyinde meydana gelmektedir. Aşağıdaki şemada yapılan çalışmanın prensibini görmekteyiz[9].



Şekil 2.23 : Yüzeyi hidrazin ile fonksiyonlandırılmış polimer kürelerin metalizasyon şeması.

Bu yolun bilinen tekniklere göre üstün tarafı ne yüzey aktivasyonu ne de elektrolizsiz metal banyosu gerektirmeyişidir.

2.9 Metal Kompleksi Taşıyan Polimer Yüzeylerinin Kendinden Tohumlu Elektrolizsiz Kaplama Yoluyla Metallendirilmesi

Bugüne kadar bilinen tekniklerden ve yukarıda açıklanan yöntemlerden farklı olarak bu çalışmada yüzeyi kuvvetli şelat oluşturan azot donorlü ligandlarla modifiye edilmiş polimer yüzeylerinin Cu, Ni ve Ag ile metallendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Bunun için taşıyıcı polimer olarak süspansiyon polimerleşmesi tekniği kullanılarak glisidil metakrilat fonksiyonlu ve çapraz bağlı polimer mikroküreleri elde edilmiştir. Elde edilen mikrokürelerin yüzeyi trietilentetraamin (TETA) ile modifiye edilmiştir. Epoksi grupları üzerinden halka açılmasıyla kolayca gerçekleşen bu reaksiyonla gram başına yaklaşık 1 mmol TETA fonksiyonu içeren mikroküreler elde edilmiştir. 210-420 µm boyut aralığındaki mikroküreler uygun şartlarda Cu(II), Ni(II) ve Ag(I) çözeltileri ile muamele edilerek bunların polimer yüzeyinde metal kompleksleri oluşturulmuştur.

Kompleks haldeki metaller bazik ortamda hidrazin veya hipofosfit etkisiyle indirgenerek kürecik yüzeylerinde tohumlama merkezleri olan kürecikler meydana getirilmiştir. Son aşamada, bunlar reçeteleri literatürde verilen elektrolizsiz metal banyolarıyla muamele edilerek yüzde yüzlere varan metal kaplamaları elde edilmiştir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Aletler

3.1.1 İnfrared spektrofotometre (IR)

FT-IR sprektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum One B spektrofotometre ile alınmıştır.

3.1.2 Mikroskop

Mikrokürelerin fotoğrafları Olymos Biological Microscope CX-31 cihazı ile alınmıştır.

3.1.3 X-Ray Fotoelektron Spektrofotometre (XPS)

Mikrokürelerin metal analiz sonuçları Thermo Scientific K-Alpha XPS cihazı ile alınmıştır.

3.2 Kimyasal Malzemeler

Glisidil metakrilat (GMA) (Sigma- Aldrich) distillenerek kullanıldı. Metil metakrilat (MMA) (Aldrich), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) (Alfa Aesor) kullanılmadan önce bazik alumina kolondan geçirildi. Poli vinil pirolidon (Aldrich), Vazo (Aldrich), Amonyak (Sigma-Aldrich), Toluen (Aldrich), Trietilentetraamin (Fluka.), N-metil pirolidon (Merck), Gümüş asetat (Merck), Nikel sülfat 6 hidrat (Merck), Bakır (II) klorür 2 hidrat (Merck), Hidrazin (Merck), Soyum hipofosfit (Carlo Erba), müreksid (Aldrich), EDTA (Aldrich), kimyasalları kullnılmıştır.

3.3 Polimerik Reaktiflerin Hazırlanması

3.3.1 GMA kürelerinin hazırlanması

Glisidil metakrilat küreleri çapraz bağlayıcı oranı % 10 olacak şekilde hazırlanmıştır. Mekanik karıştırıcı ve azot girişi takılmış 1 L hacimli üç boyunlu balona 450 ml saf

su konularak sistem 75 °C sıcaklıkta bulunan yağ banyosuna yerleştirildi. Daha sonra reaksiyon balonuna 1,2 gr PVP ve 5 gr Na₂SO₄ (35 mmol) ilave edildikten sonra ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için 5-10 dk süreyle azot gazı geçirildi.

Balondaki karışıma daha önceden hazırlanmış 60 ml toluen, 30 gr MMA (290 mmol), 10 gr EGDMA (50 mmol), 21,5 gr GMA (150 mmol) ve 1,22 gr 1,11-Azobis(sikloheksan-karbonitril) (Vazo) (başlatıcı) ilave edildi. Polimerleşme reaksiyonu 6 saat süreyle 1350-1500 devir/dk (rpm) karıştırma hızında gerçekleştirildi.

Reaksiyon sonunda elde edilen kürecikler halindeki ürün süzülerek saf su, methanol ve eterle yıkandı. Daha sonra THF ile Soxhlet ekstraktörü kullanılarak kalan monomer ve safsızlıklar ortadan kaldırmak için ekstraksiyon yapıldı.

Oda sıcaklığında vakum altında 4 saat kurutuldu. Verim %98 olarak hesaplanmıştır. Kuruyan kürecikler elenerek tanecik boyutuna göre ayrıldı, 210-420 µm boyut aralığındaki kürecikler bu çalışmada yer alan reaksiyonlarda kullanıldı.

3.4 GMA Kürelerinin TETA ile Reaksiyonu

12.535 gr GMA küre alınır ve 250 ml hacimli bir erlene konur ve üzerini örtecek kadar TETA ilave edilir. GMA küreleri TETA'yı emene kadar karıştırıcıda karıştırılır. Daha sonra üzerine seyreltme çözücüsü olarak 10 mL N-metil pirolidon ilave edilir.

Reaksiyon karışımı 100 °C yağ banyosunda 1 saat boyunca reaksiyona sokulur. Bu süre sonunda elde edilen TETA'lı GMA küreler süzülerek saf su, metanol ve eterle yıkanır. 40 °C'de 2 saat vakum altında kurutulur. Kurutulan küreler 14,423 gr olarak tartılmıştır. Ağırlık artışı 1.8 gr (%12.4) olarak hesaplanmıştır.

3.4.1 TETA'lı GMA kürelerinin amin içeriğinin belirlenmesi

0,2 gr TETA'lı GMA küre üzerine 10 ml 1 M HCl eklenir ve 4 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda süzülür.

Süzüntüden 1 mL çekilerek bir damla fenolftalein ilave edilidikten sonra 0,05 M NaOH ile titre edilir. Titrasyon sonucu 21,8 ml NaOH sarf edilir ve hesaplanan amin içeriği 0,93 mmol bulunur.

3.5 Küre Yüzeyinde Metal Komplekslerinin Oluşturulması

3.5.1 GMA küre yüzeylerinde bakır ile kompleks oluşturma

0,2 gr $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5 mL %25'lik amonyak çözeltisinde çözülür. Üzerine 0.2 gr TETA ile modifiye edilmiş GMA küreler ilave edilir.

Çok kısa süre içerisinde beyaz olan kürelerin rengi maviye döner. Süzülüp, bol su (3x30 mL), methanol (10 mL) ve eterle (10 mL) yıkanır. 0,03 gr (%15) ağırlık artışı görülür.

