



**Politecnico
di Torino**

STELLANTIS

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali Funzionali

Tesi di Laurea Magistrale

Moulded Interconnected Devices

**Analisi e caratterizzazione di elettronica integrata
per dispositivi plastici automotive**

Relatrice

Monica Ferraris

Tutor aziendale

Nello Li Pira

Candidata

Elisa Nicotra

Dicembre 2021

A tutti coloro che mi sono stati accanto
in questo lungo percorso, fatto di alti e bassi, fatto di studio e di risate.

Un grazie ed una dedica speciale
va soprattutto alla mia famiglia, che ha saputo supportarmi
e sopportarmi nel modo migliore standomi sempre accanto.

INDICE

INTRODUZIONE	1
I. Scopo della tesi	1
II. Struttura della tesi	2
CAPITOLO 1	3
1. Introduzione ai Moulded Interconnected Devices	3
1.1 Moulded Interconnected Devices nel mercato	3
CAPITOLO 2	6
2. Tecnologie industriali di processo	6
2.1 Laser Direct Structuring – LDS	6
2.1.1 Materiali per il substrato	9
2.1.2 Additivi chimici	12
2.1.3 Trattamento laser o Laser structuring	15
2.1.4 Metallizzazione o Metal plating	20
2.1.4.a Electroplating	21
2.1.4.b Electroless plating	25
2.1.4.c Plating nel processo MID	28
2.2 Selective Surface Activation Induced by Laser – SSAIL	29
CAPITOLO 3	39
3. Campioni analizzati	39
CAPITOLO 4	45
4. Metodologie di analisi	45
4.1 SEM e microscopio ottico metallografico rovesciato	45
4.2 Hot Storage test	47
4.3 Thermal Shock test	49
4.4 Thermal Humidity test	51

CAPITOLO 5	52
5.1 Risultati e discussione	52
5.1.1 Risultati delle analisi condotta al SEM e al microscopio ottico.....	52
5.1.2 Risultati dell'analisi condotta tramite il test di hot storage.....	68
5.1.3 Risultati dell'analisi condotta tramite il test di thermal shock.....	71
5.1.4 Risultati dell'analisi condotta tramite il test di thermal humidity.....	73
5.2 Conclusioni	76
5.3 Prospettive future	82
BIBLIOGRAFIA	83

INTRODUZIONE

I. Scopo della tesi

L'attività della tesi si inserisce e sviluppa nel contesto aziendale del Centro Ricerche Fiat. Lo scopo è stato quello di seguire le dinamiche di produzione e gli sviluppi nell'analisi e caratterizzazione di dispositivi plastici innovativi contenenti elettronica integrata, chiamati Moulded Interconnected Devices¹, da utilizzare in campo automotive. Tali dispositivi presentano molti benefici industriali tra cui la facilità di miniaturizzazione di componenti elettronici, l'integrazione di più funzionalità in un unico componente (anche di ridotte dimensioni), una possibile riduzione nel consumo di materie prime sfruttate alla realizzazione dei medesimi componenti ed una riduzione delle fasi di processo.

La ricerca nello sviluppo di questi dispositivi si sta attualmente indirizzando verso un nuovo processo produttivo, chiamato Selective Surface Activation Induced by Laser o SSAIL, il quale consente l'utilizzo di materia prima più semplice e priva di additivi molto costosi. Tali additivi sono tuttavia indispensabili, qualora si impiega il metodo di produzione convenzionale, Laser Direct Structuring o LDS, comportando inevitabilmente un aumento nel costo della resina bulk.

Il sistema costituente il substrato dunque, con la tecnica SSAIL, non necessita di additivi: si porta l'attenzione a tutti quei classici materiali specifici per l'interno abitacolo delle auto quali PC/ABS, ABS e PA (poliammidi).

L'obiettivo della ricerca, e quindi anche in parte della mia tesi, è quello di valutare se il nuovo processo produttivo SSAIL possa condurre alla generazione di dispositivi elettronici in grado di sostituire quelli prodotti con il processo convenzionale LDS. Inoltre si confrontano diverse tipologie di materiale plastico puro per poter capire quale tra esse possa essere la scelta migliore nella produzione di MID attraverso il processo innovativo SSAIL.

¹Durante tutto lo sviluppo del discorso, i dispositivi Moulded Interconnected Devices verranno citati più semplicemente con la sigla MID.

II. Struttura della tesi

La tesi è organizzata in cinque capitoli principali. Nel capitolo denominato “Introduzione ai Moulded Interconnected Device” si introduce il mercato all’interno del quale si inseriscono i dispositivi appena citati. Inoltre, nel capitolo successivo, vengono illustrate e dettagliate le principali tecnologie di produzione industriali degli stessi, ponendo in evidenza come il processo SSAIL possa risultare una valida alternativa al processo produttivo tradizionale LDS.

Nel capitolo riguardante i campioni si descrivono quelli presi in esame, che differiscono tra loro per il processo di produzione e per il materiale costituente il substrato. Nel capitolo susseguente si descrivono i test di analisi effettuati: per quanto riguarda i test di imaging e valutazione chimica si è adottata la microscopia elettronica ed ottica, per quanto riguarda invece i test di valutazione prettamente automotive, si è valutata in particolar modo la resistenza termica del materiale costituente il dispositivo in differenti situazioni: a temperatura alta e costante, con variazioni repentine di temperatura ed in presenza di umidità.

Segue un capitolo riguardante i risultati raccolti per ogni tipologia di analisi effettuata ed un capitolo riguardante le conclusioni raggiunte e le eventuali future sfide del processo SSAIL per la generazione di moulded interconnected devices.

CAPITOLO 1

1. Introduzione ai Moulded Interconnected Devices

1.1 Moulded Interconnected Devices nel mercato

I produttori di componenti funzionali complessi nei settori quali l'elettronica, la mecatronica, le telecomunicazioni, ma sempre più anche nel settore medico ed automotive, nel corso del tempo hanno dovuto affrontare incessanti sfide come la continua miniaturizzazione e la crescente complessità dei componenti, dovuta nella maggior parte dei casi, alla continua integrazione delle funzioni. Diventa quindi di fondamentale importanza considerare, oltre alla ricerca e garanzia di prestazioni di alto livello, affidabili e regolarmente migliorate, anche l'insistente pressione competitiva sui prodotti per il miglioramento costante delle performance, mantenendo però costi di produzione economicamente sostenibili.

Nel caso di nostro interesse, ciò è applicabile al settore automobilistico dove le moderne auto di fascia media contengono una quantità sempre maggiore di componenti elettronici, che si rispecchiano inevitabilmente in una maggiore richiesta annuale di utilizzo di materiali quali i semiconduttori ed un numero maggiore di step di assemblaggio. Come infatti riporta la Circular Mobility, la scarsità di semiconduttori è un problema sempre più urgente da risolvere: si assiste ad un ridimensionamento dell'offerta dovuto soprattutto alla scelta di sfruttare maggiormente le risorse disponibili per la produzione di apparecchiature elettroniche in settori diversi rispetto quello automotive. Se da un lato quindi si ha una netta riduzione di reperibilità di chip e semiconduttori per questo settore, dall'altro nella produzione di auto, l'elettronica rappresenta oggi il 40% del valore di un veicolo. Considerando inoltre che negli ultimi anni, l'aumento del costo dei semiconduttori è salito di circa il 17%, si è rivelato necessario sviluppare una tecnologia in grado di garantire, oltre all'integrazione delle funzionalità in un unico componente senza l'utilizzo di ingenti quantità di semiconduttori, anche la riduzione delle dimensioni (e quindi lo spazio occupato), e la semplificazione del processo produttivo del medesimo (limitando il numero di elementi individuali richiesti ed il numero di step di produzione e assemblaggio necessari), garantendone quindi la competitività sul mercato. ^[1]

Una possibile soluzione è stata riscontrata in quelli che vengono chiamati *dispositivi di interconnessione stampati* o *MID - Moulded Interconnected Devices*, ovvero componenti con

funzionalità senza precedenti e di ottima qualità in grado di permettere l'integrazione di circuiti elettronici e funzionalità meccaniche all'interno di un unico elemento in materiale plastico, bidimensionale e/o tridimensionale. Attraverso l'utilizzo di questi sistemi è possibile eliminare quasi totalmente i comuni fili conduttori utilizzando tracce conduttive e generare circuiti elettronici anche molto complessi. [2][3]

Per esemplificare quanto precedentemente descritto si mostrano i possibili cambiamenti nel design di un volante multifunzione tradizionale (mostrato in figura 1) quando in quest'ultimo vengono integrati dispositivi quali gli MID. L'idea che sta alla base di questo cambiamento è quella di ridurre il più possibile i componenti elettronici e meccanici separati, cercando di integrare tutte le funzionalità in un unico sotto-assemblaggio plastico ed elettronico, riducendo il volume di spazio utilizzato e, come si nota, il quantitativo di cavi semiconduttori impiegati per il cablaggio delle varie parti, semplificandone notevolmente l'insieme come mostrato in figura 2. [2]

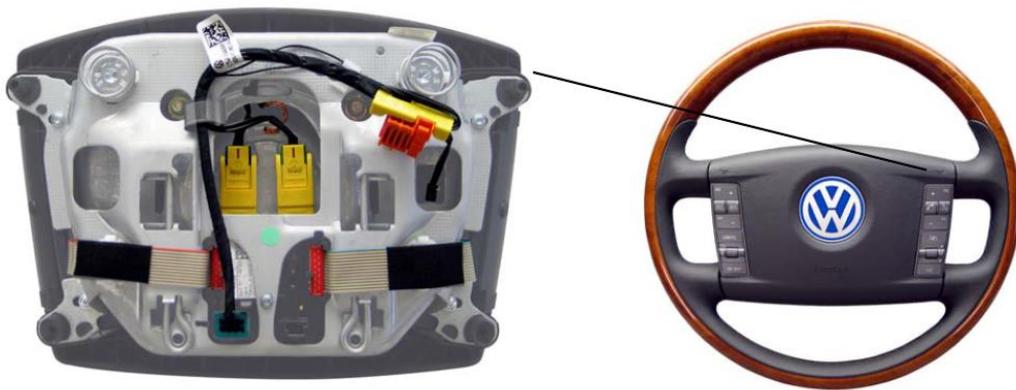


Figura 1: rappresentazione di un volante multifunzione tradizionale. Figura tratta da [2].

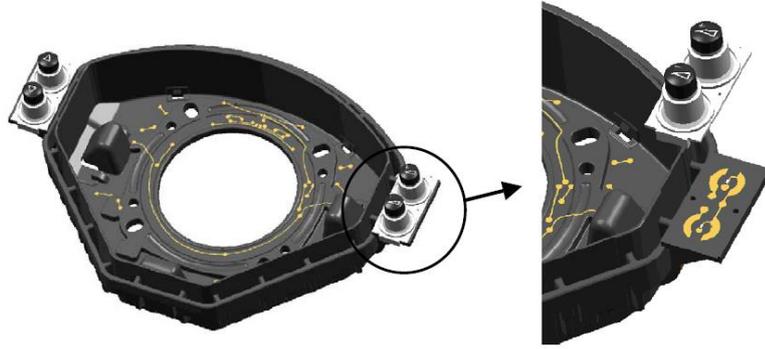


Figura 2: rappresentazione del concetto di un volante multifunzione contenente MID. Figura tratta da [2].

CAPITOLO 2

2. Tecnologie industriali di Processo

2.1 Laser Direct Structuring - LDS

La tecnologia attualmente usata per la produzione di componenti elettronici integrati del tipo MID è il processo LDS, Laser Direct Structuring, sviluppato e brevettato dall'azienda tedesca LPKF. Questa tecnologia, attualmente la più commercializzata e maggiormente diffusa, consente la produzione di componenti MID plastici complessi contenenti circuiti ad *elevatissime risoluzioni e tracce ultrafini* (nell'ordine del μm). Inoltre la grande *flessibilità di esecuzione* di questo processo permette di modificare facilmente il layout delle tracce conduttive, basandosi su un trasferimento digitale della matematica. Non sono necessari telai o ulteriori utensili o macchinari per la mascheratura del componente. La modifica avviene semplicemente variando i dati del laser che imprimerà e scriverà secondo il nuovo layout. Come ultimo vantaggio, ma non per importanza, la tecnica LDS può condurre ad una produzione di prototipi elettricamente funzionali in maniera molto veloce, consentendo il passaggio dalla prototipazione alla produzione in serie altrettanto velocemente, rendendo possibile una *riduzione dei tempi di sviluppo* dei prodotti.^{[2],[4]}

Un ulteriore vantaggio è la strutturazione in 3D direttamente sulle forme e geometrie del componente, non possibile ad oggi con l'elettronica convenzionale: l'utilizzo di un laser ha permesso la definizione delle tracce circuitali anche su componenti con *forme tridimensionali piuttosto complesse*. Il laser ha infatti la possibilità di muoversi liberamente lungo le tre direzioni per seguire il layout desiderato, consentendo un'ampia varietà di scelta nella forma e geometria della superficie dei componenti.

Il Laser Direct Structuring è definibile come una tecnica di *selective metal plating*, adottata in questo caso per i materiali polimerici, che manifesta brillanti prospettive specialmente nei campi in cui l'elettronica è in notevole crescita. Un esempio è sicuramente l'industria automobilistica dove gli MID sembrano poter assumere un ruolo rilevante e di spiccata importanza.

Il principio su cui si basa il metodo LDS per la produzione di MID consiste in diversi step di processo come schematizzati in figura 3:

1. formatura → nella maggior parte dei casi la produzione prevede l'utilizzo dello stampaggio ad iniezione (injection molding) per la formazione di un singolo componente;
2. strutturazione laser (laser structuring);
3. metallizzazione;
4. finitura superficiale.^[4]

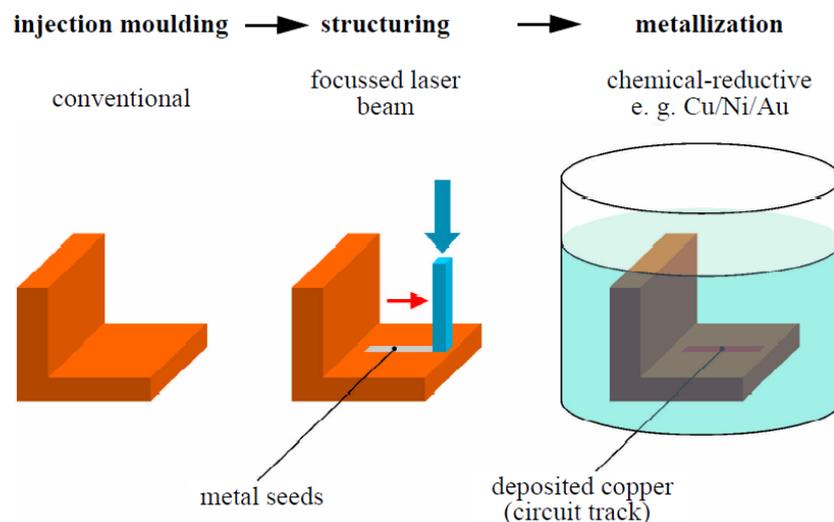


Figura 3: rappresentazione schematica degli step che costituiscono un processo LDS. Figura tratta da [5].

Dopo che la massa plastica fusa di opportuna composizione viene formata tramite injection molding a generare il pezzo desiderato e con le dimensioni finali, si procede con la strutturazione laser per l'ottenimento di una superficie attivata ad hoc (come mostrato in figura 4). L'utilizzo di un laser comporta, oltre all'incisione delle tracce desiderate sul materiale plastico, anche l'attivazione della superficie sottoposta ad irraggiamento. L'attivazione della superficie ha luogo poiché il materiale plastico è additivato attraverso i "laser-activable metal-polymer additive", additivi che, al passaggio del laser, conducono alla generazione di complessi attivati che fungeranno da nuclei attivi per il successivo processo di

metallizzazione delle sole parti irraggiate dal laser. Quest'ultimo è decisamente un dettaglio da non trascurare in quanto non tutta la superficie del pezzo deve essere irraggiata, ma solo le zone che dovranno essere rese conduttive attraverso la metallizzazione selettiva e generare quindi le tracce costituenti il circuito elettrico desiderato. Il fascio laser infatti viene indirizzato sulla superficie secondo un layout specifico precedentemente progettato in modo tale che solo alcune zone specifiche superficiali del substrato vengano attivate.^[2]

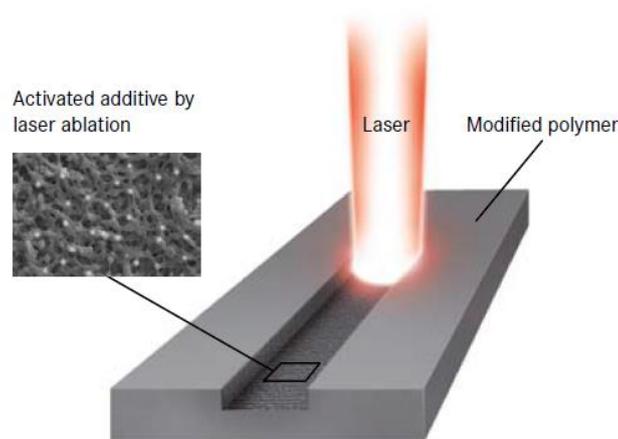


Figura 4: rappresentazione dell'attivazione laser e della morfologia superficiale delle zone trattate. Figura tratta da [6].

L'utilizzo di una "scrittura" laser per l'attivazione dei polimeri è risultata essere molto efficace per attivare superfici molto complesse come quelle tridimensionali, poiché il fascio laser risulta essere facilmente modificabile: è possibile variare in corsa i dati della strutturazione laser in caso di necessità. Ciò garantisce una grande flessibilità di esecuzione del processo LDS.

Inoltre, siccome lo step di metallizzazione lavora molto *selettivamente*, si può dire che la tecnologia risulta essere conveniente dal punto di vista del risparmio di materiale.^[7]

Attualmente attraverso la tecnologia LDS è possibile produrre pattern conduttivi con una larghezza di 100 μm ed una distanza tra i vari pattern di 100 μm . In alcuni casi (con un focus ottimizzato) è anche possibile generare strutture molto più fini, con una larghezza della "linea" di addirittura 40 μm . Inoltre il processo permette di "scrivere" ad una velocità di 4 m/s.^[8]

2.1.1 Materiali per il substrato

Normalmente i materiali utilizzati come substrato MID sono polimeri termoplastici, amorfi o parzialmente cristallini, opportunamente additivati. E' bene chiarire che non può essere scelta qualsiasi tipologia di materiale plastico, ma anzi, la gamma che può essere utilizzata è limitata.

Infatti, se da un lato i materiali plastici garantiscono al componente finale un peso decisamente leggero, dall'altro per poter essere utilizzati come substrati MID, devono possedere e assicurare specifiche caratteristiche e proprietà (riassunte nella tabella 1):

- **resistenza alla temperatura** → di fondamentale importanza è soprattutto la resistenza del materiale alla temperatura di applicazione e di assemblaggio, requisito attualmente fondamentale per l'utilizzo sempre più frequente di saldature senza piombo. La stabilità termica solitamente si ritrova tra quella dei polimeri standard e quella dei polimeri resistenti ad elevate temperature;
- **proprietà reologiche** → conoscere il comportamento reologico del materiale è indispensabile per poter scandire il metodo di produzione più opportuno. La reologia del fuso determina infatti gli sforzi che il materiale deve sopportare durante l'operazione di formatura ed influenza l'eventuale comportamento meccanico del materiale, il tenore degli sforzi residui ed un'eventuale variazione di forma del pezzo. E' bene tenere sotto controllo tutti quei processi di degradazione e di ritiro a cui il componente plastico può andare incontro, compromettendone l'utilizzo;
- **proprietà meccaniche** → il materiale plastico deve infatti garantire determinate caratteristiche di resistenza a trazione e a flessione;
- **proprietà di adesione** → l'adesione tra il substrato plastico e le tracce metalliche conduttive deve essere adeguata per poter garantire una corretta metallizzazione che duri il più a lungo possibile ed adeguate performance del componente;
- **fattori economici** → soprattutto in termini di costo di approvvigionamento e lavorazione. E' bene inoltre volgere lo sguardo alla possibile selezione di materiali che possano essere riciclati.

La predisposizione di un materiale plastico ad essere metallizzato (ed il comportamento che esso esibisce durante il trattamento di metallizzazione) e le caratteristiche di adesione possono essere legate alla tipologia di materiale che viene utilizzato, ma sono principalmente garantite

da un corretto trattamento superficiale durante la strutturazione laser.

Riassumendo, è di particolare importanza trovare un punto di incontro, e quindi un bilanciamento, tra tutti i fattori economici e le varie proprietà del materiale come quelle meccaniche, elettriche e termiche.

Tabella 1: tabella che riassume le caratteristiche più rilevanti richieste durante la scelta di un materiale polimerico utilizzato per gli MID. Figura tratta da [4].

Thermal properties	- Heat distortion resistance - Thermal expansion - Melting and crystallization
Mechanical properties	- Strength and yield strength - Fracture elongation - Stiffness (E modulus)
Electrical properties	- Dielectricity - Electrical puncture resistance
Workability properties	- Flowability - Shrinkage - Distortion
Compatibility	- Plastic/plastic - Plastic/metal
Environmental compatibility	- Recycling - Scarcity

I materiali termoplastici vengono suddivisi principalmente in 3 categorie come mostrato in figura 5: polimeri standard, polimeri di grado ingegneristico e polimeri ad elevate performance. [4]

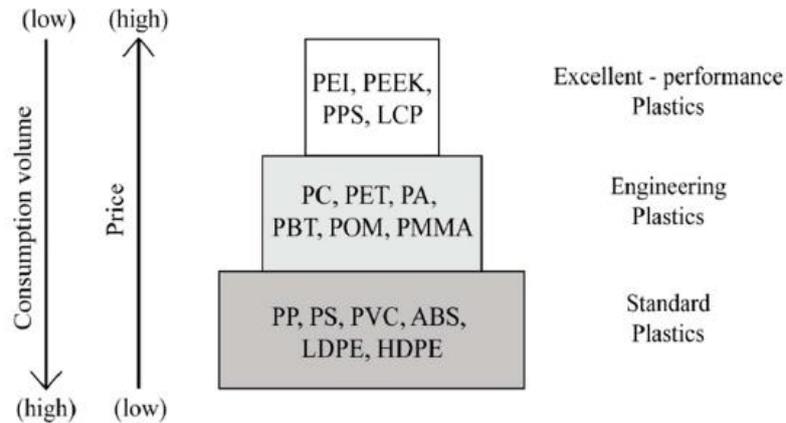


Figura 5: immagine schematica che riassume le tre macro-categorie in cui vengono suddivisi i polimeri termoplastici. Figura tratta da [4].

Normalmente, i polimeri ad elevate performance sono caratterizzati dall'aver spiccate prestazioni ad altissime temperature (non necessitano di additivi performanti), ma anche da prezzi più elevati e costi di processo maggiori, presentando pertanto alcune limitazioni sul loro utilizzo a livello industriale.

Al contrario, i polimeri termoplastici di grado ingegneristico sono disponibili a prezzi inferiori e non comportano elevate difficoltà di produzione attraverso le attuali attrezzature e tecnologie.

Possono inoltre essere utilizzati polimeri standard tenendo però in considerazione delle differenti proprietà rispetto ai polimeri più costosi.

In particolare, i materiali plastici utilizzati per la realizzazione di componenti MID impiegati nel settore automotive sono principalmente il polycarbonato (PC), l'ABS, un blend tra i due precedenti (PC/ABS), il polimetilmetacrilato (PMMA) o le poliammidi (PA). Le poliammidi, soprattutto la PA6 e la PA6,6, sono caratterizzate da una buona attività durante lo step di metallizzazione.

Attualmente i materiali plastici MID possono essere additivati attraverso additivi rinforzanti come le fibre di vetro in elevate percentuali (fino al 40%) per implementarne le proprietà meccaniche, ma anche per modificarne le caratteristiche termiche ed elettriche.

2.1.2 Additivi chimici

Come precedentemente introdotto, nel processo convenzionale LDS per la creazione di MID è opportuno caricare il materiale termoplastico utilizzando additivi, la cui attivazione consente la corretta metallizzazione del substrato plastico. Normalmente gli additivi più utilizzati appartengono alla categoria degli ossidi metallici oppure ossidi metallici misti, soprattutto a base palladio (Pd). Il palladio è il metallo più utilizzato in quanto caratterizzato da buone proprietà per la catalisi della reazione di ossidazione della maggior parte degli agenti riducenti contenuti nei bagni utilizzati per la metallizzazione.

Raramente invece vengono utilizzati ossidi metallici a base metalli di transizione come il rame (Cu), l'oro (Au), l'argento (Ag) o l'alluminio (Al) sotto forma di microparticelle: questi ultimi possiedono costi notevolmente inferiori rispetto al palladio, ma efficienze altrettanto inferiori. Tra questi ultimi, i più comuni sono quelli a base rame come Cu_2O , CuO , CuCl_2 .^[4]

Recentemente, per la modifica del polimero termoplastico, il mercato si è orientato verso complessi organo-metallici dissolti all'interno della matrice o finemente dispersi. In quest'ultimo caso, durante la strutturazione con fascio laser dell'area da trattare, il composto organo-metallico ha il compito di "splittarsi" nell'atomo del metallo e in frazioni organiche in modo molto specifico (in figura 6 è rappresentata una schematizzazione del processo). Questa operazione risulta essere fondamentale per catalizzare la precipitazione selettiva del metallo nelle sole zone modificate dal laser durante il processo di metallizzazione (che di norma viene condotto con il procedimento "wet", ovvero attraverso l'utilizzo di bagni chimici).

I complessi organo-metallici sono solitamente dei composti di coordinazione come i chelati, che contengono un metallo tipo Pd^{2+} o Cu^{2+} . I più frequenti complessi organo-metallici utilizzati sono: Pd-aceilacetato, $(\text{Pd}-(\text{acac})_2)$ oppure Pd-DMSO.^{[2],[9]}

In linea di massima, i catalizzatori utilizzati per l'ottenimento di un buon film metallico per la generazione di tracce conduttive sono solitamente metalli appartenenti ai gruppi 8 e 11 della tavola periodica.

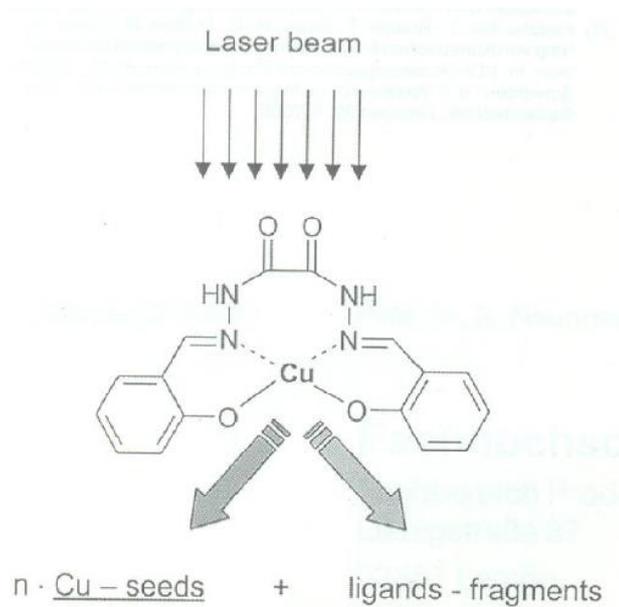


Figura 6: rappresentazione della struttura base di un additivo organo-metallico e del suo cracking a seguito di irraggiamento laser. Figura tratta da [10].

Per poter inserire ed utilizzare correttamente un determinato additivo all'interno di una matrice, è indispensabile che si garantiscano alcuni requisiti fondamentali. L'additivo deve essere infatti:

- omogeneamente distribuito;
- finemente ed omogeneamente disperso;
- sufficientemente concentrato nella matrice polimerica → questo permette di formare un sottile layer metallico nella zona processata dal laser, il quale verrà successivamente rinforzato in modo selettivo durante lo step di metallizzazione. Le concentrazioni di additivo inserite possono aggirarsi tra il 60% e il 90% in volume;
- compatibile chimicamente con la matrice;
- inerte nei confronti delle proprietà elettriche e meccaniche del substrato in cui è immerso;
- stabile termicamente → deve essere compatibile con le temperature di processo dei termoplastici, in modo tale che non nuclei già durante la lavorazione allo stato fuso della plastica;
- la sua attività catalitica deve essere nulla quando non ancora processati al laser (quindi nel suo stato disattivato);
- non tossico;

- possibilmente poco costoso (se l'additivo è molto caro è possibile che il costo tra il solo polimero ed il polimero caricato cresca addirittura di 4-6 volte). ^{[4],[5]}

2.1.3 Trattamento laser o Laser structuring

L'irradiazione laser nella tecnologia Laser Direct Structuring è uno step fondamentale poiché, permettendo l'attivazione *diretta* ed una modificazione fisica e *selettiva* della superficie, conduce all'attivazione degli additivi introdotti in matrice, garantendo una metallizzazione selettiva del substrato.

In aggiunta, il passaggio del laser consente la generazione di una morfologia superficiale ben definita (come mostrato in figura 4), responsabile della corretta ed elevata adesione tra il materiale plastico ed il layer metallico in accrescimento attraverso la metallizzazione selettiva. Per ottenere inoltre una migliore struttura superficiale per ancorare il layer metallico, nel caso di dispositivi MID generati tramite la tecnologia LDS convenzionale, è possibile modificare il polimero attraverso l'introduzione di filler inorganici "non ablatabile" o "poorly non ablatabile", ovvero filler resistenti alla radiazione laser e che protrudono dalla superficie modificata generando piccole cavità, responsabili della migliore adesione tra plastica e layer metallico precipitato. La superficie apparirà quindi più rugosa e garantirà un miglior ancoraggio meccanico per il metal plating.^[2]

Per ottenere proprietà ottimali della superficie è necessario agire opportunamente sui parametri del fascio laser. Tra i più rilevanti si ritrovano: la *lunghezza d'onda*, la *potenza*, la *modalità di operazione* (continua o pulsata) e la *durata dell'impulso* (o pulse duration). Una notevole importanza assume la *laser fluence*, ovvero l'energia della radiazione per unità di area (o cross section area), che è possibile intendere come il rilascio di energia da parte della radiazione per una certa area di superficie. Questo parametro è strettamente correlato al meccanismo di ablazione superficiale del materiale, meccanismo chiave senza il quale non si assisterebbe ad una vera e propria strutturazione laser. L'ablazione laser è un processo top-down che consente la rimozione di materiale (atomi o frammenti di piccole dimensioni) quando un fascio laser viene focalizzato sul substrato e avviene solo se il materiale in analisi assorbe una quantità di energia sufficiente. Si potrebbe definire come una combinazione tra una vaporizzazione ed un'espulsione di materiale fuso dal substrato, generando quindi una rimozione di materiale a livello macroscopico. L'ablazione ha inizio quando è raggiunto un determinato valore di laser fluence: questo valore corrisponde al valore di ablation threshold (o limite di ablazione). Sebbene sia possibile modificare il materiale sia al di sopra che al di sotto di questo valore limite (come mostrato nel grafico in figura 7), per ottenere una superficie adatta alla metallizzazione (e quindi adatta al processo LDS) è bene che questo valore venga raggiunto o addirittura superato.

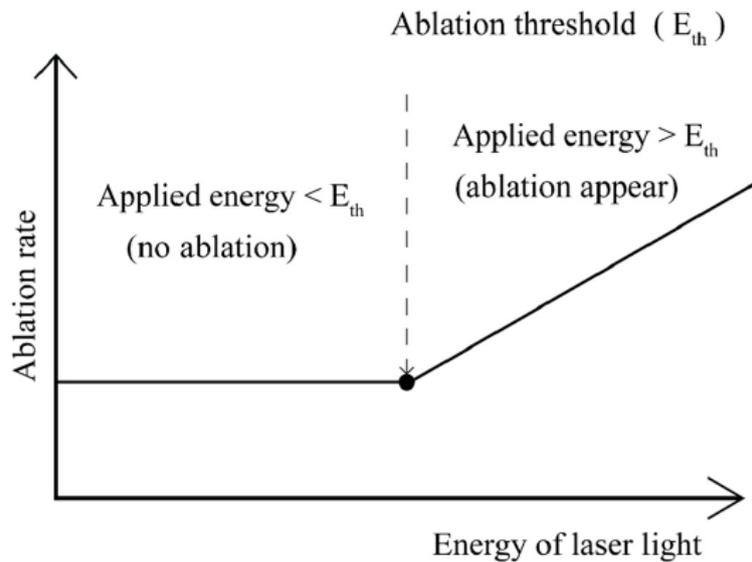


Figura 7: rappresentazione schematica della velocità con cui l’ablazione laser ha luogo rispetto all’energia della radiazione utilizzata. Figura tratta da [4].

Inoltre, durante il processo di modifica superficiale da parte del laser assumono notevole rilevanza anche le proprietà del materiale come la *riflessione* e l’*assorbimento* della radiazione.^[4]

Per quanto riguarda quest’ultimo, per effettuare una valutazione ottimale, bisogna tenere in considerazione il coefficiente di assorbimento (α) che è definibile come segue:

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (3.1.3.a)$$

dove k è il coefficiente di estinzione e λ la lunghezza d’onda.

Considerando che la profondità della penetrazione equivale a $1/\alpha$ è possibile affermare che, la penetrazione non solo dipende dalla tipologia di materiale, ma varia effettivamente al variare della lunghezza d’onda incidente.

Nello specifico, i materiali polimerici posseggono un elevato coefficiente di assorbimento se irraggiati attraverso una radiazione nel range dell’ultravioletto (UV). Anche se il coefficiente di assorbimento è elevato a tale lunghezza d’onda, si ha comunque un sottile strato di materiale modificato in cui si ha penetrazione della radiazione.

In aggiunta, a seconda dei parametri caratteristici della radiazione laser e a seconda delle proprietà del materiale, nei polimeri si riscontrano due meccanismi principali di ablazione: il meccanismo puramente chimico e quello puramente termico. E' anche possibile osservare una combinazione dei due meccanismi.

Fenomeno di ablazione fotochimico

Il fenomeno di ablazione fotochimico avviene attraverso la rottura dei legami covalenti nella catena polimerica a seguito dell'assorbimento di un'adeguata quantità di energia fotonica. Quest'energia che porta alla rottura dei legami chimici deve essere necessariamente maggiore rispetto all'energia dei legami covalenti delle macromolecole. Il limite, o *threshold di ablazione* (E_{th}), si definisce come segue:

$$Eth = n \left[\frac{hv}{\phi \alpha (1-R)} \right] \quad (3.1.3.b)$$

dove R è il coefficiente di riflessione della radiazione, ϕ è la resa quantica della rottura di legame (compreso tra 0 e 1), hv è l'energia dei fotoni ed n il numero di legami rotti. ^[4]

Fenomeno di ablazione fototermico

Nel fenomeno di ablazione fototermico, a seguito dell'assorbimento elevato della radiazione laser, si assiste ad un'eccitazione elettronica delle macromolecole, le quali "rilassandosi" a seguito di mutue collisioni, generano calore e quindi un aumento di temperatura. Ciò si traduce in una rottura dei legami chimici del polimero. Questo processo è anche chiamato "vaporizzazione termica" poiché la superficie è portata a subire una sorta di sublimazione (solitamente se viene utilizzata una radiazione ad elevate lunghezze d'onda, es. 1064 nm). ^[2]

Di seguito il limite di ablazione fototermico:

$$Eth = Cw \left[\frac{TD-TR}{\alpha (1-R)} \right] \quad (3.1.3.c)$$

C_w è il calore specifico del materiale polimerico, T_d è la temperatura limite a cui si può avere ablazione e T_i la temperatura effettiva di inizio.

Tipicamente i materiali polimerici sono trasparenti nella regione del visibile, ma assorbono molto bene nella regione dell'ultravioletto e dell'infrarosso, i comuni sistemi laser utilizzati lavorano infatti o nella regione dell'ultravioletto (es. $\lambda=355$ nm) oppure nell'infrarosso (es. $\lambda=1064$ nm).

Quando l'interazione con la superficie del materiale avviene attraverso un laser UV, si assiste tipicamente ad un processo di modifica superficiale attraverso un'ablazione fotochimica. Infatti, le macromolecole irraggiate tramite una radiazione ad elevata energia (maggiore rispetto all'energia dei legami chimici) vengono eccitate, formando radicali liberi, ovvero specie chimiche adibite all'origine di reazioni fotochimiche. Ciò si traduce in una rottura diretta dei legami e fotodissociazione.

Sebbene questo sia il meccanismo di ablazione predominante, l'interazione tra un materiale polimerico e un laser UV potrebbe dare origine anche a processi fototermici, con conseguente evaporazione di materiale per riscaldamento e conduzione di calore.

Quando invece l'interazione avviene attraverso un laser IR la possibilità di reazioni fotochimiche è notevolmente ridotta a causa della minore energia dei fotoni. Si ottengono perciò prevalentemente processi di eccitazione a cui seguirà la decomposizione termica delle macromolecole. ^{[4],[11],[12],[13]}

In generale, le sorgenti laser vengono classificate in base al "gain medium", ovvero il mezzo che, se opportunamente eccitato, permette l'emissione di luce di una determinata lunghezza d'onda. I laser che vengono maggiormente sfruttati nella produzione di MID sono i seguenti:

- Laser a gas
- Laser a stato solido
- Laser liquidi o a colorante

I laser che sfruttano un mezzo quale il gas permettono la generazione di luce ad una determinata lunghezza d'onda attraverso lo scorrimento di una corrente elettrica all'interno del mezzo gassoso di riferimento. L'esempio più noto di questa tipologia è sicuramente il laser a CO_2 , piuttosto che i laser ad eccimeri o quello ad azoto. Il laser con mezzo allo stato solido sfrutta invece un solido (cristallino o vetroso)

opportunamente miscelato ad altri elementi come il neodimio o l'itterbio (appartenenti alle terre rare).

I laser liquidi invece sfruttano un colorante organico come mezzo di guadagno ottico e consentono di generare una più ampia variazione di lunghezza d'onda. Nella tabella successiva (tabella 2) si evidenziano le tipologie di laser più comuni utilizzate.

Tabella 2 : lista dei laser più comuni a disposizione sul mercato. Tabella tratta da [4].

Wavelength (nm)	Active Medium	Operation Mode	Average Power (W)
193	ArF excimer	pulsed mode	1–100
248	KrF excimer	pulsed mode	1–100
308	XeCl excimer	pulsed mode	1–100
351	XeF excimer	pulsed mode	1–100
337	N ₂	pulsed mode	0.1
351–1092	Ar ⁺	pulsed/continuous	0.001–0.1
262/355/532/1064	Nd:YAG	pulsed/continuous	100
697	Al ₂ O ₃ (ruby laser)	pulsed/continuous	1
9000–11,000	CO ₂	pulsed/continuous	10,000
808/940/980	GaAs	continuous mode	1000

2.1.4 Metallizzazione o Metal plating

Lo step di metallizzazione o metal plating è fondamentale per la crescita delle tracce conduttive nelle sole aree attivate dal laser e si basa sulla precipitazione selettiva del metallo a partire dai nuclei catalizzatori generati durante l'attivazione. Di norma questi processi di precipitazione avvengono sfruttando metallizzazioni in umido, quindi comunemente effettuate tramite bagni, che, nella maggior parte dei casi conducono alla crescita di tracce in rame (Cu), nichel (Ni) oppure oro (Au). [2],[5]

I processi di metallizzazione e rivestimento possono essere applicati agevolmente su superfici metalliche altamente conduttive come l'acciaio, le leghe di rame o le leghe di alluminio, questo poiché si sfrutta la conducibilità elettrica intrinseca dei metalli. Tuttavia, i processi di metallizzazione, per poter essere applicati su supporti organici non conduttivi, devono necessariamente subire delle fasi di pretrattamento, che possano conferire conducibilità elettrica alle superfici dei materiali polimerici. Un classico esempio di materiale organico che, subendo un opportuno processo di pretrattamento, può essere cromato attraverso cromatura, sono le PCB. [14]

Tipicamente i processi di metallizzazione si suddividono in due tipologie principali: *electroplating* (conosciuto anche come plating galvanico) oppure *electroless plating*. Di entrambi è possibile valutarne le caratteristiche in tabella 3.

Tabella 3: tabella che mostra le principali differenze tra una metallizzazione electro ed una metallizzazione electroless. Figura tratta da [4].

Electro Plating	Electroless Plating
Plating thickness: 40–50 μm	Plating thickness 8–10 μm
Controlled electro plating reaction	Complicated chemical process
Electrical conduction	No conduction problem
High quality surface finish	Rough surface finish

2.1.4.a Electroplating

L'electroplating o deposizione elettrochimica (EP) è un metodo che permette la metallizzazione, attraverso l'applicazione di uno o più strati metallici, su una superficie tipicamente conduttiva. Sfruttando una sorgente di corrente elettrica esterna ed una soluzione elettrolitica contenente degli opportuni sali, utili per garantire una certa conducibilità elettrica, si ottiene come risultato finale la deposizione di un coating metallico sulla superficie da rivestire, attraverso una serie di reazioni di ossido-riduzione. All'interno del sistema elettrolitico, l'oggetto o la superficie da rivestire è posizionato al catodo (elettrodo negativo) mentre l'anodo (elettrodo positivo) è costituito del materiale utilizzato per ottenere il rivestimento (rappresentato schematicamente in figura 8); in alternativa viene utilizzato un anodo inerte e non consumabile (per esempio a base biombo) se la sorgente metallica è contenuta all'interno della soluzione (elettrolita) sotto forma di sali metallici. Sia l'anodo che il catodo sono immersi all'interno della soluzione elettrolitica. Generalmente si tratta di una soluzione acquosa, ma in alcuni casi (rari) può essere costituita da sali fusi o elettroliti solidi. ^[4]

Il coating metallico si forma quindi attraverso un processo di elettrolisi ed il suo spessore, nel caso di un electroplating può appartenere ad un range compreso tra 40-50 μm .

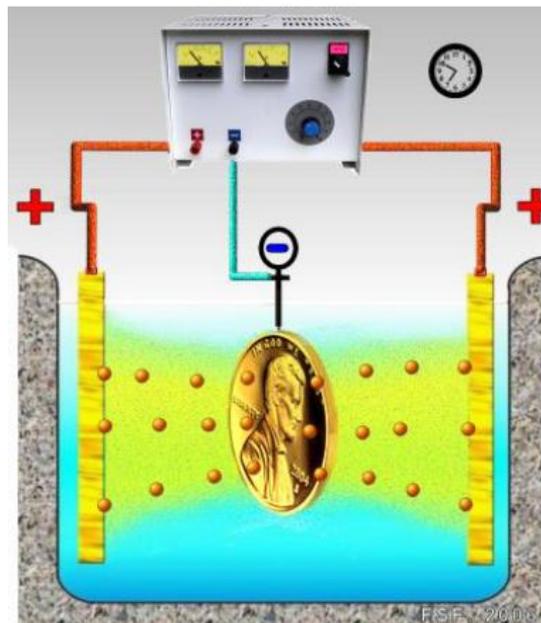


Figura 8: rappresentazione schematica che mostra il processo di plating galvanico. Figura tratta da [15].