3.5.2 GMA küre yüzeylerinde nikel ile kompleks oluşturma

0,2 gr $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5 mL suda çözülür. Bu çözelti TETA ile modifiye edilmiş GMA küre örneği (0,2 gr) üzerine ilave edilir. Üzerine 2 mL %25'lik amonyak ilave edilir. Kısa süre içerisinde küreler açık mavi renge döner.

Süzülüp, bol su (3x30 mL), methanol (10 mL) ve eterle (10 mL) yıkanır. Etüvde bir gece 40 °C'de kurutulur. 0,03 gr ağırlık artışı (yaklaşık %15) görülür.

3.5.3 GMA küre yüzeylerinde gümüş ile kompleks oluşturma

0,2 gr $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 5 mL suda çözülür. Bu çözelti 0,2 gr TETA ile modifiye edilmiş GMA küreler eklenir ve ısıtılır. Kürelerin rengi siyaha döndükten sonra, süzülüp bol su (3x30 mL), metanol (10 mL) ve eterle (10 mL) yıkanır. Etüvde bir gece 40 °C'de kurutulur. 0,04 gr ağırlık artışı (yaklaşık %20) görülür.

3.6 Çözeltilerin hazırlanması ve metal içeriklerinin bulunması

3.6.1 0,05 M standart $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin hazırlanması

EDTA'nın disodyum tuzunun sudaki çözünürlüğü daha fazla olduğu için çözelti hazırlanırken disodyum tuzu kullanıldı.

9,305 g EDTA disodyum tuzu tartılarak balon jode saf su yardımıyla 500 mL'ye tamamlandı.

3.6.2 Tampon çözeltisinin hazırlanması

6,75 gr amonyum klorür 57 mL derişik amonyak çözeltisinde çözülerek, 100 mL'ye tamamlandı.

3.6.3 Müreksid indikatör çözeltisinin hazırlanması

0,5 gr müreksid, 100 mL suda çözününceye kadar karıştırılır. Müreksid çözeltisi kararsız olduğu için her kullanımda taze bir şekilde hazırlanması gerekir.

3.6.4 Küre yüzeyindeki komplekslerin metal içeriklerinin belirlenmesi

TETA fonksiyonlu kürecikler üzerinde kompleks oluşturmak üzere bağlanan metal iyonlarının miktarlarını belirlemek için aşağıdaki iki yol izlenmiştir. Bunların birincisinde polimer yapısına giren metal miktarları polimer küreleriyle muamele edilen metal çözeltilerindeki metal konsantrasyonları belirlenerek hesaplanmıştır.

İkincisinde ise; süzülüp kurutulan metal kompleksli küreler asitle muamele edilmiş ve metal iyonları sulu çözeltiye geçirilmiştir. Nötralize edilen asitli süzüntünün daha sonra kompleksometrik titrasyonla metal konsantrasyonları belirlenmiştir.

Metal tayin işlemleri bu çözeltiden alınan 10 mL örneğin 0,05 M EDTA titrasyonu ile uygun indikatörler varlığında (bakır ve nikel iyonları için müreksid) gerçekleştirilmiştir.

3.7 Kürecikler Üzerindeki Metal İyonlarının İndirgenmesi

3.7.1 Kürecikler üzerindeki bakır iyonlarının elementel bakıra indirgenmesi

Yüzeyinde bakır kompleksi kürelerin üzerine 5 mL su, 2 mL hidrazin ve 0,2 gr NaOH ilave edilir. 15 dk karıştırılır ve mavi renkli kürelerin kahverengiye döndüğü görülür.

3.7.2 Kürecikler üzerindeki nikel iyonlarının elementel nikel indirgenmesi

Yüzeyinde nikel kompleksi oluşturulmuş küreciklerin (0,23 gr) üzerine 5 mL suda çözülmüş 0,2 gr sodyum hipofosfitin çözeltisi ilave edilir. Küreler mor renge dönüşünceye kadar 80 °C'de 45 dk ısıtılır.

3.7.3 Kürecikler üzerindeki gümüş iyonlarının elementel gümüş indirgenmesi

Yüzeyinde gümüş kompleksi oluşturulmuş küreciklerin (0,24 gr) üzerine 5 mL su, 1 mL hidrazin ve 0.2 gr NaOH ilave edilir. Küreler parlak gri renge dönüşünceye kadar 100 °C'de 30 dk ısıtılır.

3.8 Akımsız Banyo Çözeltilerinin Hazırlanması

3.8.1 Akımsız bakır banyosunun hazırlanışı

Formaldehit içeren bu çözelti literatürden alınmıştır. 2,6 gr (10 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 4 gr (20,6 mmol) $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (sodyum tartarat), 2.1 gr NaOH suda çözülür üzerine 1-2 damla TETA, 1,75 ml formaldehit(%37) eklenir ve 100 ml'ye tamamlanır.

3.8.2 Akımsız nikel banyosunun hazırlanışı

25 gr (95,11 mmol) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 gr (188,7 mmol) $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sodyum hipofosfit mono hidrat), 20 gr (84,71 mmol) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (soyum sitrat), 5 gr (82,03 mmol) sodyum asetat suda çözülür ve 250 ml'ye tamamlanır.

3.8.3 Akımsız gümüş banyosunun hazırlanışı

İki bileşenli bir banyodur[32]. Bunun için 2 gr AgNO_3 çözününceye kadar amonyak ilave edilir. Üzerine 100 mL su ilave edilmesiyle ilk çözelti oluşturulur. İkinci çözelti ise; 4 mL formaldehit ve 20 mL su karışımından meydana gelir. Birinci ve ikinci çözelti muamele öncesi 5:1 oranında karıştırılarak akımsız gümüş banyosu oluşturulur.

3.9 Yüzeyinde Elementel Metal Bulunan Küreciklerin Elektrolizsiz Metal Çözeltisi ile Muamelesi

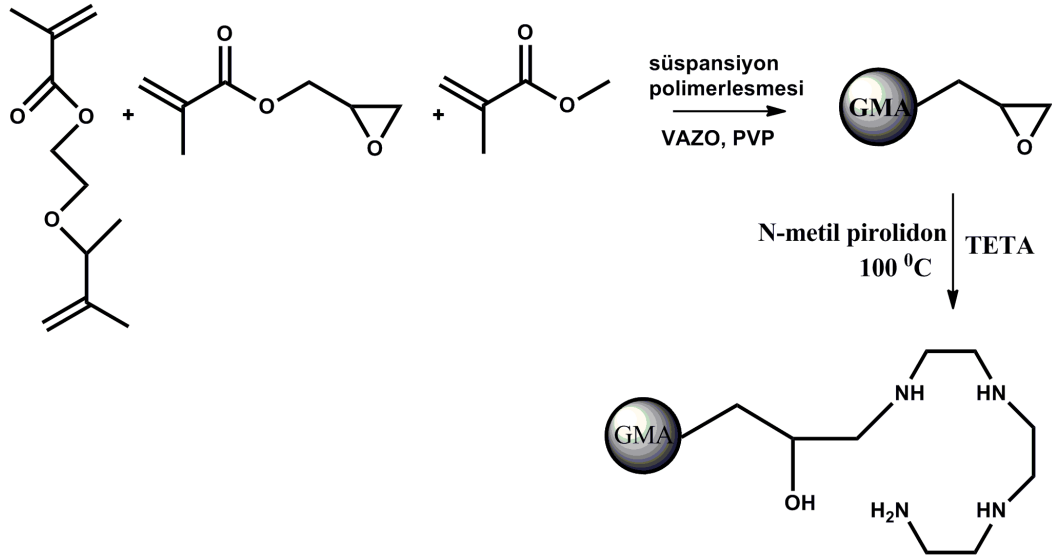
Yüzeyinde indirgenerek elementel hale dönüştürülen metal içeren kürecik (0,2 gr) örneklerin üzerine yukarıda hazırlanışları verilen elektrolizsiz metal banyo çözeltilerinden 15 mL ilave edildi. çalkalayıcıda 4-6 saat çalkalanan karışımlar süzülerek metal yüklü kürecikler elde edildi. Vakumda 400 C'de 1 saat kurutulup tartıldı. Sonuçlar Çizelge 4.1 'de toplandı. Örnekler renksiz şişelerde saklandı.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1 TETA Yüzey Fonksiyonlu Polimer Mikrokürelerinin Elde Edilmesi