Per ottenere metallizzazione attraverso electroplating deve essere fornita una corrente in DC o pulsata tra l'anodo e il catodo attraverso un generatore di corrente o un raddrizzatore. L'anodo, ricevendo una corrente continua, permette l'ossidazione degli atomi del metallo che cedendo elettroni aumentano il loro stato di ossidazione (Me^+ o cationi) venendo ionizzati. A seguito della reazione di ossidazione sull'anodo, il metallo dissolve venendo rilasciato nella soluzione in forma cationica. Gli elettroni persi quindi migrano dall'anodo al catodo dove reagiscono con i metalli disciolti in soluzione, i quali nel frattempo risentendo del campo elettrico all'interno della soluzione conduttiva, migrano dall'anodo al catodo, precipitando sulla superficie dell'elettrodo a seguito di una reazione di riduzione. In questo modo quindi si assiste ad una riduzione degli stati di ossidazione degli ioni coinvolti e loro conseguente deposizione che portano come risultato finale alla placcatura del substrato desiderato. Tipicamente le reazioni anodo/catodo simultanee creano uno stato stazionario in modo tale che sia mantenuto l'equilibrio globale della soluzione (per poter condurre la deposizione è importante che gli elettroni liberati all'anodo siano uguali in numero agli elettroni consumati al catodo).

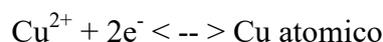
I cationi metallici in soluzione si riducono sulla superficie del catodo secondo la seguente reazione elettrochimica:



Per descrivere quanto sopra riportato, si riportano a titolo di esempio le semi-reazioni per ottenere un deposito di Cu metallico (mostrato schematicamente in figura 9). Fornendo la corrente necessaria al sistema si permette la dissoluzione del Cu dall'anodo all'interno della soluzione, generando ioni rame positivi e liberando due elettroni:



Gli ioni così generati migrano verso il catodo dove vengono ridotti, depositando Cu metallico:



La soluzione elettrolitica utilizzata è generalmente una soluzione di solfato di rame, che quindi contiene Cu^{2+} e ioni solfato negativi (SO_4^{2-}). Per garantire la continuità delle reazioni di ossido riduzione durante tutto il processo, è necessario che la concentrazione dei sali all'interno del bagno rimanga costante: per questo motivo i bagni galvanici sono costantemente soggetti a controlli.

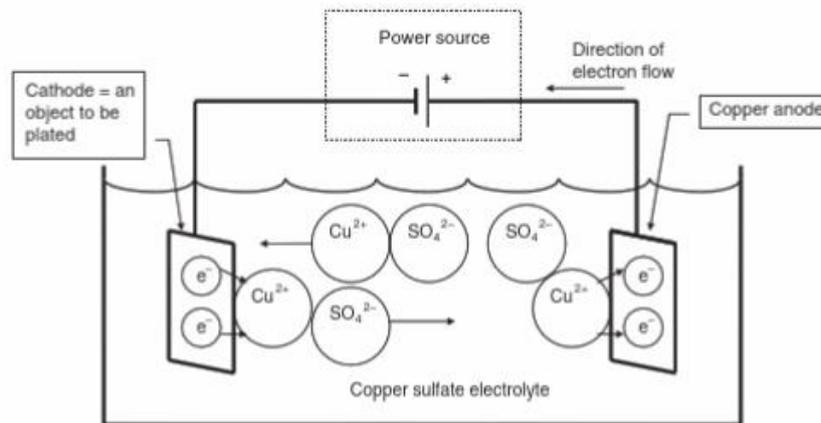


Figura 9: rappresentazione schematica del processo di plating galvanico basato sulla deposizione di rame. Figura tratta da [14].

E' bene però tenere in considerazione che il processo è più complicato di come descritto precedentemente: infatti alla superficie degli elettrodi gli ioni sono arrangiati secondo quello che viene definito l' "Helmholtz double layer", ovvero un doppio layer elettrico, seguito poi da un layer di diffusione più esterno alla superficie. Quello che infatti avviene durante la deposizione è che gli ioni metallici dissolti all'anodo vengono subito idratati in soluzione e viaggiano verso il catodo sotto l'influenza della corrente applicata. Arrivati in prossimità della superficie del catodo gli ioni metallici idratati entrano all'interno del layer diffusivo e quando raggiungono l'helmholtz double layer vengono privati delle molecole d'acqua (o solvente), che nel frattempo vengono allineate tra loro. Qui vengono adsorbiti sulla superficie dove avviene effettivamente la reazione di riduzione. Processo mostrato schematicamente in figura 10.

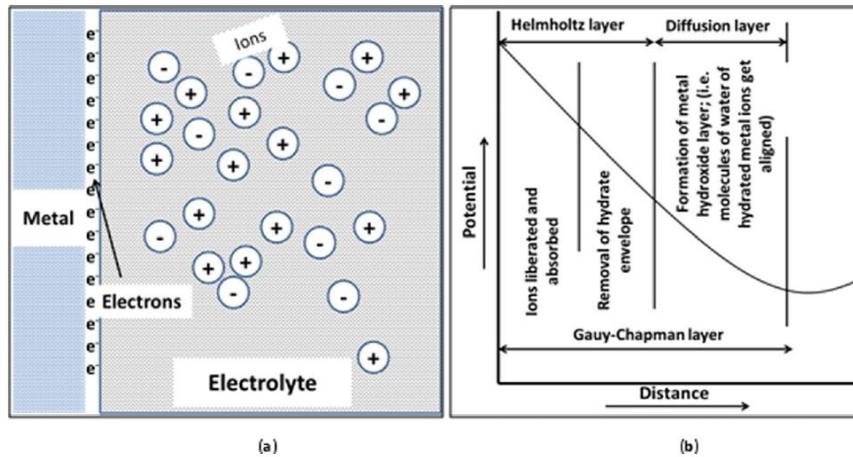


Figura 10: rappresentazione schematica della migrazione di ioni (a) e dello strato di Gouy-Chapman (b).
Figura tratta da [16].

Principali vantaggi dell'elettrodeposizione:

- aumento della resistenza alla corrosione e all'usura delle parti metallizzate;
- eccellente finitura e lucidatura del coating.

Limitazioni dell'elettrodeposizione:

- elevato costo del capitale di investimento;
- difficoltà nel ricoprimento di cavità;
- processo lento;
- il coating potrebbe essere non uniforme;

Normalmente i metalli più utilizzati per l'elettrodeposizione sono: Cr, Co, Cu, Au, In, Fe, Ni, Pt e le varie leghe come bronzo Ni-Fe, Ni-Co. ^[16]

2.1.4.b Electroless plating

A differenza del processo elettrolitico, la placcatura chimica è un processo di metallizzazione che non sfrutta una sorgente di corrente esterna per la formazione del deposito metallico (la rappresentazione schematica del processo è mostrata in figura 11). La versione più sfruttata del plating chimico è la *deposizione autocatalitica* in cui gli ioni metallici (cationi) sono ridotti spontaneamente sulla superficie grazie alla presenza di un catalizzatore che ne consente la reazione chimica di riduzione uniforme. Questo catalizzatore può essere rappresentato da un elemento esterno depositato precedentemente sulla superficie oppure semplicemente dal substrato da rivestire. Si definisce una reazione autocatalitica poiché deve poter continuare anche una volta che il substrato è stato rivestito da un primo strato di metallo. Un elemento largamente utilizzato come catalizzatore è il palladio (Pd).

Il maggior sviluppo della placcatura non elettrolitica si è verificato nell'area della plastica, per esempio la placcatura dei circuiti elettronici stampati quali le PCB. Attualmente un gran numero di beni di consumo vengono rivestiti con questo metodo per creare superfici durevoli ed attraenti anche se lo spessore del coating risulta essere più sottile (da qualche μm a una decina di μm) rispetto all'electroplating, è un'operazione che richiede molto più controllo ed è sicuramente più costosa. Viene applicata preferibilmente su componenti che sono difficilmente metallizzabili tramite plating elettrolitico, quindi componenti con forme di complessità elevata. ^{[9],[14]}

Oltre alla presenza del **catalizzatore**, la reazione di riduzione di cationi metallici sulla superficie è garantita dalla presenza di un **agente riducente** all'interno della soluzione. Tale classe di sostanze è necessaria al fine di fornire gli elettroni per le reazioni che conducono alla riduzione degli ioni metallici sulla superficie, ottenendo così la formazione di un coating. Il processo avviene solitamente come segue:

il pezzo plastico da metallizzare viene immerso all'interno del bagno chimico appositamente sviluppato, in modo tale che quest'ultimo sia in intimo contatto con i nuclei metallici catalizzatori sulla superficie da metallizzare. Il processo si basa quindi su un flusso di cariche negative (elettroni) che passano da un metallo meno elettronegativo o dall'agente riducente contenuto nel bagno, agli ioni metallici da depositare. Infatti l'agente riducente viene ossidato anodicamente sulla superficie, che catalizza la reazione, favorendo il trasferimento degli elettroni agli ioni metallici a seguito di una riduzione catodica.

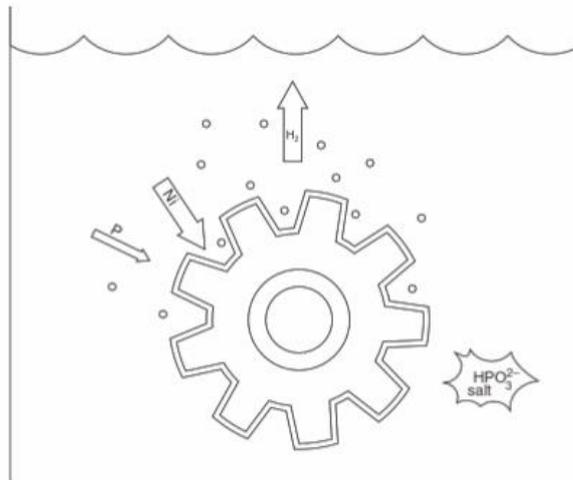


Figura 11: rappresentazione schematica del processo di electroless plating. Figura tratta da [14].

Il processo viene condotto solitamente a temperature comprese tra 30/35°C e 65°C (ovviamente la soluzione deve essere scaldata per compensare l'assenza della corrente) e normalmente vengono utilizzati bagni contenenti soluzioni prettamente alcaline con la seguente composizione:

- sorgente di ioni metallici → per implementare il film metallico (solitamente si tratta di solfati metallici);
- agente riducente → di norma viene utilizzato l'ipofosfato di sodio, la formaldeide, l'idrazina nel caso di film a base Ni (attualmente riscontrata cancerogena), tetraidruoborati;
- agente chelante → utilizzato per mantenere il metallo in soluzione;
- agente stabilizzante → utilizzato per prevenire che la reazione autocatalitica non sia più controllabile;
- agente di buffering → utilizzato per mantenere il pH della soluzione nei limiti in modo tale che si prevengano le reazioni indesiderate, quando per esempio sono prodotti ioni idrogeno durante le reazioni di riduzione (che quindi può aver un effetto forte sul pH della soluzione);
- acceleratori di processo → utilizzati per aumentare la velocità di precipitazione a livelli pratici.

E' bene controllare attentamente la temperature e il pH del bagno. ^{[4],[14]}

Possono essere sviluppate tracce metalliche a base di Ni e Cu, ma ci sono anche applicazioni in cui il coating è a base Co, Ag, Au e Pd.

Vantaggi:

- spessore uniforme anche su forme molto complesse e dentro piccole cavità;
- non è richiesto contatto elettrico;
- possono essere metallizzati materiali non conduttori come la plastica;
- coating con bassa porosità;
- buona resistenza alla corrosione e usura. ^{[14],[16]}

Per comprendere maggiormente il processo, si riportano i passaggi fondamentali di un plating chimico, per esempio utilizzato per la metallizzazione delle Printed Circuit Boards o PCB. Come si nota in figura 12 e come descritto precedentemente è necessario che la superficie del substrato contenga i nuclei catalizzatori (in questo caso a base Pd), ancorati grazie ad una preventiva azione di mordenzatura condotta a 60-70°C ed una successiva attivazione in una soluzione colloidale che porta alla formazione di cluster metallici in superficie. Questi punti catalitici faranno da catalizzatori per l'innesco della successiva deposizione chimica, la quale crescita del metallo viene innescata a partire proprio dai punti catalitici a base Pd fino all'ottenimento di una copertura totale del polimero, ottenendo quindi uno strato conduttivo.

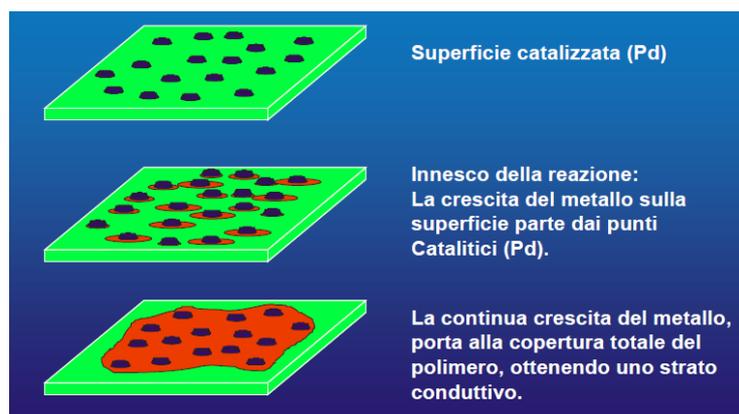


Figura 12: rappresentazione schematica del processo di un plating chimico per la generazione di coating metallico per una PCB. Figura tratta da [17]

2.1.4.c Plating nel processo MID

Nel caso di componenti quali gli MID, si possono sfruttare entrambe le deposizioni metalliche, in quanto gli spessori garantiti e le composizioni del coating possono essere molto diverse. Viene effettuato di solito un primo strato di coating realizzato tramite electroless plating (che garantisce maggiore stabilità ed un ricoprimento di superfici complesse più omogeneo, ma uno spessore inferiore) e successivamente, per implementare lo spessore si adotta un rivestimento galvanico che aumenta la deposizione fino a circa 10 volte. E' bene però ricordare che i componenti MID standard sono stati sviluppati appositamente per far fronte al processo LDS descritto precedentemente: parliamo quindi di materiale polimerico già metallizzabile, contenente nuclei metallici che dovranno essere semplicemente attivati ed utilizzati durante il processo di plating.

In entrambe le tipologie di processo descritte, è conveniente che la superficie del componente da metallizzare sia conduttiva, o perlomeno trattata in modo che essa venga resa tale. Nel caso di componenti MID, questo requisito è raggiunto poiché i nuclei metallici inseriti all'interno della composizione polimerica vengono attivati con l'irradiazione laser selettiva.

Nel caso del plating chimico per gli MID, non si ha la necessità di attivare la superficie con il catalizzatore, poiché esso è già contenuto all'interno della matrice polimerica, ed è proprio il processo laser ad attivarlo.

2.2 Selective Surface Activation Induced by Laser - SSAIL

Una tecnologia che potrebbe permettere la riduzione dei costi nella generazione di tracce circuitali elettro-conduttive nei dispositivi 3D-MID e che potrebbe permettere l'incremento della qualità delle tracce grazie all'implementazione della selettività durante il processo di metallizzazione (con un'accuratezza di circa $3\mu\text{m}$) è la tecnologia *SSAIL – Selective Surface Activation Induced by Laser*, un processo altamente innovativo per la produzione di tracce circuitali su componenti plastici.

Questa tecnologia fu brevettata ufficialmente nel 2019 da un gruppo di ricercatori lituani: Karolis Ratautas, Gediminas Raciukaitis, Aldona Jagminiene, Ina Stankeviciene ed Eugenijus Norkus appartenenti al Centro di Ricerca per le Scienze Fisiche e Tecnologia (FTMC).

Il beneficio primario dell'utilizzo di questa tecnica è l'utilizzo della **plastica pura** come substrato-matrice, senza l'inserimento di alcun additivo (i quali invece sono essenziali nel processo LDS, come precedentemente descritto).

Gli additivi infatti potrebbero condurre ad un aumento nel costo del materiale fino a 4 o addirittura 6 volte e ad una riduzione delle proprietà meccaniche qualora venissero utilizzate elevate concentrazioni di additivi metallorganici. Inoltre, se gli additivi utilizzati sono a base metallica, essi potrebbero schermare radiazioni elettromagnetiche, limitando l'applicazione di componenti MID all'interno di settori in cui vengono utilizzate gamme di frequenza importanti, come quelle nel range dei gigahertz.

Il metodo SSAIL potrebbe essere potenzialmente molto utilizzato con polimeri come il policarbonato (PC), l'ABS e le poliammidi (PA e PPA) ed è un processo non limitato a polimeri colorati e neri, ma ne è possibile l'utilizzo anche su polimeri trasparenti e flessibili, come il PET o il PMMA trasparente utilizzato come circuit carriers.

Come l'LDS, anche l'SSAIL è un processo di *selective metal plating*, che conduce alla generazione di coating metallici fini su materiali dielettrici, quindi polimeri e vetri.

Si compone di 4 step principali (descritti nelle figure 13 e 14):

1. *Modifica della superficie attraverso un trattamento laser* → viene tipicamente utilizzato un laser che lavora con una durata dell'impulso nel range dei picosecondi (short pulse), frequenza di ripetizione dell'impulso nel range tra 10 e 200 kHz e una dose di irradiazione tra $1-10 \text{ J/cm}^2$. La velocità di scanning è compresa tra 0.1-5 m/s. I

seguenti parametri comportano che la zona irradiata della superficie sia resa attiva per l'adsorbimento e la riduzione degli ioni metallici che avviene nel secondo step. La lunghezza d'onda può essere scelta nel range dell'IR, visibile e UV;

2. *Attivazione chimica* → avviene attraverso un trattamento chimico (delle sole aree eccitate dal laser) in una soluzione attivatrice all'interno della quale il componente viene immerso;
3. Operazioni di *rinvenimento e risciacquo*;
4. *Deposizione metallica* → la deposizione avviene tramite **electroless plating**, selettivo solo nei confronti della superficie chimicamente attivata. [7],[8],[18],[19]

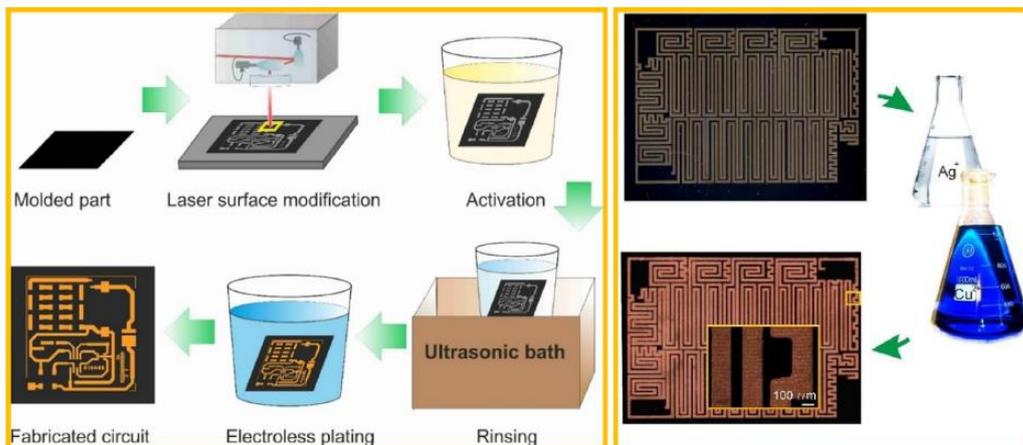


Figura 13: rappresentazione schematica degli step che compongono il processo SSAIL. A destra viene mostrato il risultato visivo di un circuito a seguito degli step di lasering e plating selettivo. Figura tratta da [8].



Figura 14: rappresentazione schematica degli step che compongono il processo SSAIL. Figura tratta da [18].

Nello specifico, il primo step è una “sensibilizzazione superficiale” condotta a temperatura ambiente da parte di un laser, tipicamente un laser a stato solido (nel nostro caso viene utilizzato un laser a picosecondi a stato solido Nd:YVO4) che, grazie all’impostazione di parametri quali la velocità di scanning, la durata dell’impulso (molto corta per evitare la degradazione polimerica) e la frequenza dello stesso, ha lo scopo di generare delle zone strutturate per permettere la corretta localizzazione di un attivatore chimico (o catalizzatore) nello step di attivazione chimica superficiale. L’attivazione chimica che segue un risciacquo in etanolo (puro al 99.8%) per rimuovere qualsiasi traccia di sporco ed un rinvenimento in acqua distillata, è condotta tipicamente attraverso l’immersione del pezzo modificato superficialmente in soluzioni palladium-free che contengono comunemente un catalizzatore a base argento (tipicamente AgNO_3 ad una concentrazione 10^{-5} M), per qualche minuto (15 min) a temperatura ambiente. Durante l’attivazione chimica quindi gli ioni Ag^+ presenti in soluzione vengono ridotti sulla superficie ad atomi metallici da un opportuno agente riducente: questo passaggio è fondamentale per permettere il plating selettivo successivo.

E’ importante che la soluzione utilizzata sia acquosa e non colloidale in modo tale da garantire un’elevata selettività spaziale. Se infatti si utilizzassero degli attivatori colloidali, come quelli a base Pd, durante il processo di attivazione, essendo essi molto attivi nei confronti della superficie, si otterrebbero molto spesso le cosiddette zone over-plated (vedi l’immagine esemplificativa in figura 15), ovvero zone non strutturate dal laser, quindi zone che non dovrebbero essere placcate, che tuttavia sono state ricoperte lo stesso dal metallo durante il processo di plating selettivo. Ma queste zone possono anche essere generate da un’errata lavorazione attraverso il laser: è possibile controllare questo fenomeno ottimizzando al meglio i parametri come la frequenza di ripetizione delle pulsazioni, la laser fluence e la velocità di lavorazione. Attraverso questi parametri è anche possibile controllare la generazione di zone under-plated, ovvero zone che dovrebbero essere rivestite completamente

dal metallo, ma che invece non lo sono o lo sono in maniera poco accentuata rispetto al resto del circuito (vedi l'immagine esemplificativa in figura 15 a sinistra).

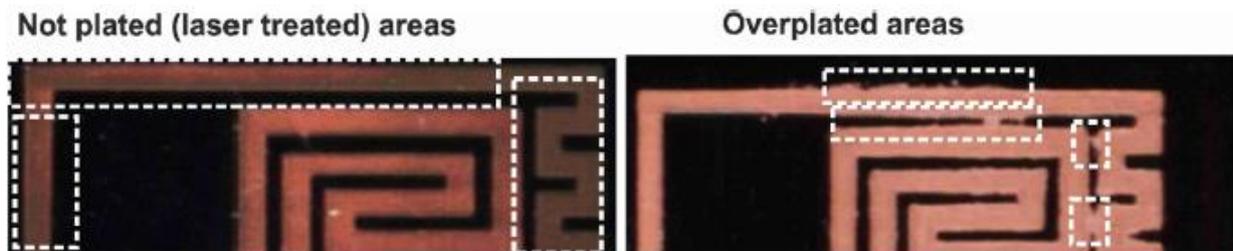


Figura 15: immagine che esemplifica zone di under-plating (a sinistra) e zone di over-plating (a destra). Figura tratta da [8].

Dopo lo step di attivazione segue un ulteriore rinvenimento in acqua distillata per 5 minuti in un bagno ultrasonico.

L'ultimo passaggio è il medesimo utilizzato nel processo LDS, ovvero l'electroless plating. Quest'ultimo è normalmente effettuato per 30 minuti ad una temperatura di 30°C. Una tipica composizione del bagno elettrolitico per la deposizione di Cu electroless è la seguente:

- sorgente metallica (come il solfato di rame (II));
- agente riducente (per esempio la formaldeide);
- agenti che mantengano costanti i valori di $\text{pH} \approx 12.7$; (come l'idrossido di sodio e il carbonato di sodio).^[8]

Per comprendere meglio cosa avviene durante la generazione delle tracce conduttive attraverso SSAIL, si riporta di seguito a titolo esemplificativo il processo applicato ad un blend polimerico PC/ABS, contenente una quantità di policarbonato compresa tra il 70-90%_{wt}. Data l'elevata quantità di policarbonato presente nel blend è possibile affermare come in aria la superficie sia ricoperta per la maggior parte da gruppi C=O e gruppi esteri (quest'ultimi non totalmente superficiali ma posizionati più internamente), con possibile presenza di una certa quantità di acidi carbossilici (vedi figura 16). In questo caso, ad interagire maggiormente con la radiazione laser saranno proprio i gruppi superficiali caratteristici del PC.

Quando le pulsazioni di un laser a picosecondi irradiano la superficie, esse interagiscono direttamente o appena al di sotto della superficie con i gruppi C=O e i gruppi esteri rompendone i legami: la rottura di questi ne provoca il loro processo di riduzione. Come risultato si ha la formazione di gruppi aldeidici e chetonici sulla superficie del PC (vedi figura 17). Conseguentemente si osserva una riduzione della quantità di ossigeni superficiali.

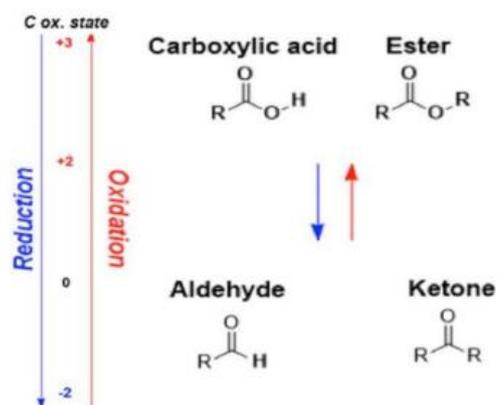


Figura 16: immagine schematica che mostra reagenti e prodotti durante un processo di riduzione e ossidazione. Figura tratta da [18].

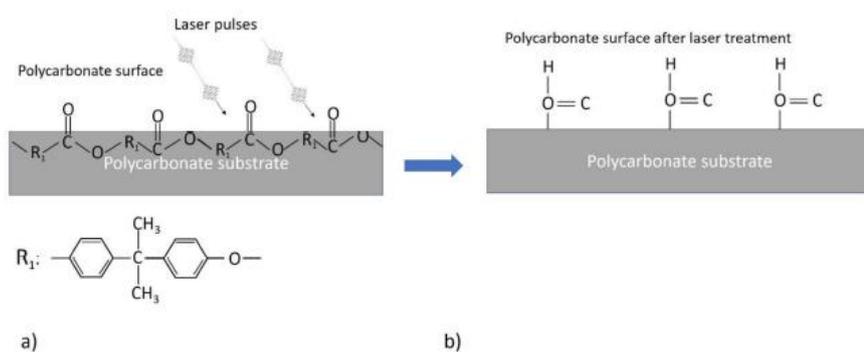


Figura 17: immagine schematica che mostra l'interazione dei gruppi chimici sulla superficie del polycarbonato con i puls laser (a) e i legami chimici rotti del gruppo carbonile dopo un trattamento laser, che porta alla formazione di gruppi aldeidici sulla superficie del polycarbonato (b). Figura tratta da [18].

Successivamente, dopo aver modificato la superficie, il campione viene immerso in una soluzione attivatrice, tipicamente di AgNO_3 a temperatura ambiente. I gruppi aldeidici generati nelle aree trattate dal laser reagiscono facilmente e attivamente con gli ioni Ag^+ della soluzione. Come risultato si ottiene dell'argento metallico, il quale ha lo scopo di agire come catalizzatore per il processo di deposizione del rame elettrolitico. Lo step di attivazione è sempre seguito da un rinvenimento in acqua distillata attraverso l'utilizzo di un bagno ultrasonico per qualche minuto. ^[18]

Siccome si lavora su polimeri non dopati, è bene controllare precisamente i parametri di attivazione, per ottenere un'elevata selettività spaziale: in figura 18 viene dimostrata l'elevata selettività spaziale di un circuito generato sulla superficie di un blend PC/ABS tramite tecnica SSAIL.

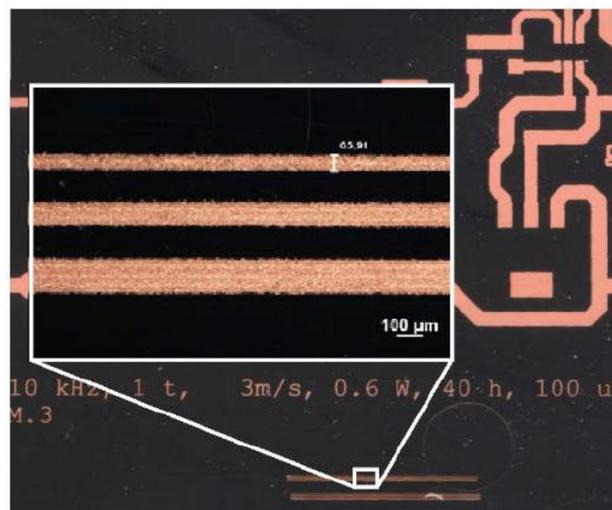


Figura 18: immagine che mostra un circuito prodotto utilizzando l'approccio SSAIL su PC/ABS. Si pone in evidenza l'elevata selettività spaziale delle tracce conduttive. Figura tratta da [19].

La bontà di un coating metallico può essere valutata sia a livello di adesione con il substrato sia a livello di resistenza elettrica. In quest'ultimo caso essa dipende in particolar modo da quella che viene definita "dose" di irraggiamento del laser (calcolata moltiplicando la laser fluence per il numero di puls laser applicati). In uno studio effettuato proprio sulla valutazione della resistenza elettrica del film metallico generato con SSAIL si nota come la resistenza ha la tendenza a diminuire con l'aumento della dose di irraggiamento per bassi valori di pulse repetition rate (10-20 kHz). Per valori superiori, come 200 kHz invece,

all'aumentare della dose, la resistenza elettrica ha una tendenza crescente (vedi grafico in figura 19).

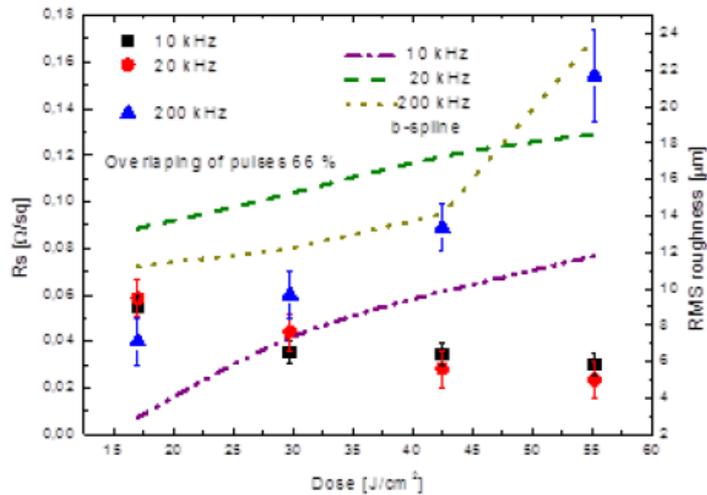


Figura 19: dipendenza della resistenza elettrica e della rugosità (prima della metallizzazione) dalla dose di irradiazione. Figura tratta da [19].

Inoltre, la resistenza elettrica risulta inversamente proporzionale alla quantità di metallo depositato, con conseguente diminuzione della stessa se si assiste all'incremento della concentrazione di catalizzatore alla superficie derivante dallo step di attivazione chimica del processo. Precisamente, il trattamento laser consente un netto aumento dell'area superficiale (e quindi della rugosità) con un risultante adsorbimento localizzato del catalizzatore solo nelle zone eccitate (vedi immagine in figura 20).

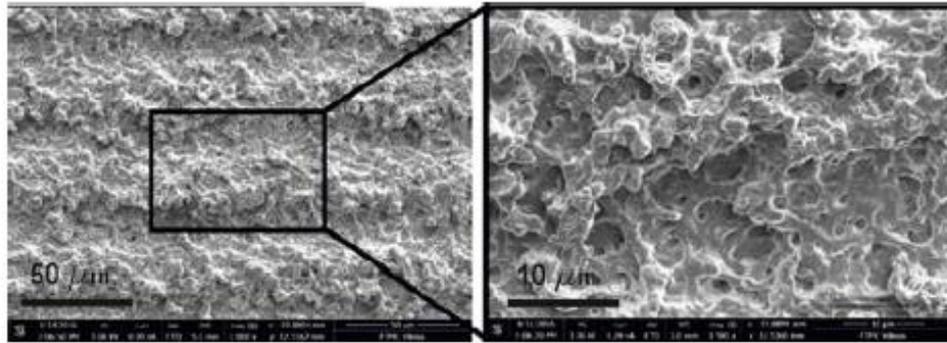


Figura 20: morfologia superficiale di un campione in PC/ABS dopo trattamento laser a picosecondi. Figura tratta da [19].

Ma i valori di rugosità (intesi come root mean square) aumentano all'aumentare dell'irradiation dose per tutti i valori di pulse rate, mentre i valori di conducibilità diminuiscono se i valori di pulse rate sono troppo elevati (come 200 kHz). Se ne deduce quindi come la rugosità e la resistenza elettrica del coating metallico non siano in realtà strettamente correlate tra loro. Quindi non è detto che un aumento di rugosità a 200 kHz comporti necessariamente un aumento della quantità di catalizzatore. L'aumento di area superficiale dopo il trattamento laser non è il fattore più rilevante per l'attivazione selettiva del SSAI.^[19]

L'inverso della resistenza elettrica in funzione della dose di irradiazione mostra un trend caratterizzato da una forte crescita non appena superata la threshold di eccitazione laser (vedi figura 21). Questo per dimostrare come sia necessario modificare sufficientemente la superficie polimerica per avviare l'azione di deposizione catalitica del metallo. Ad elevate dosi di irraggiamento si assiste ad un ricoprimento totale da parte del metallo sulle superficie modificate dal laser: l'inverso della resistenza elettrica inizia infatti a saturare.

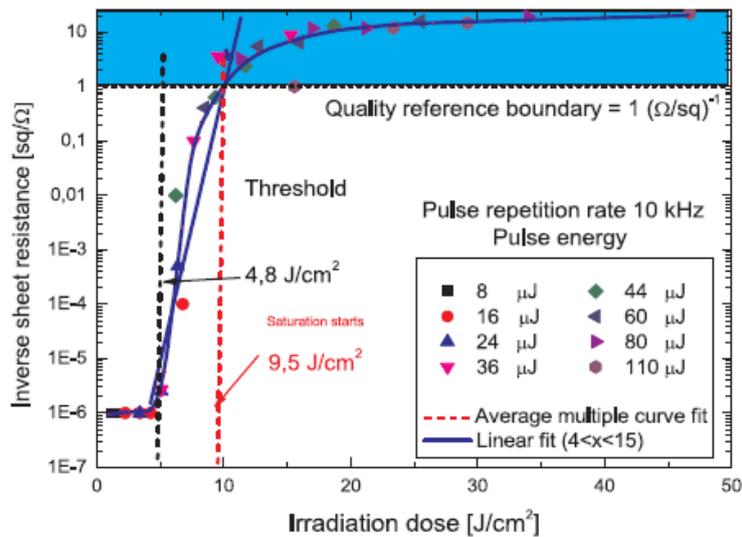


Figura 21: dipendenza della resistenza elettrica dalla dose di irradiazione laser per differenti energie di pulsi laser a picosecondi. Il polimero in questione è PA6, lunghezza d'onda 1064 nm e velocità di scansione 0.1-0.4 m/s. Figura tratta da [8].

I valori limite di eccitazione laser variano a seconda del materiale polimerico preso in considerazione. Come è possibile notare dalla figura 22, la threshold della PA6 decresce quando si incrementa la frequenza di ripetizione degli impulsi, probabilmente a causa dell'accumulo termico. Per polimeri ad elevate performance come il PEEK che ha Tg maggiore, questa influenza della frequenza non viene notata fino a 100 kHz. [8]

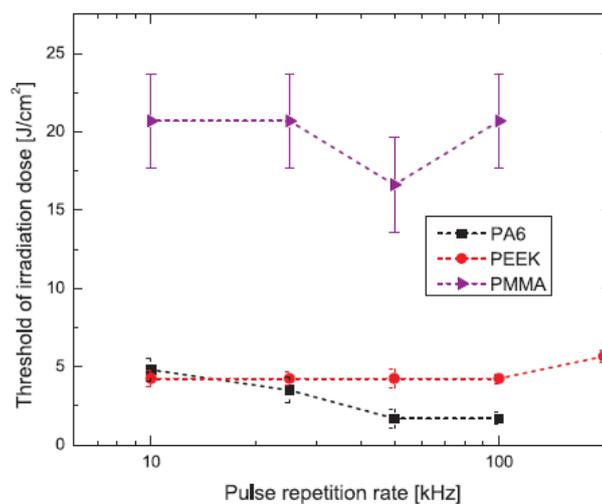


Figura 22: dipendenza della threshold di eccitazione della dose di irradiazione dalla frequenza di ripetizione dei pulsi per una lunghezza d'onda di 1064 nm di tre differenti polimeri. Figura tratta da [8].

E' vero quindi che la tecnologia SSAIL è molto promettente per la formazione di circuiti elettrici su superfici dielettriche di forma anche complessa, tuttavia su alcuni materiali plastici ingegneristici come PC, ABS o blend PC/ABS potrebbero esserci dei limiti dovuti agli effetti termici che possono causare un accumulo termico legati alla elevata velocità della strutturazione laser. La velocità di processabilità infatti deve essere piuttosto bassa per poter ovviare a questi problemi, che possono limitare l'attivazione della superficie.

Per esempio la velocità di processing dell'ABS automotive è di circa 0.5 m/s, contro alcuni metri al secondo per altri materiali quali gli LCP o il PEEK. Il controllo della velocità è quindi indispensabile per evitare l'accumulo di calore e quindi tutti gli eventuali effetti termici indesiderati. Questi infatti possono portare ad una riduzione dell'adesione del coating metallico, basse risoluzioni spaziali del plating ed una eventuale copertura non uniforme del metallo.

L'accumulo termico è un fattore limitante per scritture laser molto veloci nel processo SSAIL.

CAPITOLO 3

3. Campioni Analizzati

I campioni presi in considerazione per le analisi sono quattro e differiscono tra loro per quanto concerne il processo che porta alla formazione delle tracce conduttive (LDS oppure SSAIL), e la tipologia di materiale polimerico adibito a substrato. Il corpo plastico dei campioni è identico per tutti e quattro ed ha una forma tridimensionale molto complessa, prodotta attraverso injection molding. Tutti i campioni presentano un uguale e complesso insieme di tracce conduttive costituite da un coating metallico stratificato, che risulta essere chimicamente lo stesso per tutti e quattro i campioni e si compone di tre strati: lo strato più interno (a profondità maggiore rispetto alla superficie) è costituito da rame, quello intermedio da nichel e quello più superficiale, e quindi visibile, è costituito da un sottile strato di oro, il quale dovrebbe condurre ad una buona finitura superficiale del componente.

Lo strato di rame ha il compito di dare vita a delle tracce caratterizzate da una conducibilità adeguata, lo strato intermedio di nichel ha il compito primario di aumentare la durezza del coating e migliorarne la resistenza alla corrosione. Per tutti e quattro i campioni, lo strato di nichel è anche caratterizzato da una leggera percentuale di fosforo, a causa delle soluzioni utilizzate per la metallizzazione, sia nel caso LDS che SSAIL. Il sottile strato di oro conduce invece ad una buona finitura superficiale del componente e ne aumenta la capacità di wire bonding.

Ovviamente, siccome il processo LDS e SSAIL partono da due principi differenti, le soluzioni di partenza per la generazione delle varie tracce conduttive, le temperature in gioco ed i vari parametri di deposizione saranno molto diversi tra loro. Questi parametri non vengono riportati a causa del segreto aziendale per la preparazione dei seguenti dispositivi. Per la tecnica SSAIL in fase di analisi, i primi due step di metallizzazione che coinvolgono la deposizione di rame e nichel si sfrutta l'electroless plating, lo strato di oro invece viene generato per immersione del componente in un bagno costituito da precursori dell'elemento stesso.

In base alla normativa automotive 7.M9028, i materiali ad uso elettronico vengono classificati a seconda del loro utilizzo finale, dipendente in particolar modo dall'allocazione del dispositivo all'interno del veicolo. Questa classificazione risulta essere piuttosto ampia: i componenti elettronici possono essere allocati all'interno del motore, all'interno del riduttore, nel telaio, nella carrozzeria oppure negli interni auto. Il caso di nostro interesse fa riferimento a quest'ultima categoria: i quattro campioni a confronto vengono classificati con il codice APP 5, ovvero un codice che si riferisce e raggruppa tutti i componenti utilizzati nell'interno auto, che debbano sopportare vibrazioni appartenenti alla classe di vibrazione V3 e che potrebbero essere esposti a temperature comprese nel range tra -40°C e +85°C. Nella tabella 4 viene riassunta la classificazione della categoria APP 5 definita dalla norma 7.M9028 in base alla classe di vibrazione e alla temperatura.

Tabella 4: classificazione categoria automotive APP5 in base alla classe di vibrazione e temperatura.

Codice	Parte dell'auto	Vibrazione	Temperature
APP-5	Interno	V3	-40° +85°

Di seguito si riportano le immagini dei campioni e le descrizioni degli stessi.

1. PA4T + GF30 (attuale campione MID processato con tecnica LDS)

Questo primo campione può essere considerato come il riferimento per tutti gli altri: le tracce conduttive vengono prodotte attraverso il processo convenzionale e ormai consolidato LDS (Laser Direct Structuring). E' infatti costituito da un materiale polimerico additivato con sostanze in grado di essere rese attive, nel nostro specifico caso il palladio, attraverso la strutturazione laser.

Il materiale chiamato PA4T è una poliammide innovativa con elevata resistenza alle alte temperature, senza alcun contenuto di fosforo all'interno. E' halogen-free ed è utilizzato in particolar modo per applicazioni nel settore dell'elettronica, nel settore automobilistico, aerospaziale, dell'illuminazione e degli elettrodomestici. E' un

materiale certificato V-0 a 0.4 mm.

E' risultato avere delle eccellenti performance nei confronti del plating e appare compatibile con un'ampia gamma di impostazioni laser in modo tale da consentire un'alta risoluzione e linee molto sottili e precise. L'utilizzo di una percentuale di fibre di vetro è volta al rinforzo della matrice plastica.