Bu çalışmada, yüzeylerinde metallerle kompleks oluşturan polimer mikroküreleri elde edilerek kompleks yapıdaki metalin indirgenmesiyle meydana gelecek elemntel metalin tohumlayıcı etkisiyle elektrolizsiz metal kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Bunun için başlangıç maddesi olan polimer mikroküreleri; glisidil metakrilat'ın (GMA), metil metakrilat(MMA) ve etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) ile sulu süspansiyonda terpolimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. Bunun için, mol bileşimi [GMA]/[MMA]/[EGDMA]: 30/60/10 (mol/mol) karışımı, poli (N-vinil pirolidon) (PVP) stabilizörü varlığında, organik faz/su hacim oranı:1/3 olan süspansiyon ortamında 6 saat 85 0C'de polimerleştirilmiştir(Şekil 4.1).



Şekil 4.1 : GMA fonksiyonlu küreciklerin süspansiyon polimerleşmesiyle elde edilmesi ve yüzeylerinin TETA ile fonksyonlandırılması.

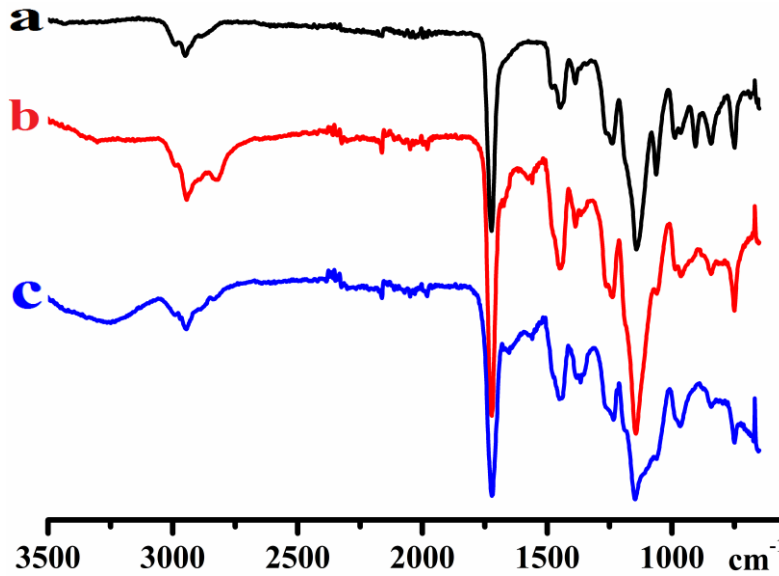
Oluşan mikrokürecikler halindeki ürün süzülüp kurutulduktan sonra, monomer bakiyesi ve safsızlıklardan arındırmak için Soxhlet ekstraktöründe 2 saat süreyle tetrahidrofur (THF) ile muamele edilip yeniden kurutulmuştur. Yüzde yüze yakın

verimle elde edilen ürün elekteleyerek, 210-420µm boyut aralığındaki mikroküreler ligand taşıyıcı olarak kullanılmıştır.

Burada EGDMA'nın görevi çapraz bağlamaktır. Metil metakrilat ise, epoksi grup yoğunluğunu ayarlamak için komonomer olarak kullanılmaktadır.

Bu üründen alınan örnek (~12 gr) TETA'nın aşırısıyla (15 mL) önce soğukta 2 saat, daha sonra N-metil pürolidon çözücü varlığında 120 °C 3 saat etkileştirilerek yüzeyi metallerle tetradentat şelat oluşturabilen fonksiyonlu mikro kürecikler elde edildi. Burada, TETA'nın yüzeye bağlanması yapısındaki amino gruplarının epoksi gruplarıyla kolayca gerçekleşen halka açılması reaksiyonuyla meydana gelmektedir (Şekil 4.1).

Reaksiyondan elde edilen ürünün ağırlık artışı (%14.4) epoksi gruplarıyla birebir reaksiyon gerçekleştiği varsayılırsa ulaşılabilen başlangıç polimerindeki ulaşılabilen epoksi gruplarının içeriği 0,983 mmol g⁻¹ bulunur.



Şekil 4.2 : GMA mikrokürelerinin fonksiyonlandırılmadan önce (a) , TETA ile fonksiyonlandırıldıktan sonra (b) ve Nikelle elektrolizsiz kaplama sonrasındaki (c) FT-IR spektrumları

TETA fonksiyonlu mikroküre ürünün titrasyonla bulunan amin içeriği ise 3,75 mmol g⁻¹ olup bu değer her TETA fonksiyonu dört amin grubu içerdiğinden dörde bölündüğünde 0,93 mmol g⁻¹ TETA içeriğine karşılık gelmektedir. Doğal olarak epoksi gruplarının pek az bir kısmı çapraz bağlı polimer maddesi içinde gömülü

kalmakta ve bunlara reaksiyonla ulaşılamamaktadır. Bu çapraz bağlı polimerler üzerinde gerçekleştirilen reaksiyonlarda daima karşılaşılan genel bir durumdur.

Şekil 4.2’de verilen FT-IR spektrumlarının karşılaştırılmasından (Şekil 4.2 a ve b), epoksi grubunun 975 cm⁻¹’de görülen karakteristik bandının TETA ile muameleden sonra kaybolduğu ve 1675 cm⁻¹’de amino grubuna ait N-H düzlem eğilme vibrasyonunun ortaya çıktığı görülmektedir. Her iki spektrumda 1750 cm⁻¹’de karakteristik polimerik yapısındaki karakteristik metakrilat fonksiyonlarından ileri gelen C=O gerilme vibrasyon bandı keskin bir şekilde görülmektedir. Burada, N-H düzlem eğilme vibrasyon bandının zayıf görülmesinin nedeni, mikrokürelerin sadece %30 ‘unu içeren GMA’nın epoksi grupları üzerinden meydana gelmiş olması dolayısıyla bu grubun yoğunluğunun az olmasıdır.