Dall'osservazione diretta del campione mostrato in figura 23 si evince come le tracce conduttive appaiono di un colore dorato molto brillante e acceso, a conferma della corretta deposizione dell'ultimo strato. Ad oggi il PA4T è il materiale preferito per applicazioni elettroniche ad alta resistenza termica. Inoltre, ogni pattern conduttivo presenta margini ben definiti: appare infatti ad occhio nudo piuttosto uniforme lungo tutta la superficie del campione. Non si evince la presenza di sbavature e over-plating in zone che non hanno subito il trattamento di strutturazione tramite laser.

Il colore della matrice appare grigio, colore probabilmente dovuto alla presenza degli additivi al suo interno.



Figura 23: immagine del campione 1 processato attraverso LDS per la generazione di tracce conduttive.

2. PA6 + GF30 (processato con tecnica SSAIL)

Questo secondo campione è caratterizzato dall'essere costituito da materiale polimerico standard, senza l'utilizzo di additivi utili al processo di generazione del coating. Infatti in questo caso le tracce conduttive sono generate attraverso l'innovativa tecnica di produzione SSAIL. Il materiale polimerico costituente è la comune poliammide 6, rinforzata con il 30% di fibre di vetro e stabilizzata al calore.

Il prodotto mostra una combinazione eccellente tra proprietà termiche e meccaniche. Dall'osservazione diretta del campione mostrato in figura 24 a sinistra si nota come, pur essendo costituito da poliammide come quello precedente, la colorazione risulta essere molto più scura, quasi tendente al nero. Le tracce conduttive sono caratterizzate da margini abbastanza ben definiti, con la presenza in qualche punto, di zone over-plated, rese quindi conduttive involontariamente (mostrato in figura 24 a destra). Questa problematica potrebbe essere dovuta ad un non corretto processo di attivazione chimica oppure di metallizzazione. Si nota però come queste "sovra-placcature" siano presenti solo in quelle zone in cui il campione presenta dei rilievi, essendo tridimensionale. Inoltre, le tracce metalliche appaiono essere di un colore oro piuttosto spento e non brillante.



Figura 24: immagine del campione in PA6 processato attraverso tecnica SSAIL per la generazione di tracce conduttive (a sinistra) e immagine dei particolari over-plated (a destra).

3. ABS (processato con tecnica SSAIL)

Questo terzo campione è costituito da materiale polimerico standard quale l'ABS puro, senza utilizzo di additivi. Risulta essere particolarmente adatto per l'electroplating e quindi adatto alla placcatura.

Osservando direttamente il campione mostrato in figura 25 a sinistra è possibile notare come il colore che caratterizza l'ABS è un grigio molto chiaro, peculiare quindi del

materiale che compone il corpo del pezzo. I margini di ogni pattern del coating metallico appaiono non completamente definiti e uniformi. Si nota inoltre come lungo tutto il volume sia esterno che interno del campione siano presenti delle zone in cui sono presenti delle sbavature metalliche molto diffuse (come dimostra la figura 25 a destra), molto probabilmente dovute al fatto che questo materiale sia molto propenso alla metallizzazione. Si notano anche delle zone over-plated. Anche in questo caso, come quello precedente, le tracce metalliche non sono brillanti e di un colore oro intenso, bensì opache. In alcuni punti il colore appare essere piuttosto scuro.



Figura 25: immagine del campione in ABS processato attraverso tecnica SSAIL per la generazione di tracce conduttive (a sinistra). A destra si mostrano le evidenti sbavature metalliche generate durante la metallizzazione.

4. PC/ABS (processato con tecnica SSAIL)

Il substrato del quarto campione in esame è caratterizzato da un blend polimerico costituito da policarbonato e ABS caratterizzato da ritardo alla fiamma (contiene fire retardant al 40%) ed elevata resistenza al calore. Certificato V-0 a 1.5 mm attraverso il test UL94, è particolarmente adatto come materiali di supporto per parti energetiche.

Il campione mostrato in figura 26 a sinistra appare di un colore nero molto intenso con delle tracce conduttive dai margini piuttosto uniformi e definiti. Sono evidenti alcune zone over-plated (in figura 26 a destra) e come per gli altri campioni sviluppati attraverso processo SSAIL il coating non appare brillante ed intenso. In questo caso si nota anche una sorta di non omogeneità nel colore (alcuni punti del coating appaiono più scuri). Appare inoltre molto rugoso al tatto, come se la superficie non fosse completamente lucida.



Figura 26: immagine del campione in PC/ABS processato attraverso tecnica SSAIL per la generazione di tracce conduttive (a sinistra) e immagine che evidenzia zone over-plated (a destra).

CAPITOLO 4

4. Metodologie di analisi

Per la valutazione dei campioni in esame sono state pianificate diverse tipologie di analisi, inerenti sia la validazione della soluzione depositata e l'indagine delle caratteristiche chimico fisiche dei layer depositati, sia prove di validazione dei dispositivi elettronici inerenti il settore automotive.

In primo luogo quindi sono state ottenute delle immagini al microscopio elettronico a scansione (SEM) ed al microscopio ottico in modo tale che si potesse indagare a livello morfologico l'interfaccia tra il coating metallico e il substrato polimerico, a livello chimico invece i differenti layer di cui si compone il rivestimento metallico. In un secondo momento poi, i quattro campioni di riferimento sono stati sottoposti a prove di validazione riguardanti la resistenza termica a lungo termine, la resistenza agli shock termici e la resistenza ad alta temperatura quando nell'ambiente è presente un'umidità relativa molto elevata.

4.1 SEM e microscopio ottico metallografico rovesciato

Il **microscopio elettronico a scansione** (SEM) è risultato essere l'opzione migliore per indagare accuratamente l'interfaccia tra il coating metallico e il substrato plastico sottostante, sia dal punto di vista dell'imaging sia dal punto di vista chimico qualora si accoppiasse un'analisi EDS (sempre ottenuta con lo stesso strumento). Per la tipologia di risultato che interessa all'analisi di questi campioni, ovvero un'analisi più superficiale e topografica dell'interfaccia, si indagano gli elettroni secondari che risultano provenire da zone più superficiali e generati da interazioni anelastiche tra il fascio di elettroni primario e il campione.

Nei punti in cui è invece stato necessario indagare l'interfaccia dal punto di vista degli elementi chimici, si è sfruttata la sonda EDS che permette l'analisi qualitativa puntuale di componenti di ridotte dimensioni come le inclusioni o come nel nostro caso i differenti strati del rivestimento metallico. In questa circostanza, l'analisi chimica viene ottenuta misurando l'energia e la distribuzione dell'intensità dei raggi X generati dal campione che interagisce con il fascio elettronico primario.

Il **microscopio ottico metallografico rovesciato** invece, viene utilizzato in accoppiamento alle immagini ottenute tramite il SEM per ottenere uno spettro più ampio e vario di immagini della stessa porzione di rivestimento. Rispetto al microscopio elettronico a scansione genera delle immagini ribaltate orizzontalmente e sfrutta un sistema di lenti capaci di focalizzare i raggi di luce visibile emessi da una sorgente luminosa in modo tale da ottenere delle immagini ingrandite di contenuti non visibili ad occhio nudo. Utilizzando il microscopio ottico è risultato molto facile ed efficace ottenere delle immagini che mostrassero in maniera accurata la forma, la geometria e la compattezza del rivestimento metallico. Si è riusciti inoltre a valutare l'adesione all'interfaccia con il substrato metallico.

Per eseguire l'osservazione microscopica, sia tramite microscopia ottica, sia tramite microscopia elettronica, tutti i campioni sono stati tagliati, tramite troncatrice, in porzioni più piccole in modo da ottenere sezioni in cui fosse visibile l'interfaccia tra coating e polimero. Dopo il taglio è stato necessario l'inglobamento in resina epossidica e cicli di lucidatura per l'ottenimento di una lucidatura a specchio delle superfici da osservare.

4.2 Hot Storage test

Il test di hot storage, anche chiamato **High-Temperature Storage (HTS)** viene utilizzato per determinare l'effetto continuo delle elevate temperature su dispositivi elettronici, senza che su di essi venga applicata alcuna sollecitazione elettrica.

L'obiettivo è proprio quello di valutare l'affidabilità a lungo termine dei materiali utilizzati in ambito elettronico se conservati per un certo periodo di tempo a condizioni di alta temperatura.

Questo test potrebbe risultare distruttivo per alcune tipologie di campione.

Le prestazioni termiche dei dispositivi che vengono conservati a lungo ad alta temperatura non vanno intese come isolate: bisogna infatti considerare non solo il singolo materiale di interesse, ma anche tutto l'insieme di tecnologie e materiali usati che devono poter coesistere nelle condizioni di test, al fine di poter garantire il futuro funzionamento del dispositivo che questi materiali andranno a formare. Ad esempio un occhio di riguardo va dato anche al materiale di supporto utilizzato, la tipologia di trattamento/rivestimento, o trattamenti come la pulizia del componente o lo sgrassaggio dello stesso.

L'apparecchiatura richiesta per questo tipo di prova consiste in una camera a temperatura controllata, ovvero in grado di mantenere la temperatura desiderata costante per un certo periodo di tempo e sull'intera popolazione di campioni introdotti nella camera di prova.

Siccome i campioni testati per sviluppare questa tesi appartengono alla categoria APP 5, le condizioni di prova attuate secondo le normative FCA adottate sono:

- Temperatura = 125°C;
- Tempo = 1000 ore max.

Per garantire il superamento della prova, il campione in esame non deve presentare, al termine del test, alcun segno di deformazione fisica, bruciature, fenomeni di delaminazioni, craterizzazioni della superficie.

I segni di danneggiamento, come crepe, scheggiature, rotture, sono da considerarsi come un fallimento e quindi tale risultato va inteso come il non superamento della prova di hot storage da parte del campione in esame, a condizione che, tale danno, non sia stato procurato dal fissaggio all'interno della camera o la manipolazione iniziale del componente. Di seguito in tabella 5 si riportano schematicamente le condizioni di prova ed i requisiti per il superamento della stessa.

Tabella 5: condizioni della prova di hot storage e requisiti per il suo superamento.

Codice componente	Temperatura (°C)	Tempo (ore)	Requisiti
APP-5	125	1000	No segni di deformazioni fisiche, bruciature, delaminazioni o craterizzazioni. Crepe, scheggiature e rotture sono da considerarsi come fallimento della prova.

4.3 Thermal Shock test

Il test di shock termico nel nostro caso viene utilizzato per determinare la resistenza di dispositivi contenenti circuiti elettrici quando sottoposti a variazioni di temperatura improvvisi: la prova è infatti opportunamente sviluppata per esporre i campioni ad una serie di escursioni termiche a bassa ed alta temperatura in modo tale che si possa testarne la resistenza fisica.

Anche in questo caso il test potrebbe risultare distruttivo per alcune tipologie di campioni.

L'apparato di prova può consistere in una singola camera in grado di controllare sia le alte che le basse temperature, oppure in una doppia camera in cui da un lato le temperature vengono mantenute alte, dall'altro basse.

La camera, o le camere, dovranno essere stabilizzate alle temperature richieste prima dell'inizio della prova. Se nella camera di prova vengono inseriti più campioni, questi dovranno essere distanziati ad una distanza di circa 13 mm ed allineati nel modo più consono possibile in modo tale che venga consentito il massimo trasferimento di calore dalla camera ad ogni singolo componente in esame.

Se è il sistema a due camere ad essere utilizzato, il tempo di trasferimento dei campioni da una camera all'altra dovrà necessariamente essere inferiore a due minuti. Se invece si predilige il sistema ad una singola camera, allora sarà la variazione di temperatura e la sua stabilizzazione ad essere necessariamente inferiore a due minuti.

Nel nostro caso, si è lavorato con una singola cella contenente all'interno due camere separate: quella superiore mantenuta ad alta temperatura, quella inferiore mantenuta a bassa temperatura. I campioni passano automaticamente da una camera all'altra all'interno della cella per mezzo di una "piattaforma-ascensore" automatizzata.

I nostri campioni in esame appartenenti alla categoria di materiali APP 5, vengono testati nelle condizioni di prova mostrate in tabella, per un numero di cicli pari a 500.

I requisiti affinché il campione sia resistente allo shock termico sono che non presenti alcuna delaminazione o cracking sulla superficie del materiale. Le condizioni di prova ed i requisiti necessari al suo superamento sono mostrate schematicamente in tabella 6.

Tabella 6: condizioni di prova e requisiti necessari per il superamento del test di shock termico.

Step di un singolo ciclo	Condizioni di prova		Requisiti
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	
1	-40	15	Assenza di delaminazione e cracking superficiale
2	25	0	
3	85	15	
4	25	0	

4.4 Thermal Humidity test

In questo specifico test i dispositivi elettronici sono esposti ad alte temperature e contemporaneamente a condizioni di umidità relativa importanti. In questo modo è possibile simulare le condizioni a cui normalmente possono essere sottoposti durante tutta la vita utile del veicolo.

Attraverso la simulazione delle condizioni di prova, è possibile valutare eventuali guasti a cui può incorrere il dispositivo come i cortocircuiti, generati da condizioni quali l'ossidazione o la corrosione galvanica dei metalli, o da condizioni quali l'assorbimento di acqua. Quest'ultimo caso, oltre a poter causare cortocircuiti, può portare alla generazione di rigonfiamenti nel materiale, con conseguenti perdite di adesione del rivestimento metallico sul substrato, perdita di tenuta e perdita di conformità e omogeneità nel coating.

La procedura richiede che il componente da testare venga inserito all'interno di un'apposita camera e mantenuto ad una temperatura di 85°C. Contemporaneamente, nella camera, viene introdotta dell'acqua sotto forma di vapore, in modo tale che l'umidità relativa raggiunga un valore dell'85%. Queste condizioni vengono mantenute per un totale di 1000 ore.

Per poter considerare superato questo test, un dispositivo elettronico deve possedere, al termine della stessa alcuni fondamentali requisiti. Innanzitutto i componenti testati non devono mostrare alcun segno di deformazione fisica, bruciature e delaminazione. Non devono mostrare inoltre alcuna tipologia di corrosione dovuta alla presenza di umidità. Le condizioni di prova ed i requisiti necessari al suo superamento sono mostrate schematicamente in tabella 7.

Tabella 7: condizioni di prova e requisiti necessari per il superamento del test di thermal humidity.

Condizioni di prova			Requisiti
Temperatura (°C)	Umidità relativa (RH%)	Tempo (ore)	No deformazione fisica, segni di bruciature, no delaminazione e corrosione
85	85	1000	

CAPITOLO 5

5.1 Risultati e discussione

5.1.1 Risultati delle analisi condotte al SEM e al microscopio ottico

Campione in PA4T additivato realizzato con processo LDS

Le prime immagini sono quelle ottenute al microscopio ottico. Dall'immagine in **figura 27** si può facilmente notare come il processo di lucidatura su questo campione abbia portato alla generazione di un distacco tra il materiale plastico base e gli strati di rivestimento metallici (come evidenziato in foto).

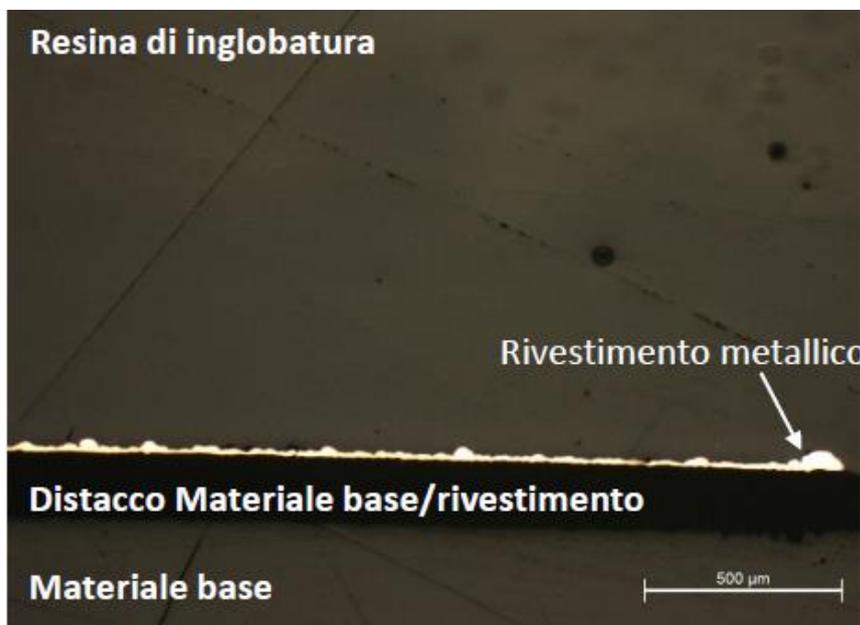


Figura 27: immagine al microscopio ottico rovesciato del campione di riferimento in PA4T additivato. L'immagine ottenuta mostra un netto distacco tra materiale base e rivestimento metallico dovuto al processo di lucidatura meccanica.

Se non si considerasse il distacco generato a seguito della lucidatura meccanica, è possibile evidenziare dalla foto, come il rivestimento metallico appaia piuttosto costante e compatto, sebbene siano presenti alcuni punti in cui lo spessore è notevolmente maggiore rispetto al resto del rivestimento.

Anche ad ingrandimenti maggiori (100x) non si osservano difetti come vuoti, cricche o rotture all'interno del rivestimento di rilevante importanza, ma si nota come

effettivamente siano presenti in maniera costante dei punti in cui il rivestimento metallico sia effettivamente più abbondante rispetto ad altri (vedi figura 28).

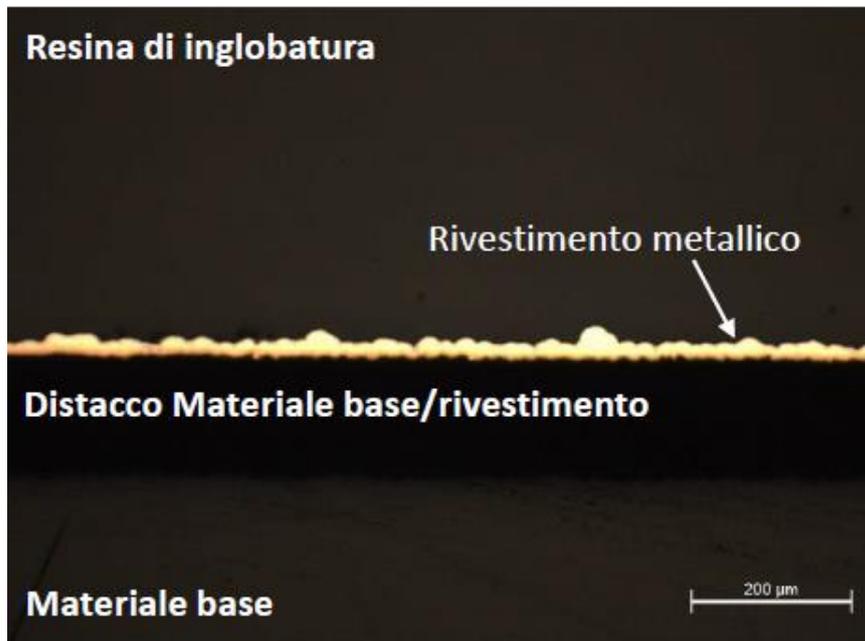


Figura 28: ingrandimento a 100x dell'immagine 27.

Ad ingrandimenti ancora maggiori, 200x e 500x (figure 29 e 30 rispettivamente) si evidenziano perfettamente i due strati metallici principali, ovvero lo strato di rame e nichel, con una piccola aggiunta di fosforo in quest'ultimo strato. Lo strato di rame è rappresentato da uno spessore compreso tra i 10 e i 40 μm , lo strato composto da nichel invece appare avere uno spessore notevolmente inferiore, tra i 2.9 e 3.5 μm . Tali spessori sono in linea con quanto atteso e depositato. Non si evidenziano neanche a questi ingrandimenti distacchi netti tra i due strati dovuti alla presenza di vuoti o cricche, sinonimo della buona e corretta adesione tra i due, anche dopo aver effettuato diversi cicli di lucidatura. I puntini neri che si evidenziano in foto a sinistra potrebbero essere dovuti a distacco di materiale dovuto alla pulizia meccanica del pezzo, quindi non necessariamente a vuoti già presenti in fase di generazione dello strato metallico. La stessa cosa vale per le righe che si evidenziano lungo tutto lo spessore del rivestimento.

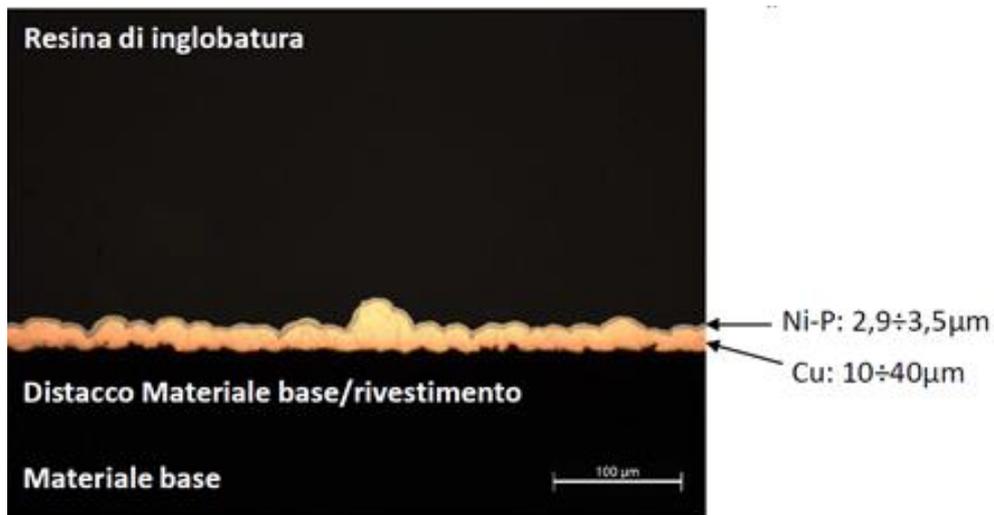


Figura 29: immagine al microscopio ottico rovesciato ingrandita a 200x del campione di riferimento in PA4T additivato. Si pongono in evidenza i due strati metallici principali, rame e nichel.

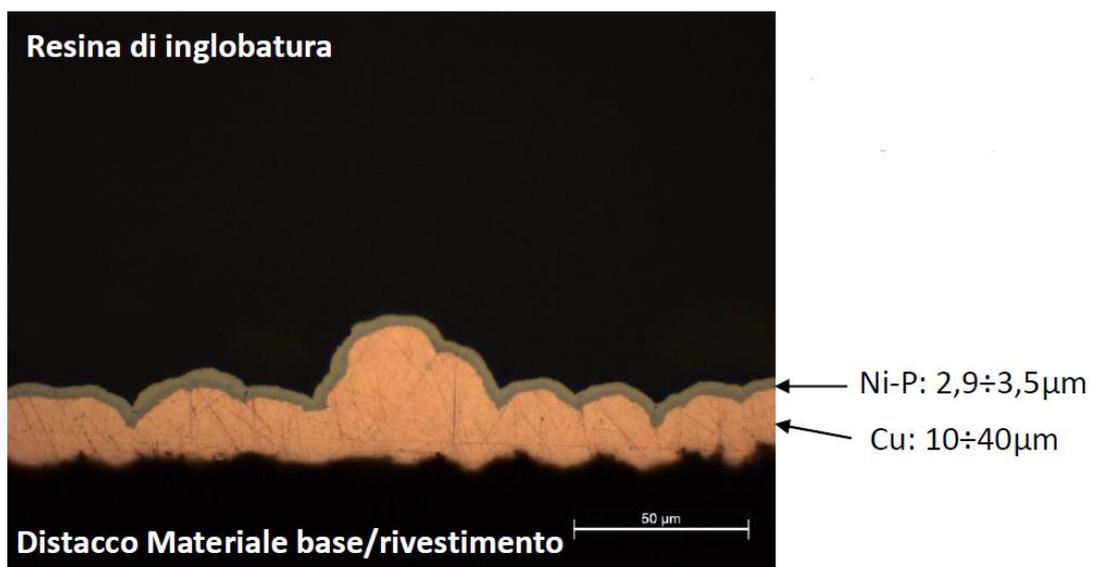


Figura 30: immagine al microscopio ottico rovesciato ingrandita a 500x del campione di riferimento in PA4T additivato. Si pongono in evidenza i due strati metallici principali, rame e nichel.

Ingrandendo il particolare nella foto precedente (figura 31) si nota che lo strato di Ni-P appare composto da due differenti strati, uno di colore più chiaro (quello superiore) ed uno di colore più scuro (quello inferiore adeso allo strato di rame).

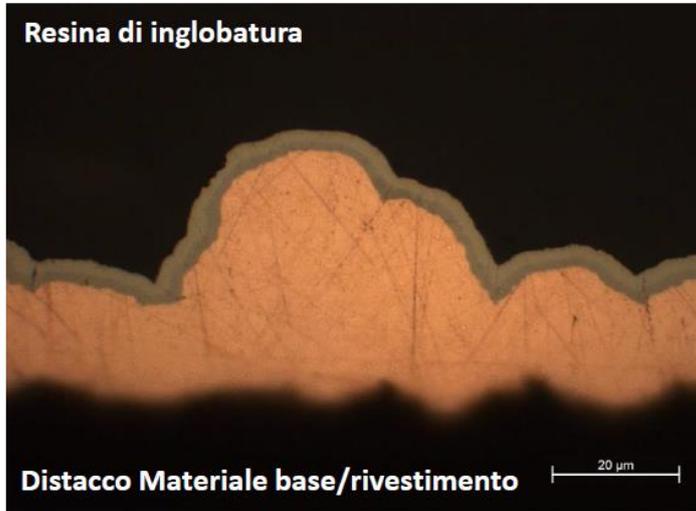
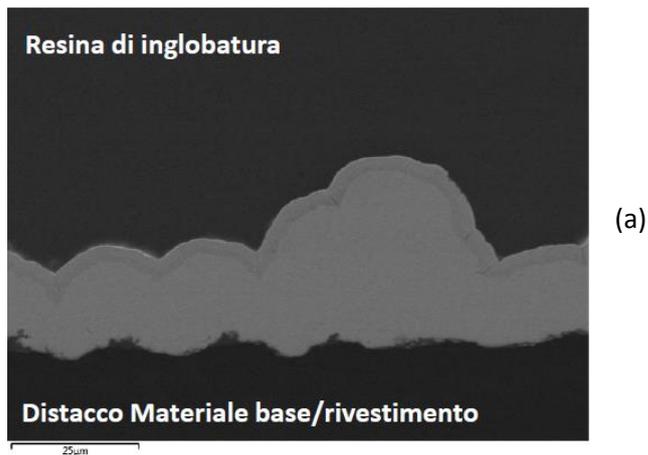


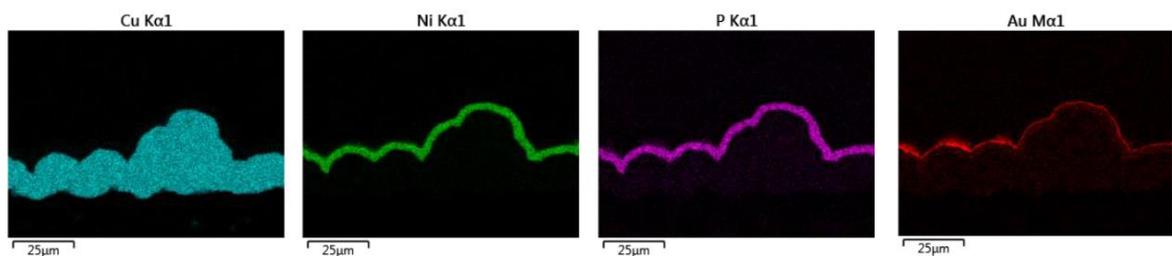
Figura 31: immagine ottenuta al microscopio ottico rovesciato ingrandita a 1000x del campione di riferimento in PA4T additivato. Si pongono in evidenza i due differenti strati nel coating costituito da nichel.

Per indagarne la composizione si sfrutta la microanalisi mediante sonda EDS contenuta all'interno del microscopio elettronico a scansione (SEM), che permette analisi qualitative puntuali di componenti di ridotte dimensioni e rivestimenti. Quest'analisi chimica viene realizzata misurando l'energia e la distribuzione dell'intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione.

L'analisi chimica tramite sonda EDS viene effettuata a partire dall'immagine, dello stesso particolare, catturata al SEM (come mostrato in figura 32). Si conferma che lo strato del rivestimento metallico più interno, ovvero quello attaccato al substrato polimerico sia effettivamente costituito da rame, quello interno da una miscela di nichel e fosforo e quello esterno da un sottile strato di oro (come mostrato negli spettri colorati ottenuti tramite EDS).



(a)



(b)

Figura 32: l'immagine a) è ottenuta al microscopio elettronico a scansione (SEM) sul campione di riferimento in PA4T additivato. Nell'immagine b) si evidenziano le mappe EDS ottenute sull'immagine precedente.

Ingrandendo una porzione dell'immagine ottenuta al SEM si può mettere in evidenza il sottile strato di Au che raggiunge i 160 nm circa di spessore (figura 33).

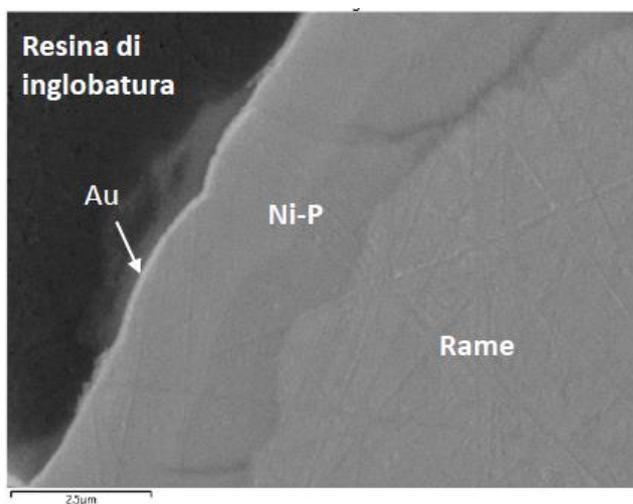


Figura 33: particolare ingrandito al SEM per mettere in evidenza il sottile strato di oro come rivestimento superficiale del coating metallico.

Nelle rispettive mappe EDS rappresentative della distribuzione degli elementi all'interno del campione è possibile notare come la distribuzione del rame sia poco uniforme ai bordi, sinonimo della presenza effettiva di rame nello strato inferiore di nichel, che appare così di un colore più scuro. Questo aspetto potrebbe non essere negativo, in quanto i due strati, miscelandosi potrebbero portare ad una maggiore proprietà di adesione tra gli stessi.

A conferma della presenza di rame nello strato inferiore di nichel, si riportano di seguito gli spettri qualitativi e quantitativi RX rappresentativi di entrambi gli strati di nichel (figura 34).

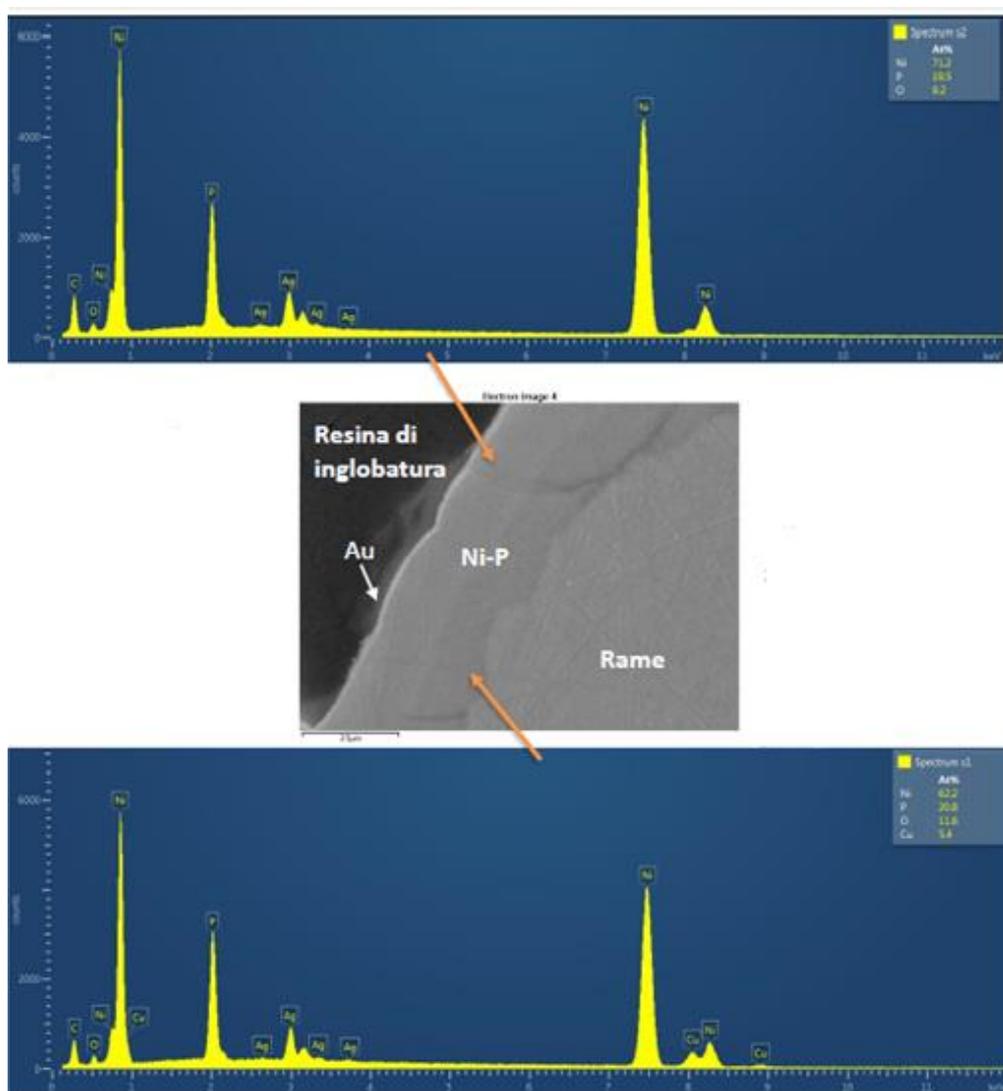


Figura 34: spettri qualitativi e quantitativi ottenuti attraverso RX, rappresentanti i due diversi strati di nichel.

Analisi sul campione in ABS realizzato con il processo SSAIL

Le prime analisi micrografiche effettuate sfruttano anche in questo caso il microscopio ottico. Di seguito si propone un'immagine rappresentativa del rivestimento metallico del campione in esame ad ingrandimento 500x (figura 35). In questo caso non si nota un netto distacco del rivestimento metallico ma il coating sembra non aderire correttamente con il substrato polimerico in particolare in alcune zone. Ciò potrebbe essere dovuto ad un non perfetto processo di lucidatura meccanica antecedente l'inizio della prova, tuttavia, non essendoci un distacco così netto tra il rivestimento e la superficie polimerica, è probabile che in fase di deposizione metallica fossero già presenti dei vuoti tra il coating metallico e il materiale di supporto. Un'altra osservazione che potrebbe validare questa considerazione è che la forma e la geometria del coating sono molto disomogenei lungo tutta l'interfaccia presa in considerazione. Non si nota la presenza di cricche rilevanti, ma di qualche vuoto nello strato di rame.

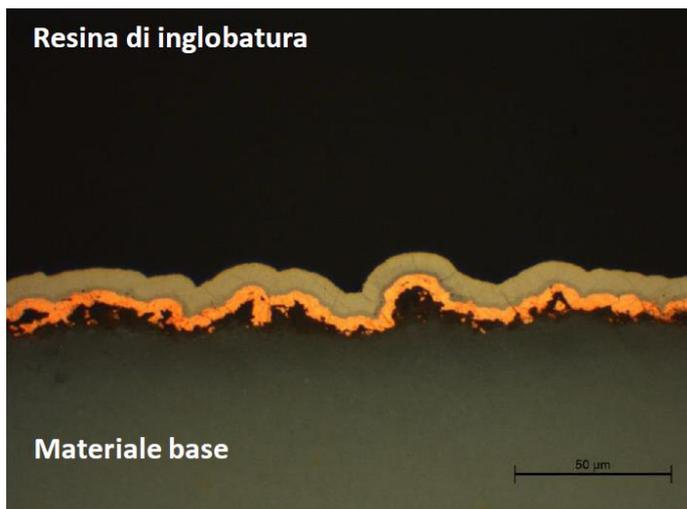


Figura 35: immagine ottenuta al microscopio ottico rovesciato con ingrandimento 500x del campione di riferimento in ABS.

L'ingrandimento a 1000x della foto precedente mostra perfettamente anche in questo caso la presenza di due diversi strati di Ni-P, uno più chiaro ed uno più scuro inferiore. Si mettono in evidenza gli spessori degli strati di Ni e Cu: rispetto al campione precedente, lo spessore dello strato di rame è nettamente inferiore, portando come risultato ad uno spessore totale del coating inferiore.

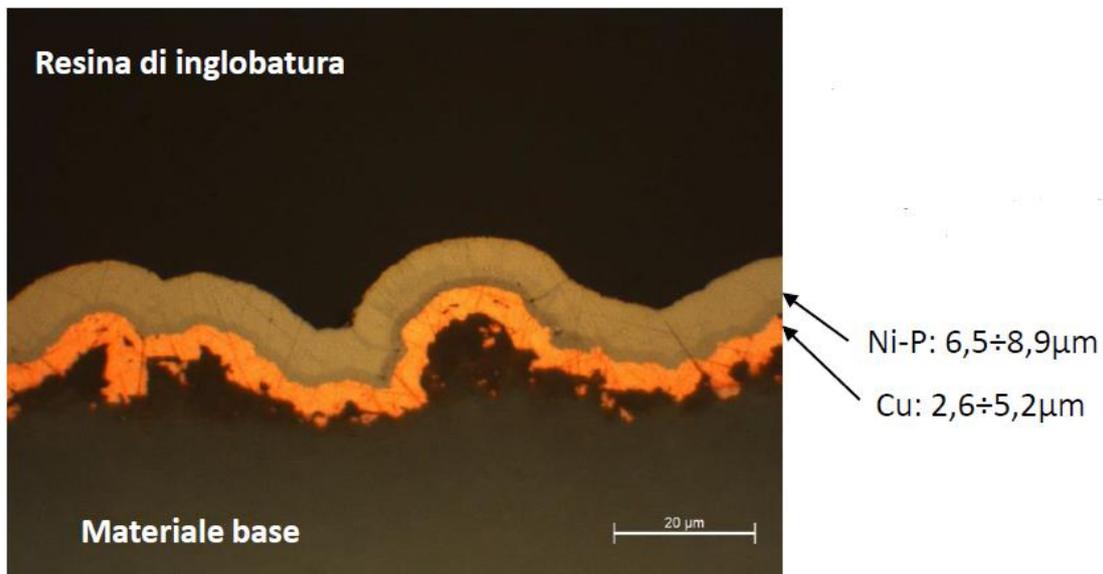


Figura 36: immagine ottenuta al microscopio ottico rovesciato con ingrandimento 1000x del campione di riferimento in ABS.

Dall'immagine ottenuta al SEM, in figura 37, dello stesso particolare descritto in precedenza, si ottengono le mappe EDS rappresentative della distribuzione degli elementi all'interno del campione (in figura 38). Si osserva come, anche in questo caso, si ha la presenza del rame all'interno dello strato di nichel. Come già affermato, è possibile che questa situazione sia favorevole nell'aumentare le proprietà di adesione tra i due strati.

Si riscontra però anche la presenza di poco rame lungo l'interfaccia con il polimero: ciò non ci fa escludere che probabilmente il coating sia stato danneggiato durante il processo di lucidatura.

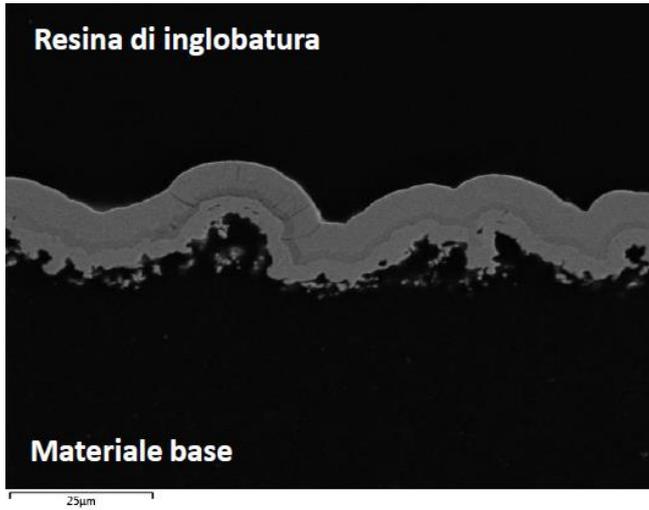


Figura 37: immagine ottenuta al microscopio elettronico a scansione (SEM) sul campione di riferimento in ABS.

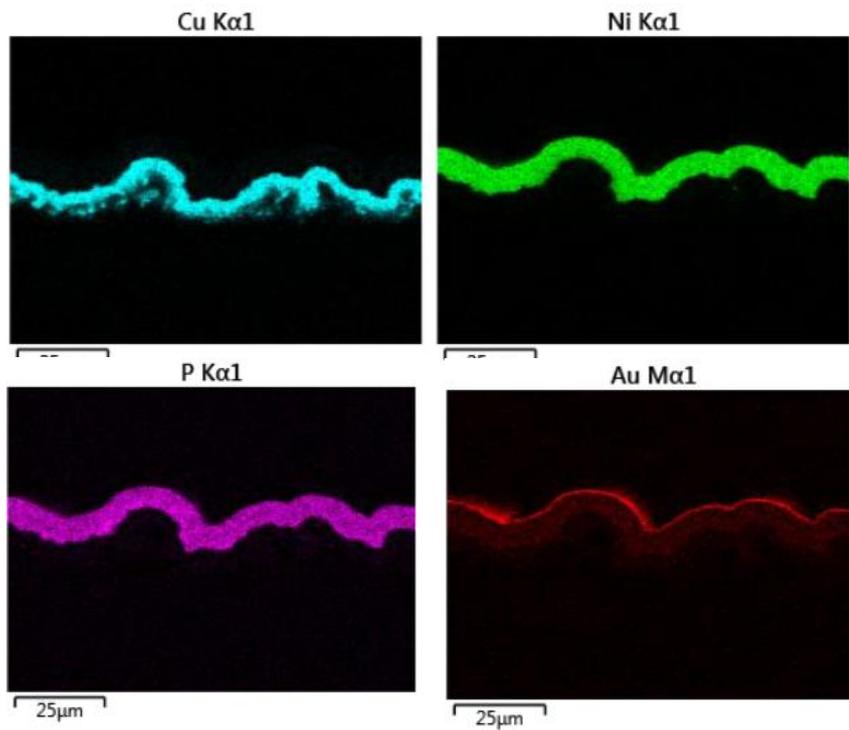


Figura 38: mappe EDS ottenute dall'immagine in figura 37 del campione in ABS. Si evidenzia la posizione degli elementi costituenti lungo tutto lo spessore del coating.