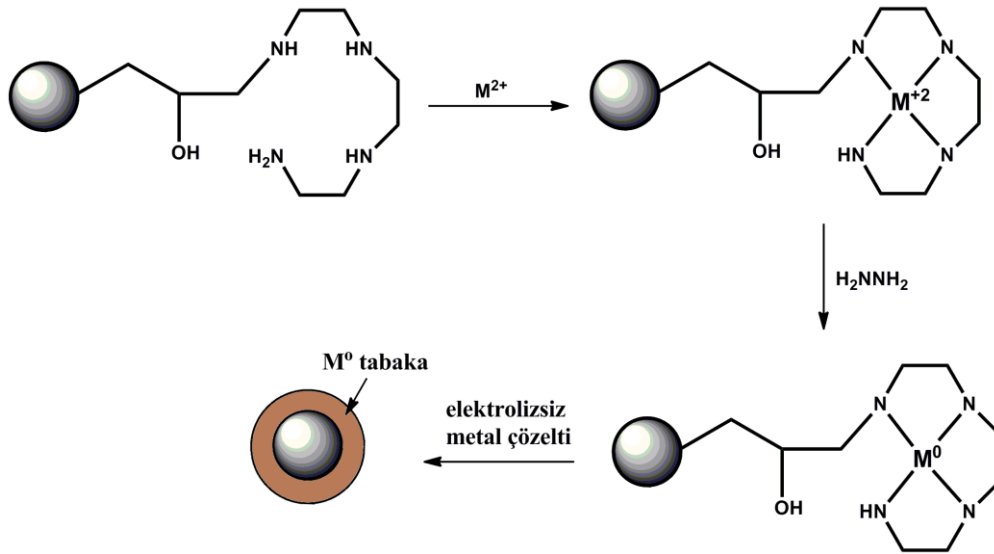
Şekil 4.2 b’de ayrıca 3200-3600 cm⁻¹ aralığında önceki spektrumdan farklı olarak geniş bir band gözükmemektedir ki, bu N-H gerilme vibrasyonlarından ileri gelmektedir. Doğal olarak bu aralıkta epoksi grubunun halka açılmasından oluşan alifatik OH grubuna ait gerilme vibrasyon bandı da bulunmalıdır. 1150 cm⁻¹’de ortalanan geniş C-O vibrasyon bandında ise, herhangi bir değişme gözlenmemektedir. Hem epoksi grubundaki C-O hem de metakrilat ester grubunun C-O-CO vibrasyonunu gösteren bu bantta değişiklik olmayışının nedeni epoksi grubunun halka açılmasıyla meydana gelen C-OH titreşim bandının da yine aynı bölgede yer almasıdır.

4.2 TETA Fonksiyonlu Mikro kürelerin Elektrolizsiz Kaplama Yoluyla Metalle Kaplanması

Burada elektrolizsiz metal kaplama işi literatürde bilinenlerden farklı bir yolla ve “kendiliğinden tohumlamalı elektrolizsiz kaplama“ (self-seeded electroless plating) adını verdiğimiz bir yaklaşımla gerçekleştirilmiştir(Şekil 4.3).

Bilindiği gibi elektrolizsiz metal kaplamanın alışılmış yolu taşıyıcı polimerik yüzeyin genellikle plazma aşındırması yoluyla hidrofil hale getirilmesi ve bunu takiben tohumlama olarak işlev görecektir olan paladyumun oluşturulmasından sonra yapılan elektrolizsiz kaplamaya dayanmaktadır. Yukarıda da belirttiğimiz gibi pahalı olan ve aynı zamanda bazı hallerde yüzeye iyi yapışmayan kaplama meydana getiren bu yola

alternatif olarak geliştirdiğimiz buradaki yöntemde, paladyum aktifleşme işlemi ortadan kaldırılmaktadır.



şekil 4.3 : TETA fonksiyonlu küreciklerin metal ile kompleks oluşturması ve indirgenerek elektrolizsiz metal çözeltisi ile muamele edilmesi.

Bunun yerine önce kaplanacak metalin tuzuyla yüzeyde kompleks oluşturulması yolu seçilmiştir. şekil 4.3’de akım şeması verilen bu işlemde yüzeydeki kompleksin yapısında bulunan metal indirgenerek tohumlama merkezleri oluşturulmaktadır.

Literatürde, ligand taşıyan polimerik yüzeylerin elektrolizsiz metal kaplanmasında başarıyla uygulanabileceğini gösteren örnekler bulunmaktadır. Örneğin Koreli araştırmacılar tarafından[8] bizim yaptığımızı benzer şekilde GMA içeren PS-DVB mikrokürelerinin etilendiamin ile modifikasyonuyla elde edilen amin fonksiyonlu yüzeyde paladyum kompleksi oluşturularak bunun $SnCl_2$ ile indirgenmesini takiben bilinen yolla elektrolizsiz metal kaplama gerçekleştirilmiştir. Literatürde buna benzer başka çalışmalar da mevcuttur [27].

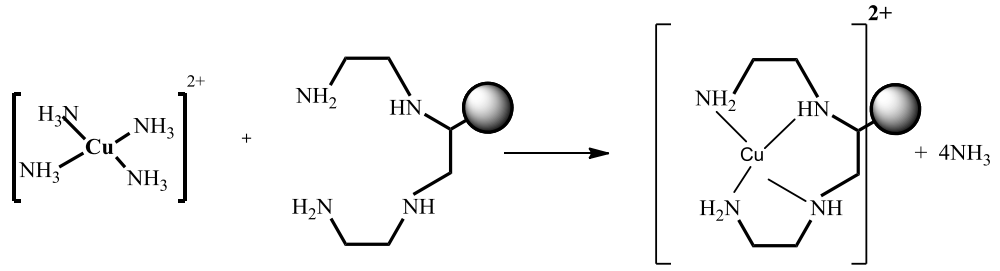
Buradaki alışmamızdaki başlıca temel fark paladyum yerine bizzat metalin kendisinden tohumlama merkezleri oluşturarak elektrolizsiz metal kaplamayı gerçekleştirmektir.

Burada yapılan metal kaplama işlemi üç aşamadan oluşur.

- 1- Yüzeyde metal kompleksi oluşturulması.
- 2- Kompleks yapıdaki metal iyonunun indirgenmesi.

3- Elektrolizsiz metal banyosu ile muamele edilmesi.

Bu çalışmada, kaplama metali olarak Cu, Ag ve Ni seçilmiştir. Bunun için Cu ve Ni 'in gram başına 25 mL 0,23 M amonyakla oluşturdukları koyu renkli tetramin kompleks çözeltileri TETA fonksiyonlu mikrotaneciklerle 30 dk etkileştirilerek süzülüp ayrıldı. Bu reaksiyonda bir ligand değişimi söz konusu olup NH_3 ligandlarıyla TETA'nın amino grupları yer değiştirmektedir (Şekil 4.4). Bu reaksiyonu mümkün kılan şey TETA-metal kompleksinin termodinamik bakımdan daha kararlı oluşudur. Burada oluşan kompleks bir dış kompleks (outer sphere complex) olup koyu mavi renklidir.