Il sottile strato di oro del coating metallico preso in esame ha uno spessore compreso tra 185 e 260 nm circa, come mostrato in figura 39.

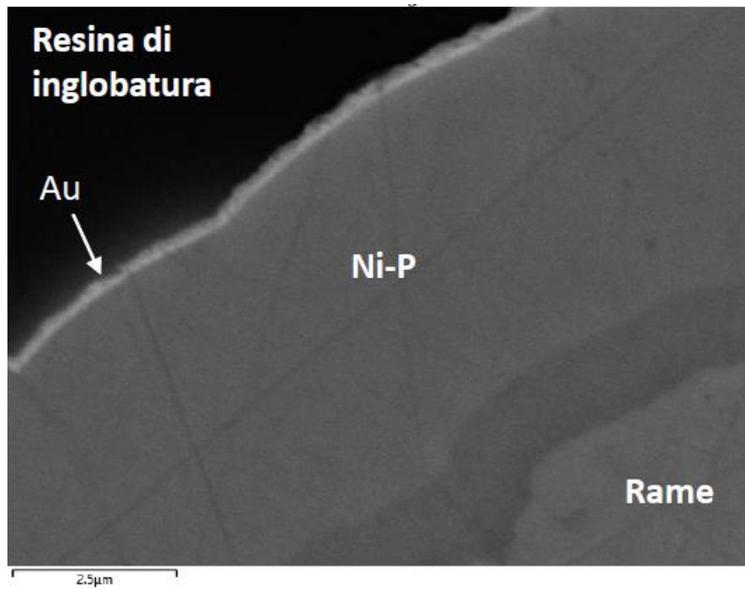


Figura 39: particolare ingrandito al SEM per mettere in evidenza il sottile strato di oro come rivestimento superficiale del coating metallico.

Analisi sul campione in PC/ABS realizzato con il processo SSAIL

L'immagine ottenuta al microscopio ottico rappresentativa del rivestimento metallico del campione preso in esame è mostrata in figura 40. Lo strato di rivestimento metallico è composto da uno strato di rame, di spessore disomogeneo, uno strato di Ni-P ed uno strato di oro.

Lo strato di rame, oltre ad essere molto disomogeneo, contiene anche all'interno dei macro-vuoti e parecchi difetti tra cui vuoti e mancanze di porzioni di materiale. Non si osserva distacco tra quest'ultimo e il materiale base. Lo strato di oro nel caso in esame è ben visibile già ad ingrandimenti di 500x poiché, durante il processo di lucidatura è avvenuto un distacco tra lo strato di oro e lo strato di Ni-P sottostante.

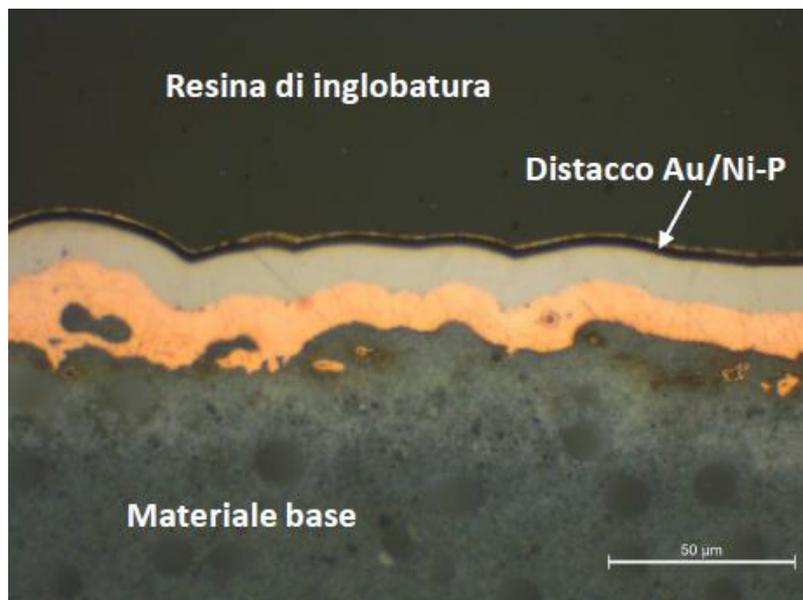


Figura 40: immagine rappresentativa del rivestimento metallico del campione in PC/ABS, ottenuta tramite microscopio ottico rovesciato ad ingrandimenti 500x.

Ad ingrandimenti maggiori (vedi figura 41) si ha la possibilità di visualizzare meglio eventuali difetti e valutare opportunamente lo spessore, che nel caso del campione in esame risulta essere inferiore rispetto allo spessore totale del coating metallico del campione ottenuto tramite processo LDS e piuttosto disomogeneo. Non si osserva la presenza dello strato più scuro di Ni-P.

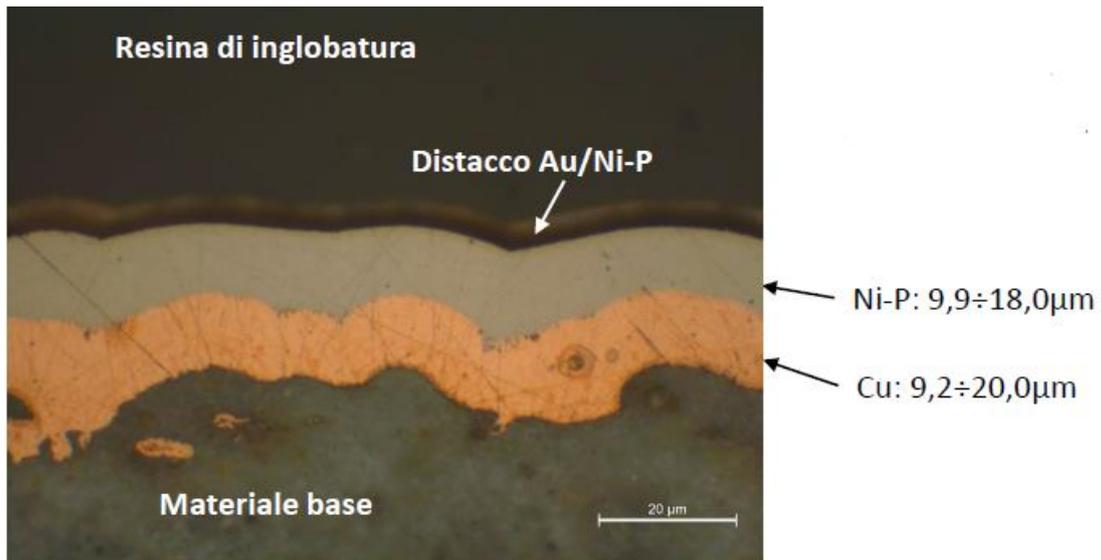


Figura 41: immagine ottenuta al microscopio ottico rovesciato con ingrandimento 1000x del campione di riferimento in PC/ABS.

Attraverso il microscopio elettronico a scansione è possibile ottenere un'immagine più accurata (in figura 42) del distacco tra lo strato sottile di oro e lo strato di nichel. Come si nota, immediatamente al di sotto dello strato di oro si osservano dei residui dello strato di Ni-P, confermato poi dalle mappe EDS ottenute sullo stesso particolare (vedi immagine in figura 43).

Lo spessore dello strato di oro è sottile e concorde con gli altri tre campioni analizzati: lo spessore è compreso tra 170-290 nm circa.

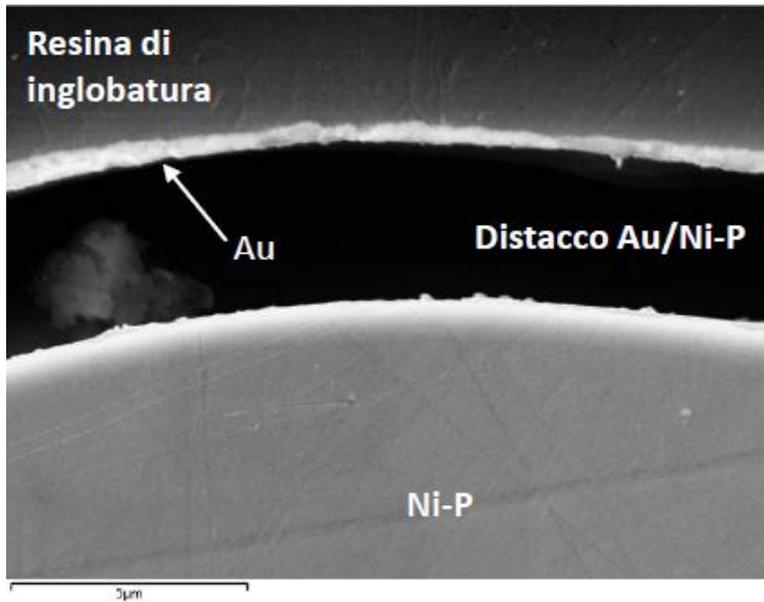


Figura 42: immagine ottenuta al microscopio elettronico a scansione (SEM) sul campione di riferimento in PC/ABS. Si evidenzia molto bene il distacco tra lo strato di nichel e quello di oro.

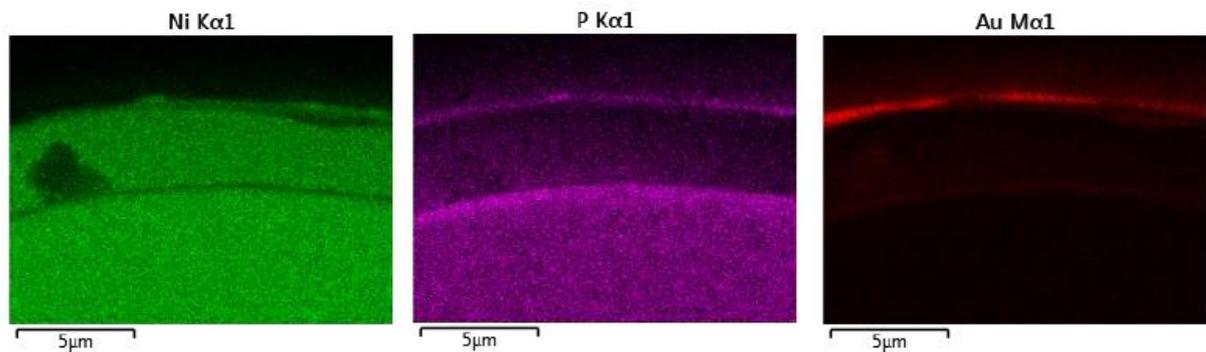


Figura 43: mappe EDS ottenute dall'immagine in figura 42 del campione in PC/ABS. Si evidenzia la posizione degli elementi costituenti gli strati più superficiali del coating metallico.

Analisi sul campione in PA6 realizzato con il processo SSAIL

Le prime immagini rappresentative del rivestimento metallico del campione preso in esame costituito da un substrato di poliammide 6 sono state ottenute attraverso il microscopio ottico. Come per il resto dei campioni, il rivestimento appare composto da tre strati, uno di rame di spessore molto disomogeneo, uno di nichel-fosforo ed uno di oro (come mostrato nell'immagine in figura 44).

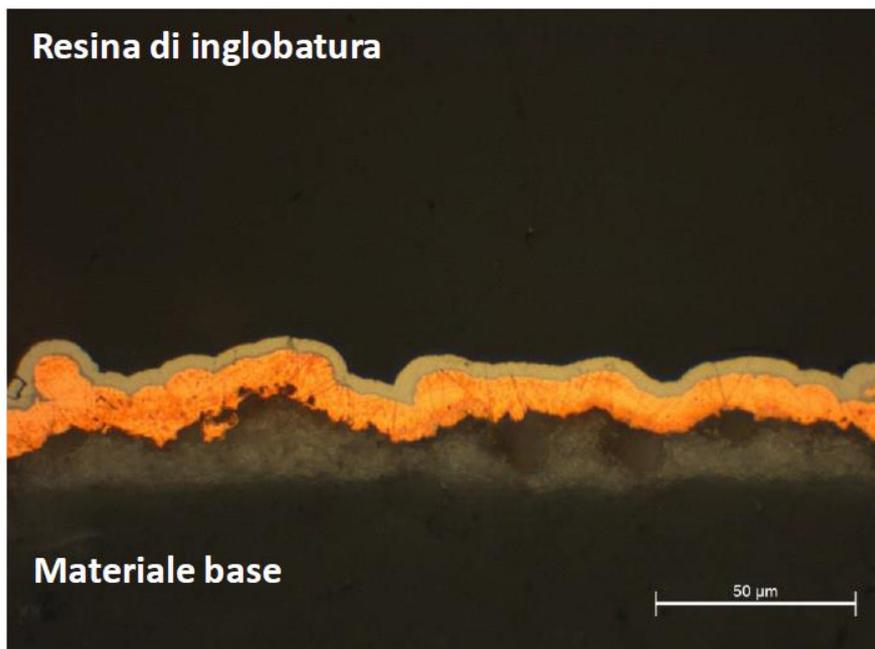


Figura 44: immagine rappresentativa del rivestimento metallico del campione in PA6, ottenuta tramite microscopio ottico rovesciato ad ingrandimenti 500x.

Non si osserva alcun distacco generato dalla lucidatura tra il materiale di rivestimento ed il materiale base, ma si osservano, nella parte sinistra dell'immagine alcuni vuoti contenuti all'interno dello strato di rame. Si notano inoltre delle cricature contenute all'interno dello strato di nichel, che risulta però ben adeso allo strato di rame sottostante.

Gli spessori (come mostrato nell'immagine in figura 45) risultano piuttosto ridotti rispetto al campione di riferimento in PA4T generato attraverso il processo LDS. Nel particolare considerato lo spessore massimo risulta essere poco maggiore di 20 µm. Anche per questo campione si osservano due diversi strati di Ni-P con composizione analoga ai campioni precedentemente descritti.

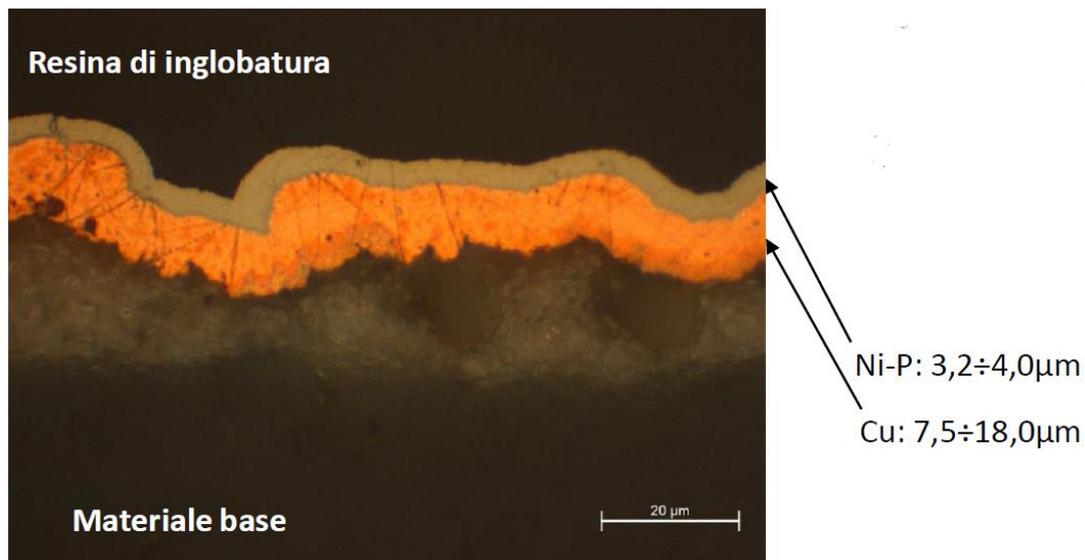


Figura 45: immagine ottenuta al microscopio ottico rovesciato con ingrandimento 1000x del campione di riferimento in PA6. Si evidenziano gli spessori dei due strati principali.

Di seguito si mostrano le immagini mostrate al SEM a due ingrandimenti differenti (figura 46) relative al particolare analizzato. Anche con il microscopio elettronico a scansione si nota molto bene la composizione in strati del rivestimento: ad ingrandimenti maggiori si mette in evidenza il sottile strato di oro con uno spessore di 140-200 nm circa.

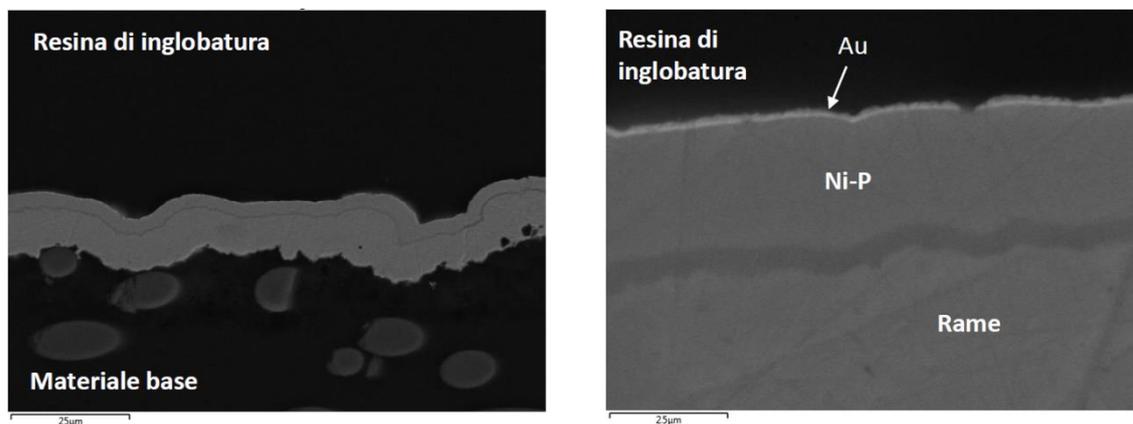


Figura 46: immagini ottenuta al microscopio elettronico a scansione (SEM) sul campione di riferimento in PA6. Ad ingrandimenti maggiori (foto a destra) si evidenzia molto bene il sottile strato di oro superficiale.

Anche in questo caso, a conferma della composizione dei vari strati, si è effettuata un'analisi chimica tramite sonda EDS come mostrato nelle mappe rappresentative la presenza dei vari elementi nei differenti strati in figura 47.

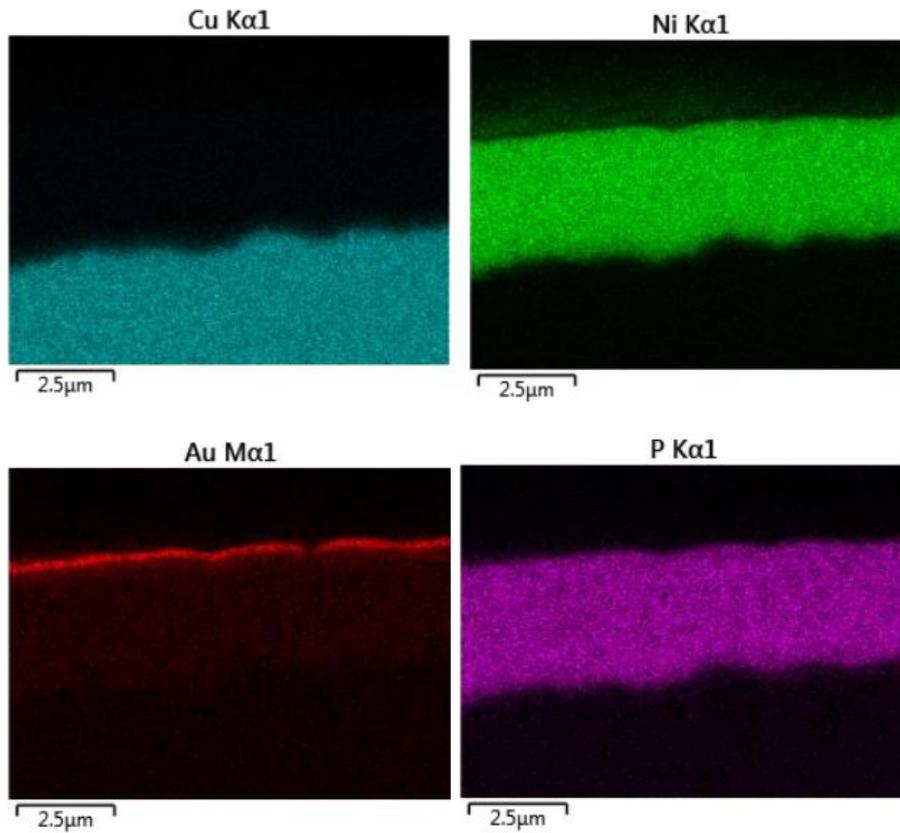


Figura 47: mappe EDS ottenute dall'immagine in figura 46 del campione in PA6. Si evidenzia la posizione degli elementi costituenti i vari strati del coating metallico.

5.1.2 Risultati dell'analisi condotta tramite il test di hot storage

Per valutare e confrontare il comportamento dei campioni in esame, si inizia ad analizzare il campione di riferimento MID, ovvero quello costituito dal materiale PA4T additivato per il processo LDS.

In questo caso, il campione di riferimento non mostra, dopo 1000 ore di permanenza a 125°C (alta temperatura), alcun segno di difetto: non si osservano delaminazioni, deformazioni fisiche, craterizzazioni o rotture del pezzo. E' possibile osservare il campione dopo l'invecchiamento ad alta temperatura in figura 48.



Figura 48: immagine rappresentativa del campione di riferimento in PA4T dopo 750 ore a 125°C.