Şekil 4.4 : Ligand değişim(Ligand Exchange) yoluyla mikro küre yüzeyinde TETA-Cu kompleks oluşumu.

Nikelin yüzeyde kompleks oluşturması da aynı mekanizma ile ve aynı şekilde cereyan eder. Gümüş kompleksi ise koordinasyon tipi bir kompleks olmayıp N-Ag bağı oluşmasıyla meydana gelir.

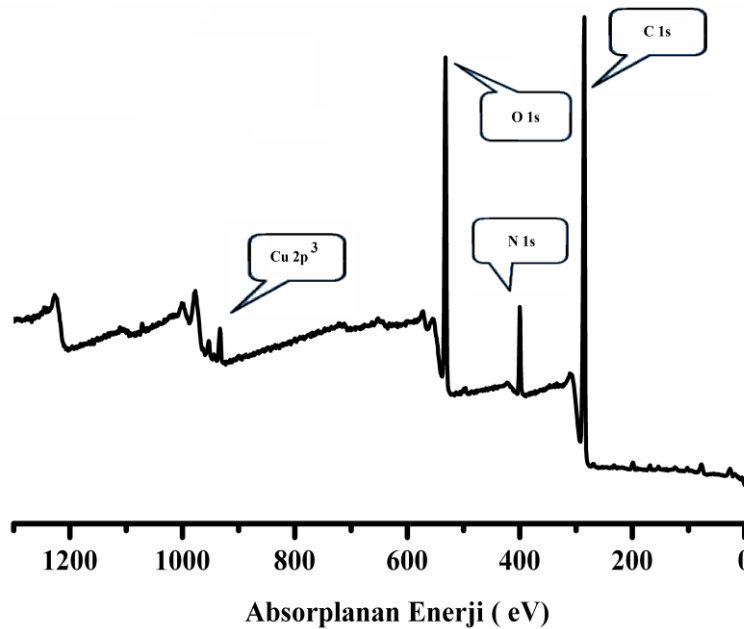
Renkli hale gelen mikroküreciklerdeki metal iyonları uygun indirgenlerle indirgendi. Bakırın indirgenmesi, az miktarda sodyum hidroksit içeren derişik hidrazinyum hidroksit çözeltisi ile gerçekleştirildi. Gözle takip edilecek kadar hızlı gerçekleşen (birkaç dakikada) bu reaksiyonla kürecik yüzeylerinin tipik elementel bakır rengi olan açık kahverengiye döndüğü görüldü. Nikelin birinci aşamadaki kompleks reaksiyonu $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile yine amonyaklı ortamda gerçekleştirildi. Yeşil-gri renk alan mikrokürecikler daha sonra gram başına 1.0 gram sodyum hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) kullanılarak bazik ortamda muamele edilerek yarım saat ısıtıldıktan sonra nikelin indirgenmesi sağlandı. Gri-mor renge dönüşen kürecikler daha sonra süzülüp ayrıldıktan sonra elektrolizsiz nikel banyosuna alındı.

Çizelge 4.1 : TETA fonksiyonlu mikrokürelerin 3 aşamalı reaksiyonla elektrolizsiz metal kaplanma karakteristikleri.

TETA içeriği (mmol g ⁻¹)	Metal	Kullanılan Metal tuzu	Yüklenen metal iyonu (mmol g ⁻¹)	Elektrolizsiz kaplama süresi	Elektrolizsiz kaplanan Metal (mmol g ⁻¹)	Toplam metal içeriği (%)
0,93	Cu	CuCl ₂ .2H ₂ O	1,5	4 saat	4,9±0,05	33,8
	Ni	NiSO ₄ .6H ₂ O	1,08	6 saat	3,9±0,04	26,0
	Ag	AgOOC-CH ₃	2,34	6 saat	3,8±0,05	41,1

Çizelge 4.1’de mikroküreciklerin her aşamadaki metal içerikleri verilmiştir. Her ikisi de 2+ değerlikli olan nikel ve bakırın kompleksleşmesinde birinde 1,5 diğ erinde 1,08 mmol g⁻¹ metal bağlanmasının sebebi TETA-Cu kompleksinin kararlılık (stabilization) sabitinin daha yüksek olmasıdır.

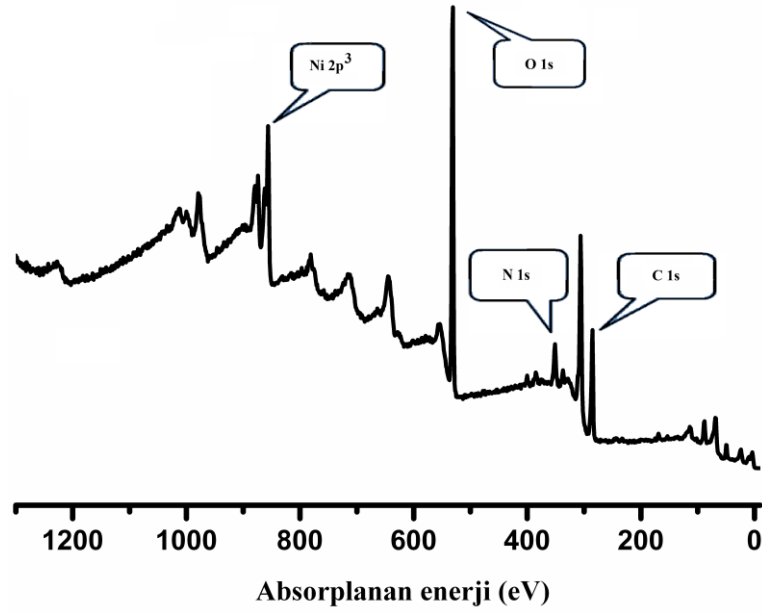
Mikroküre yüzeylerinde metal kompleksi oluştuğ unun bir kanıtı elde edilen örneklerin XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy) spektrumlarından (ş ekil 4.5, ş ekil 4.6 ve ş ekil 4.7) açıkça görölmektedir.



Ş ekil 4.5 : Yüzeyinde bakır kompleksi taşıyan mikrokürelerin XPS spektrumu.

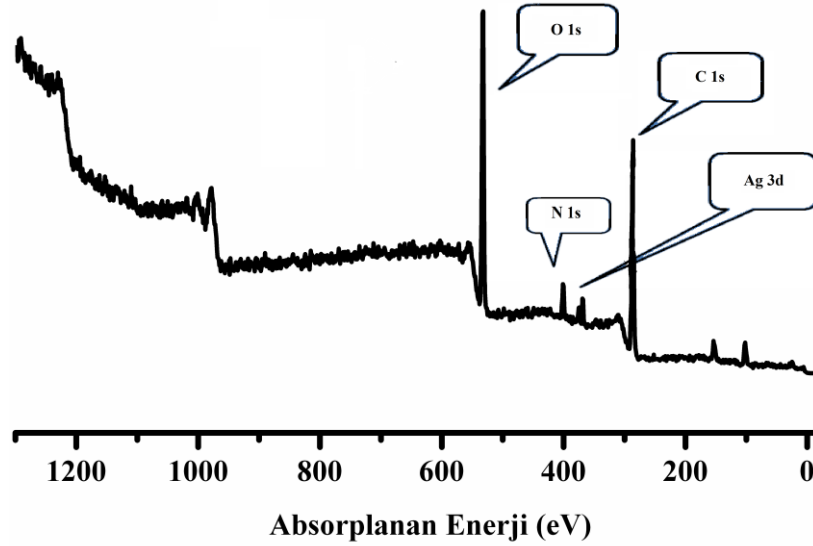
Benzer ş ekilde gümüş içeren örneğ in spektrumunda taşıyıcı polimerin elementlerinden farklı olarak gümüşün 3d seviyesine karş ılık gelen pik 365,6 eV’da

gözlennmektedir.



Şekil 4.6 : Yüzeyinde nikel kompleksi taşıyan mikrokürelerin XPS spektrumu.

Şekil 4.7’de gümüş kompleksi taşıyan mikrokürelerin XPS spektrumunu görmekteyiz.



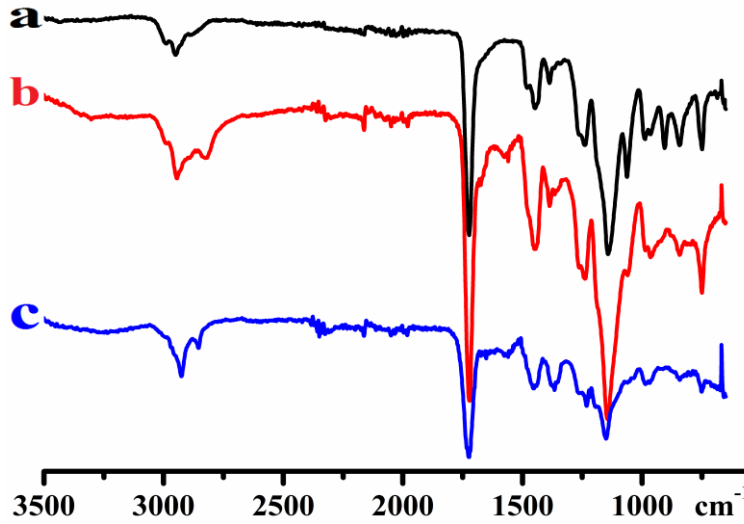
Şekil 4.7 : Yüzeyinde gümüş kompleksi taşıyan mikrokürelerin XPS spektrumu.

Şekil 4.5’deki XPS spektrumunda taşıyıcı polimerin yapısında bulunan N,C ve O’nin 1s kor seviye enerjilerine karşılık gelen keskin pikler sırasıyla 400,08, 285,07 ve 532,08 eV ‘da açık şekilde görülmektedir. Bunlara ilaveten bakırın 2p³ elektron

seviye enerjisine karşılık gelen pik 933,0 eV’da görülmektedir.

Nikel ve gümüş içeren mikroküre örneklerinin XPS spektrumlarında da taşıyıcı polimerden ileri gelen N,C ve O ‘den ileri gelen pikler aynen yer almakta bunlara ilaveten nikelin spektrumunda $2p^3$ elektron seviyesini gösteren keskin pik 259,77 eV’da gözlenmektedir.

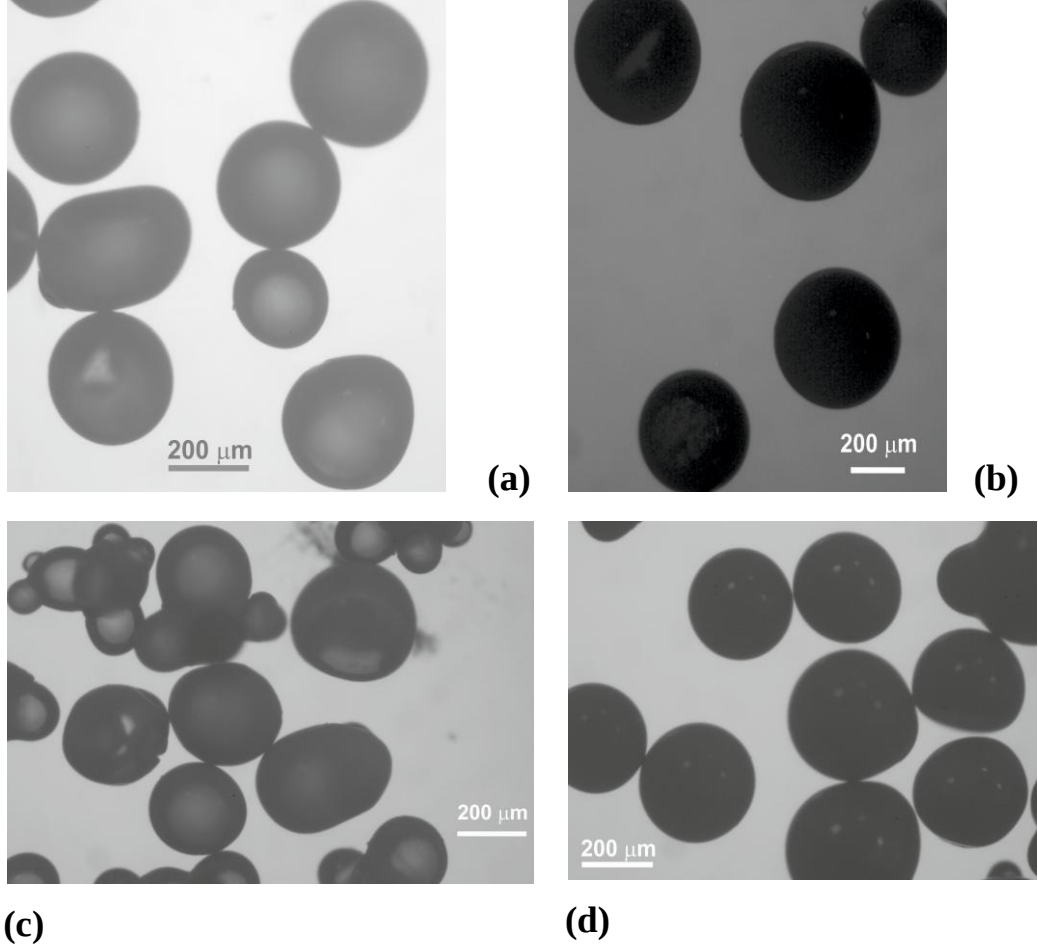
Metalle kompleks oluşturan mikrokürelerin FT-IR spektrumları taşıyıcı polimerinkilerle karşılaştırmalı olarak Şekil 4.2, şekil 4.8 ve şekil 4.9 ‘da verilmektedir. Bu şekillerden yapılarda metal bulunduğuna ilişkin açık bir upucu bulunmamaktadır ki, bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü kompleksleşme organik yapıda bir değişikliğe yol açmadan meydana gelmektedir.



Şekil 4.8 : GMA mikrokürelerinin fonksiyonlandırılmadan önce (a) , TETA ile fonksiyonlandırıldıktan sonra (b) ve bakırla elektrolizsiz kaplama sonrasındaki (c) FT-IR spektrumları.

Dış kompleks denen bu tür yapılarda kompleks oluşumu proton atılmaksızın meydana gelmektedir. Burada beklenen tek değişiklik donor ligand olan amino gruplarının N-H eğilme vibrasyon bandlarının hafifçe düşük frekansa kaymasıdır. Ancak bu kayma pek küçük olduğundan spektrumlardan açıkça görülememektedir.

Bunun yanı sıra, metal iyonu yüklenmiş mikrokürelerin şekil 4.10’da da verilen optik görüntüleri renkli olmadığı için açıkça görülememekle birlikte yüzeylerde koyu renk metal tabakanın varlığını göstermektedir. Burada yapılan çalışmalarda gözlenen enteresan bir sonuç indirgenmiş metallerin mikrokürecik yüzeylerinde derişik nitrat asidiyle yükseltgenemeyişidir.



Şekil 4.9 : TETA fonksiyonlu mikrokürelerin (a), bakır (b), nikel (c) ve gümüş (d) ile kompleks oluşturduktan sonra mikroskopta çekilen fotoğrafları.

Ne sıcakta ne soğukta ne de 1 saat ısıtmakla renk değişiminin gözlenmeyişi metallerin bu şartlarda tekrar yükseltgenemediğini göstermiştir. Ancak bu yükseltgenme ortamına ilave edilen çok az miktarda (0,5-1 mL) hidrojen peroksit ile kısa sürede gerçekleştirebilmiştir.

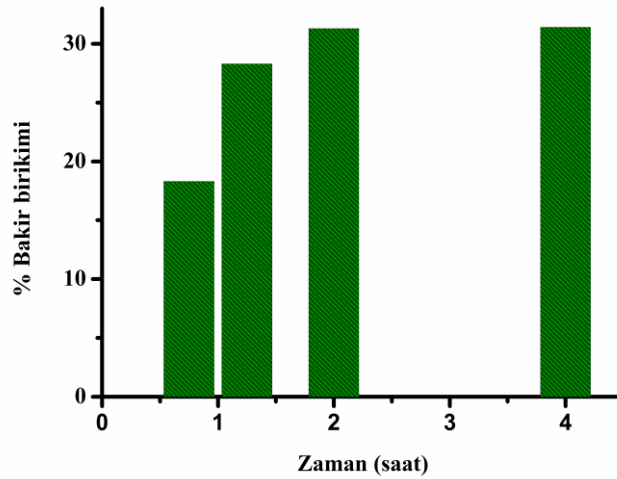
4.2.1 Elektrolizsiz metal kaplama

Çalışmanın son aşamasında, yüzeylerinde tohumlayıcı elementel metal oluşturulan mikroküreler elektrolizsiz metal banyolarına daldırılarak elektrolizsiz kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bunun için literatürde Cu, Ni ve Ag için verilen elektrolizsiz kaplama reçeteleri kullanılarak elde edilen çözeltiler kullanılmıştır. Bu çözeltilerle 4-6 saat çalkalayıcıda muamele edilen mikroküreler süzülüp, kurutulmuş ve ağırlık artışları kaydedilmiştir. Bu muamele esnasında çıplak gözle görülen en önemli fark

kürecik yüzeylerinin gittikçe karakteristik metalik renge dönmesidir. Diğer çok önemli bir şey metal birikmesinin hemen yalnızca mikrokürecik yüzeylerinde meydana gelmesidir. Bu sonuç, pratik uygulamalar için çok önemli olup metal kaybının önlenmesini sağlar.

Çizelge-2'nin altıncı sütunundan görüleceği üzere elektrolizsiz banyoda gram mikroküre başına yüzeyde biriken bakır miktarı 4,9 mmol, bir başka deyişle kilogram reçine başına 311,15 g olmaktadır. Bir önceki aşamada ilave olunan bakır miktarı da dikkate alınırsa ele geçen ürünün ağırlıkça %33.8'i bakırdan meydana gelmektedir.

Nikelin elektrolizsiz banyoda yükelenen miktarı gram başına 3,9 mmol olup, bu sayı bakırdan bir miktar daha azdır. Aradaki farkın nedeni Cu(II) iyonunun TETA ile kompleks yapmaya daha yatkın oluşudur. Elde edilen nikel kaplı ürünün ağırlıkça % 26'nı nikel teşkil etmektedir.



Şekil 4.10 : Yüzeyinde elementel bakır tohumları içeren mikroküre üzerine elektrolizsiz banyodan bakır birikiminin zaman bağı olarak değişimi.

Bu aşamada , elektrolizsiz banyodan metal çökmesinin hızı hakkında bir fikir edinmek için elektrolizsiz bakır kaplama işlemi aynı şartlarda 1-4 farklı sürelerde (45dk-4 saat) gerçekleştirildi. Bakır birikmesi ağırlık artışıyla izlendi. Şekil 4.11 zamana göre bakır birikmesindeki artışı göstermektedir. Bu şekilden anlaşıldığına göre elektrolizsiz çözeltiden bakır birikmesi iki saat içerisinde dengeye varmakta ondan sonra ağırlıkta bir artış meydana gelmemektedir. Çizelge 4.1'in son sütununda da görüldüğü gibi elektrolizsiz kaplama sonucu elde edilen mikroküreciklerin

ağırlıkça % 26-41 kadarı elementel metalden oluşmaktadır ki bu literatürde verilenlere göre oldukça yüksek bir rakamdır.

Burada meydana gelen %33.8 bakır içeriği kaplama kalınlığının yaklaşık olarak 3 µm kadar olduğunu gösterir. Bu sonuç genel olarak elektrolizsiz metal kaplamalarında ulaşılan kalınlık mertebesinde.

Aslında teorik olarak elektrolizsiz çözeltiden metal birikiminin ortamda metal iyonu kalmayınca kadar devam etmesi beklenir. Çünkü eğer yüzeyde biriken metal tohumlama etkisi yapıyorsa metal birikmesinin durmaması gerekir. Bu nokta elektrolizsiz kaplama tekniğinin henüz çözümlenmemiş olan bir konusudur.

4.3 Yorumlar

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir:

- Yüzeyinde metal kompleksleri oluşturulan mikrokürelerdeki metal iyonları indirgenerek elementel hale dönüştürülmekte ve bu metaller elektrolizsiz çözeltiden metal kaplanmasına tohumlayıcı etki yapabilmektedirler.
- Bilinen elektrolizsiz metal kaplama tekniğinin en önemli aşamalarından biri olan ve “yüzet aktifleştirme“ adı verilen pahalı paladyum tuzları kullanılarak yapılan tohumlayıcı merkez oluşturma işlemi yerine burada kaplanacak metalin bizzat kendisiyle gerçekleştirilmektedir.
- Literatürde bu yaklaşımla elektrolizsiz metal kaplama işlemi ilk kez grubumuzca yayınlanan daha önceki çalışmalarda rapor edilmiştir.
- Öncekilerden farklı olarak yüzeyde kompleks oluşturan metalin indirgenmesiyle tohumlama merkezi oluşturma ilk kez bu çalışmada ortaya konulmuştur.
- Burada elde edilen sonuçlar metal kaplama işleminin başarılı olduğunu ve 2-3 µm kalınlığında kaplamalar elde edilebileceğini göstermektedir.
- Elde edilen metal yüzeyli küreciklerin organik reaksiyonlarda kataliz ve reaktif olarak kullanılması mümkündür.
- Bu metallerin reaktif olarak kullanılmasında alışılmışın dışında sonuçlar alınabileceğini bekliyoruz. Çünkü örneğin nikelin bir reaksiyonda reaktif

olarak kullanılarak nikel iyonuna dönüşmesi halinde çözücü ortamına geçmek yerine şartlar uygunsa yeniden yüzeydeki ligandlarla kompleks oluşturarak mikroküre yüzeyinde kalmayı tercih etmesi söz konusudur. Bu elde edilen ürünün saflaştırılmasında önemli bir kolaylık sağladığı gibi nikelin indirgenerek tekrar kullanılmasını mümkün kılacaktır.

- Ancak burada kaplama kalınlığının 3 μm civarında kalmış olması pratik uygulamalar için bu kalınlığın artırılması amacıyla ilave bir elektrolizli kaplama işlemi gerektiriyor gözükmemektedir. Literatürdeki çalışmalarda da karşılaşılan banyodan metal birikiminin bir süre sonra durması üzerinde düşünülmesi ve çalışılması gereken ilginç bir konudur. Yüzeyin bakır birikme prosesi esnasında aktifliğini zaman içinde kaybetmesinden ileri geldiği zannedilen bu durum ayrı bir araştırmayı gerektirmektedir.
- Bu konu önümüzdeki araştırma konularından birisi olarak ele alınacaktır. Bu başarıldığı takdirde elektronik baskı devrelerinin tek bir elektrolizsiz kaplama işlemi ile hazırlanması mümkün olabilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Charbonnier, M., Romand M. (2003). Polymer pretreatments for enhanced adhesion of metals deposited by the electroless process, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 23, 277-285
- [2] Girginer, B., Karagoz, B., Urgan, M., Bıcak, N. (2008). A method for polyaniline coatings on solid polystyrene surfaces and electroless copper deposition, *Surface & Coatings Technology* 202, 4176-4182
- [3] Zhang, J.Y., Boyd. I.W. (1997). Photo-induced decomposition of platinum metalorganic films for electroless copper plating, *Journal of Material Science Letters*, 16, 996-998
- [4] Grundmeier, G., Schmidt, W., Stratmann, M. (2000). Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation. *Electrochimica Acta* 45, 2515-2533
- [5] Xie, Z., Yu, G., Li, T., Wu, Z., Hu, B. (2012). Dynamic behavior of electroless nickel plating reaction on magnesium alloys, *J.Coat. Technol.Res.*, 9(1) 107-104
- [6] Katz, D.A. (1997). The silver mirror reaction (Tollen's test)
- [7] Wu, Z., Wu D., Yang W., Jin R. (2005). Preparation of highly reflective and conductive metallized polyimide films through surface modification: processing, morphology and properties, *Journal of Materials Chemistry* 16,310-316
- [8] Jun, J.B., Seo, M.S., Cho, S.H., Park, J.G., Ryu, J.H., Suh, K.D. (2005). Synthesis of monodisperse nickel-coated polymer particles by electroless plating method utilizing functional polymeric ligands, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 3801-3808
- [9] Bıcak, N., Sungur, Ş., Tan, N., Bensebaa, F., Deslandes, Y. (2001). Metalization of polymer beads via polymer-supported hydrazines as reducing agents, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. Vol. 40, 748-754
- [10] Au, Y., Lin, Y., Gordon, R.G. (2011). Filling narrow trenches by iodine-catalyzed CVD of copper and manganese on manganese nitride barrier/adhesion layers, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (5) D248-D253
- [11] Gladfelter, W.L. (1993). Selective metallization by chemical vapor deposition, Vol.5, No. 10 1372-1388
- [12] Wei, K., Kim, H.R., Kim B.S., Kim, I.S. (2011) Electrospun Metallic Nanofibers Fabricated by Electrospinning and Metallization, 117-134
- [13] Xomeritakis, G., Lin, Y.S. (1997) Fabrication of thin metallic membranes by MOCVD and sputtering, *Journal of Membrane Science*, 133, 217-230

- [14] Zabetakis, D., Dressick, W.J. (2008). Selective Electroless Metallization of Patterned Polymeric Films for Lithography Applications, *American Chemical Society*, Vol.1, No.1, 4-25
- [15] Warshawsky, A., Upson, D.A. (1989). Zerovalent metal polymer composites.I. metallized beads, *Journal of Polymer Science*, Vol.27, 2963-2994
- [16] Martyak, N.M., Lou, J. (2001). Limitations of nickel hypophosphite electroless nickel processes, *Institution of Chemical Engineers, Trans IChemE*, Vol 79, Part B
- [17] Agarwala, R.C., Agarwala V. (2003). Electroless Alloy/Composite Coatings: A Review, *Sadhana*, 28, 475-493.
- [18] Warshawsky, A., Upson, D.A. (1989) Zerovalent metal polymer composites II. Metal-polymer microdispersions, *Journal of Polymer Science*, Vol.27, 2995-3014
- [19] Warshawsky, A., Upson, D.A. (1989) Zerovalent metal polymer composites III. Metallization of metal oxide surfaces with the aid of metallized functional polymer microdispersions, *Journal of Polymer Science*, Vol.27, 3015-3041
- [20] Hanna, F., Hamid, Z.A., Aal, A.A. (2003) Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating, *Materials letters*, 58, 104-109
- [21] Schaefer, S., Rast, L., Stanishevsky, A. (2006). Electroless silver plating on spin-coated silver nanoparticle seed layer, *Materials Letters*, vol. 60 No. 5, 706-709
- [22] Guanghui, H., Huihuang, W., Fangzu, Y. (2004) Direct electroless nickel plating on silicon surface, *Chinese Science Bulletin*, Vol.49, No.22, 2363-2367
- [23] Kaya, B. Nano kompozit kaplama, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi
- [24] Dışpınar, T. (2005) Reactive polymer platforms, Yüksek lisans tezi, Boğaziçi Üniversitesi
- [25] Bıçak, N., Karagoz, B. (2008) Copper patterned polystyrene panels by reducing of surface bound Cu (II)-sulfonyl hydrazide complex, *Surface & Coatings Technology*, 202, 1581-1587
- [26] Kim, J.G., Blech, V., Takama, N., Kim, B.J. (2004) Nano-scale surface patterning by micro contact printing using a novel type of PDMS stamp, 308-311
- [27] Kobayashi, Y., Salgueirino-Maceira, V., Liz-Marzan, L. (2001) Deposition of silver nanoparticles on silica spheres by pretreatment steps in electroless plating, *Chemical Materials*, Vol. 13, 1360-1363

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Kübra Yüksel

Doğum Yeri ve Tarihi: 25.02.1986

Adres: Acarlar Sitesi Atlantis Konutları E23/5 Sarıyer-İSTANBUL

E-Posta: kubrayuksel5@gmail.com

Lisans: Trakya Üniversitesi