Il campione in ABS invece ha mostrato, già dopo 250 ore, una degradazione molto evidente della resina che diventa di una colorazione giallastra come mostrato in figura 49, ma durante tutta la permanenza in temperatura, quindi fino a 1000 ore, non si nota alcun segno di distacco o delaminazione. Tuttavia, siccome la resina mostra degradazione già a tempi molto bassi, si considera fallita la prova per il campione in ABS.



Figura 49: immagine del campione in ABS dopo 250 ore a 125°C. La resina presenta una colorazione giallastra segno di una degradazione termica importante.

Il campione in PC/ABS ha mostrato, già durante le prime 250 ore di invecchiamento ad alta temperatura, piccoli segni di delaminazione (come mostrato in figura 50), ma nessun distacco evidente del rivestimento dal substrato plastico. Si considera quindi un leggero danneggiamento del coating ma non un fallimento totale della prova come riportato per il campione in ABS.

Nell'immagine 51 viene mostrato il campione in PC/ABS dopo 250, 500, 750 e 1000 ore. Anche in questo caso, la permanenza fino a 1000 ore nella camera ha portato ad un'ossidazione (annerimento) sulle zone placcate.



Figura 50: immagine rappresentativa del campione in PC/ABS dopo 250 ore a 125°C dimostrante la presenza di piccoli segni di delaminazione.



Figura 51: immagine rappresentativa del campione in PC/ABS dopo (a partire da sinistra) 250, 500, 750 e 1000 ore nelle condizioni di prova.

Il campione in PA6 mostra invece, un comportamento molto simile, se non congruente, a quello del campione di riferimento in PA4T quando trattato tramite invecchiamento ad una temperatura alta e costante. Non si notano infatti segni di degradazione fisica della resina (il colore rimane lo stesso del campione non trattato come mostrato in figura 52), né criccate, delaminazioni o distacchi del rivestimento metallico dal substrato plastico.



Figura 52: immagine rappresentativa del campione in PA6 dopo 750 ore a 125°C.

5.1.3 Risultati dell'analisi condotta tramite il test di thermal shock

Il campione di riferimento MID costituito da PA4T additivato, dopo 500 cicli di invecchiamento accelerato con le condizioni di test descritte precedentemente, non ha mostrato alcun difetto: l'obiettivo infatti era di ottenere dei campioni che, se testati nelle stesse condizioni, non mostrassero alcun segno di delaminazione o cracking superficiale. Il nostro dispositivo di riferimento presenta una colorazione non modificata a seguito del trattamento termico e non mostra alcun danneggiamento nel coating superficiale, segno che il materiale costituente il substrato resiste bene agli sbalzi termici repentini e che il processo produttivo LDS è ottimale alla generazione di un coating metallico superficiale in grado di sopportare correttamente questi stessi shock termici. Di seguito, nell'immagine 53, viene mostrata la foto del campione a seguito dell'analisi termica.



Figura 53: immagine del campione di riferimento in PA4T additivato a seguito dell'analisi di shock termico dopo 500 cicli nelle condizioni di lavoro.

Il campione costituito da substrato polimerico in ABS mostra invece, rispetto al campione di riferimento, rotture nel coating metallico già dopo 250 cicli di shock termico (come mostrato in figura 54). Questo dato potrebbe già portare alla conclusione del test in quanto il campione non risponde correttamente ai requisiti richiesti per il superamento della prova. Tuttavia, volendo portare al limite l'analisi, si procede a continuare la prova fino a 500 cicli di trattamento termico.

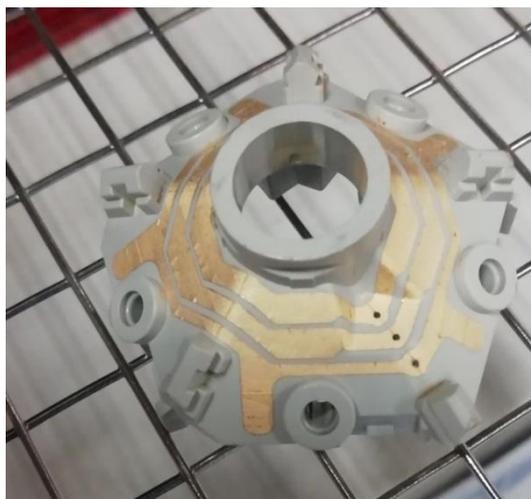


Figura 54: immagine del campione in ABS a seguito dell'analisi di shock termico dopo 250 cicli nelle condizioni di lavoro. Si evidenziano già dopo la metà dei cicli alcune rotture del coating metallico.

Per quanto riguarda gli ultimi due campioni, ovvero quello costituito da PC/ABS (mostrato nell'immagine 55 a sinistra) e quello costituito da PA6 (mostrato nell'immagine 55 a destra), il comportamento è molto simile. Non si osservano in questi casi rotture o delaminazioni del coating metallico.

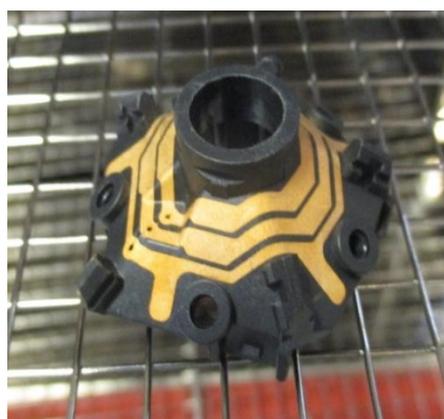
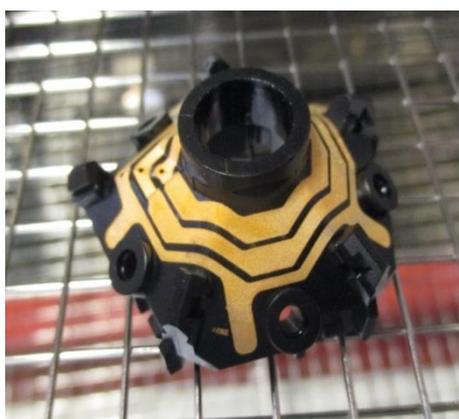


Figura 55: immagini dei campioni in PC/ABS (a sinistra) e PA6 (a destra) a seguito dell'analisi di shock termico dopo 500 cicli nelle condizioni di lavoro. Non si evidenziano difettosità rilevanti.

5.1.4 Risultati dell'analisi condotta tramite il test di thermal humidity

Attraverso il test di thermal humidity è possibile valutare e confrontare il comportamento dei differenti campioni in esame quando sottoposti ad alta temperatura e ad una percentuale piuttosto elevata di umidità residua ambientale. Questo test simula le condizioni e le modalità di guasto quando i componenti/dispositivi elettronici sono esposti a temperature e umidità elevate per tutta la vita utile del veicolo. Questi guasti possono includere cortocircuiti elettrici dovuti all'ossidazione e/o alla corrosione galvanica dei metalli e all'assorbimento di acqua da parte dei materiali. L'assorbimento d'acqua, a sua volta, può anche causare il rigonfiamento dei materiali, causando inevitabili guasti che possono ridurre l'affidabilità di un componente elettronico.

Come ci si aspettava, il campione di riferimento costituito in PA4T mostra un comportamento ottimale quando sottoposto ad invecchiamento termo-umido statico: come mostrato nell'immagine 56 non presenta infatti alcun segno di deformazione fisica, innesco di corrosione, delaminazioni, rotture o craterizzazioni.

Il campione viene poi sottoposto ad un'azione di peeling manuale (non previsto dalla norma adottata) del rivestimento metallico dal substrato plastico per testarne la resistenza ed effettuare un primo test di adesione ed il risultato sul nostro campione di riferimento è stato ottimale. Non risulta alcun segno di distacco tra il rivestimento ed il substrato.



Figura 56: immagine del campione di riferimento in PA4T additivato a seguito dell'analisi di thermal humidity dopo 1000 ore nelle condizioni di lavoro.

Per quanto riguarda il campione in ABS invece, si possono notare dei leggeri distacchi già ad un tempo di analisi di 250 ore (come mostrato nell'immagine 57). Ma a fine analisi, il rivestimento metallico risulta comunque avere una buona adesione con il substrato se

testato attraverso un peeling manuale (non si notano quindi distacchi netti di coating se sollecitato meccanicamente).



Figura 57: immagine del campione in ABS a seguito dell'analisi di thermal humidity dopo sole 250 ore nelle condizioni di lavoro. Si notano leggeri distacchi del coating metallico.

Il campione costituito da PC/ABS invece non presenta segni di deformazioni fisiche, delaminazioni del rivestimento o rotture. La prova di peeling manuale risulta essere fallimentare per il campione in esame, in quanto, come è possibile notare nell'immagine 58, intere parti di coating sono facilmente rimovibili, segno che, in presenza di umidità, questo blend possa non essere l'opzione migliore per fungere da substrato rivestito tramite tecnica SSAIL. Ovviamente sarà necessario effettuare ulteriori test (come quelli di adesione) per valutare se il comportamento è effettivamente quello evidenziato.



Figura 58: immagine del campione in PC/ABS testato con peeling manuale a seguito dell'analisi di thermal humidity. Si nota come il coating metallico si stacca interamente dal substrato polimerico.

Il campione in poliammide sembrerebbe avere un comportamento molto simile al campione di riferimento in PA4T (mostrato in figura 59). Il rivestimento sembra essere ben adeso alla superficie del substrato in quanto, dopo essere stato sottoposto ad invecchiamento ad alta temperatura ed in presenza di umidità non mostra distacchi tra il coating ed il substrato se sottoposto ad un'azione di peeling del circuito.



Figura 59: immagine del campione in PA6 a seguito dell'analisi di thermal humidity dopo 500 ore nelle condizioni di lavoro.

5.2 Conclusioni

Per concludere si confrontano i diversi campioni sulla base delle analisi effettuate e delle loro caratteristiche.

Iniziando il confronto sfruttando le immagini al *microscopio ottico* ed *elettronico a scansione*, è possibile evidenziare delle differenze già abbastanza rilevanti per quanto riguarda la sezione del rivestimento metallico. Il campione in PA4T additivato per LDS, a differenza degli altri tre campioni in analisi, presenta un netto distacco tra lo strato più inferiore del coating (ovvero lo strato di rame) ed il substrato polimerico a seguito del processo di lucidatura meccanica effettuato. Ciò potrebbe implicare una forza di adesione tra la matrice plastica ed il coating non adeguata. Tuttavia il rivestimento risulta costante (a meno di qualche zona in cui è più abbondante) e sicuramente molto compatto: non si evidenziano difetti rilevanti come vuoti o cricche.

Il campione costituito da substrato in ABS invece non mostra, come anticipato, il distacco tra rivestimento e substrato ma il coating sembrerebbe comunque non aderire correttamente con il polimero che funge da matrice. Una possibile causa potrebbe essere la presenza di innumerevoli vuoti e porzioni di materiale di rivestimento mancanti: è possibile quindi che il materiale ABS possa risultare più difficilmente rivestibile con il processo SSAIL senza la presenza di additivi che aiutino il processo di metallizzazione. Anche la forma e la geometria del rivestimento appaiono molto disomogenee ma non sono presenti zone in cui il coating sia più abbondante.

Il campione in PC/ABS non mostra anch'esso un distacco netto del coating dopo il processo di lucidatura. Si notano sicuramente delle disomogeneità e vuoti all'interno dello strato inferiore costituito da rame, che però non sembrerebbero inficiare l'adesione con il substrato polimerico. In questo caso il rivestimento appare più continuo, compatto e omogeneo rispetto al campione in ABS.

Il campione costituito da PA6 non mostra un distacco netto tra il rivestimento ed il materiale polimerico base ma presenta molti vuoti contenuti all'interno dello strato di rame e cricche contenute all'interno dello strato di nichel (rimane comunque adeso dopo il processo di lucidatura allo strato sottostante). La forma del rivestimento è sicuramente molto disomogenea, ma abbastanza compatto.

Volendo poi effettuare un confronto sugli spessori in gioco del rivestimento, è necessario prendere come riferimento il campione costituito da PA4T realizzato attraverso il processo LDS. In questo caso gli spessori sono i più simili in assoluto a quelli desiderati: uno strato di

rame più abbondante (tra i 10 e i 40 μm), uno strato di nichel tra i 3 e 3.5 μm e lo strato di oro di circa 160 nm (utilizzato esclusivamente come finishing superficiale). Si anticipa che lo spessore dello strato di oro superficiale risulta essere circa costante per tutti i campioni in esame, quindi non verrà analizzato nel dettaglio.

Per quanto riguarda gli altri due strati invece, si sono presentate delle notevoli differenze a livello di spessore tra i campioni realizzati con la tecnica SSAIL e il campione di riferimento realizzato con la tecnica LDS.

Nello specifico, il campione in ABS mostra uno spessore dello strato portante il rivestimento, ovvero lo strato di rame, nettamente inferiore rispetto allo standard di riferimento: si misura uno spessore compreso tra 2.6 e 5.2 μm . Come già preannunciato e come sicuramente validato dalla misurazione degli spessori degli strati del coating, il materiale base in ABS risulta essere sicuramente meno rivestibile con il processo SSAIL e quindi non risulta essere il materiale più adeguato a fungere da substrato polimerico per dispositivi MID realizzati con questa tecnica.

I campioni in PC/ABS e PA6 invece risultano avere degli spessori piuttosto simili per quanto riguarda lo strato di rame: per il primo citato il range dello spessore è compreso tra i 9,2 e 20 μm , per il secondo tra 7,5 e 18. Sono spessori accettabili ma non sicuramente migliori rispetto al campione di riferimento.

Confrontando infine l'adesione tra i vari strati del rivestimento metallico, si può affermare che tutti i campioni si comportano all'incirca allo stesso modo: non si evidenziano infatti distacchi netti tra lo strato di nichel e lo strato di rame. Questa affermazione è validata dall'analisi della composizione dei vari strati effettuata, che pone in evidenza la presenza di rame anche all'interno dello strato di nichel. Un piccolo appunto va fatto per il campione in PC/ABS dove si nota un distacco abbastanza netto tra lo strato di oro e quello di nichel.

Sicuramente il campione in PA4T realizzato con la tecnica LDS, a seguito dell'analisi dell'interfaccia tra coating e substrato polimerico risulta essere il migliore, sia a livello di compattezza del rivestimento che a livello di spessori, sebbene si sia riscontrato quel distacco netto tra il coating e la matrice polimerica a seguito del processo di lucidatura (cosa ovviamente da non trascurare e da indagare poiché potrebbe essere deleteria per la resistenza del rivestimento). La tecnica SSAIL tuttavia risulta essere una buona candidata per sostituire il processo LDS, purché ovviamente venga scelto un substrato polimerico opportuno.

Per quanto riguarda il test di *hot storage*, i campioni in esame risultano avere un comportamento molto differente tra di loro. Se il campione di riferimento in PA4T ha risposto molto bene alla conservazione ad alta temperatura per 1000 ore, non si può dire lo stesso per il campione in ABS. Quest'ultimo infatti mostra già dopo 250 ore una degradazione evidente della resina, segno che ovviamente l'ABS non può essere utilizzato in alcun modo se l'applicazione dell'MID dovrà permanere per periodi molto lunghi ad alta temperatura. Tendenzialmente l'ABS, al di là di possibili additivazioni con stabilizzanti termici o formulazioni particolari, non è un polimero famoso per le sue proprietà termiche ad alta temperatura, infatti il risultato è KO al primo step (250 ore). Tuttavia è un materiale preso in considerazione perché ha un'ottima capacità ad essere attivato e rivestito: in certe formulazioni specifiche viene utilizzato proprio come polimero da rivestire a scopo puramente decorativo. Per tale motivo viene scelto tra i materiali di supporto da testare. Sicuramente l'utilizzo di temperature così alte come 125°C ha oggettivato come, ad oggi, la soluzione di utilizzare l'ABS come substrato è sicuramente molto debole. Lo scopo di un rivestimento in un dispositivo MID infatti, non è solo quello di rimanere "attaccato" nei punti di interesse, ma siccome è adibito al passaggio di corrente, non è escluso che si possano innescare aumenti di temperatura notevoli, quindi un altro scopo è sicuramente quello di resistere ad aumenti improvvisi di temperatura.

Il campione in PC/ABS risulta essere migliore rispetto al precedente ma già durante le prime 250 ore di invecchiamento mostra piccoli segni di delaminazione, che però non conducono successivamente a distacco del rivestimento.

Il campione in PA6 mostra invece un comportamento molto simile, se non congruente, a quello del campione di riferimento, la resina resiste fisicamente molto bene e non si evidenziano delaminazioni o distacchi.

Anche in questo caso quindi il campione costituito da ABS sembra essere quello meno opportuno per applicazioni quali MID sottoposte ad alta temperatura per tempi molto lunghi. Ciò però non è dovuto al processo produttivo SSAIL ma proprio alla resistenza termica intrinseca del polimero costituente il substrato.

Di seguito viene mostrata una tabella (tabella 8) riassuntiva relativa alle conclusioni circa il test di hot storage sulle quattro tipologie di campione analizzate:

Tabella 8: schema delle conclusioni relative al test di hot storage. In rosso si evidenziano gli step considerati fallimento, in giallo quelli che riportano alcune difettologie, in verde gli step di superamento del test per il campione di riferimento.

Hot Storage: 1000h @125°C				
Step di controllo	ABS	PC/ABS	PA6	MID
250 h				
500h				
750h				
1000h				

Per quanto riguarda il test di *shock termico*, se il campione di riferimento in PA4T mostra un comportamento congruo alle richieste per il superamento del test, il campione in ABS presenta rotture nel coating metallico già dopo 250 cicli di shock termico. La resina non degrada ma le richieste non vengono completamente soddisfatte dal campione in sé. Il comportamento dei campioni in PC/ABS e PA6 invece è molto simile. Non si osservano in questi casi rotture o delaminazioni del coating metallico. Di seguito viene mostrata una tabella (tabella 9) riassuntiva relativa alle conclusioni circa il test di shock termico sulle quattro tipologie di campione analizzate:

Tabella 9: schema delle conclusioni relative al test di shock termico. In rosso si evidenziano gli step considerati fallimento, in giallo quelli che riportano alcune difettologie, in verde gli step di superamento del test per il campione di riferimento.

Thermal Shock: -40°C / +85°C				
Step di controllo	ABS	PC/ABS	PA6	MID
250 cicli				
500 cicli				

Per quanto concerne il test di *thermal humidity*, quindi la valutazione della resistenza termica in presenza di umidità, il campione di riferimento costituito da PA4T non mostra alcun segno di deformazione fisica, delaminazioni, rotture e tutte quelle difettologie che potrebbero

presentarsi durante un test di questo tipo, validando il superamento della prova da parte di questo campione. Il campione in ABS presenta già ad un tempo inferiore a 250 ore dei distacchi leggeri del coating, tuttavia il rivestimento risulta avere una buona adesione. Il campione in PC/ABS mostra un buon comportamento fino ad un tempo di 1000 ore, oltre il quale, se effettuato un test di peeling manuale, intere parti di coating sono facilmente rimovibili, segno che, in presenza di umidità, questo blend possa non essere l'opzione migliore per fungere da substrato rivestito tramite tecnica SSAIL. Ovviamente sarà necessario effettuare ulteriori test (come quelli di adesione) per valutare se il comportamento è effettivamente quello evidenziato. Se così fosse vorrebbe dire che il blend non è sicuramente il materiale migliore per costituire il substrato del dispositivo MID quando applicato in presenza di umidità a temperature sicuramente al di sopra degli 85°C. Se invece l'adesione risultasse buona, probabilmente il distacco del coating attraverso il peeling manuale potrebbe essere stato dovuto ad un rivestimento della superficie polimerica tramite SSAIL non perfetta. Il campione in poliammide mostra invece un comportamento molto simile al campione di riferimento in PA4T.

Di seguito viene mostrata una tabella (tabella 10) riassuntiva relativa alle conclusioni circa il test di thermal humidity sulle quattro tipologie di campione analizzate:

Tabella 10: schema delle conclusioni relative al test di shock termico. In rosso si evidenziano gli step considerati fallimento, in giallo quelli che riportano alcune difettologie, in verde gli step di superamento del test per il campione di riferimento.

Thermal Humidity: 85°C; 85%RH				
Step di controllo	ABS	PC/ABS	PA6	MID
250 h				
500h				
750h				
1000h				
Peeling manuale				

Sicuramente il materiale migliore per applicazioni nel settore dell'elettronica (e che permette una buona placcatura) è il PA4T, il quale esibisce eccellenti performance nei confronti del plating, è un materiale rinforzato meccanicamente e termicamente grazie alla presenza di una

certa percentuale di fibre di vetro ed è sicuramente il materiale preferito per applicazioni elettroniche ad elevata resistenza termica.

Contrariamente, materiali come l'ABS e il blend PC/ABS non sono abbastanza rigidi per l'utilizzo in applicazioni quali l'elettronica. Essendo infatti caratterizzati da melting point inferiori, potrebbero incorrere in problemi di resistenza termica legata al passaggio della corrente sulle tracce conduttive adibite a circuito oppure problemi sulla stessa resina. Sebbene l'ABS sia un polimero molto metallizzabile (soprattutto tramite electroplating) si è evidenziato come effettivamente sia quello meno resistente in assoluto alle alte temperature, problema decisamente non trascurabile laddove, al passaggio della corrente potrebbe generarsi del calore localizzato e piuttosto intenso. Tanto è vero che solitamente le temperature di utilizzo dell'ABS sono comprese in un range tra 20°C e 80°C. Questo materiale polimerico migliora sicuramente le sue caratteristiche se utilizzato in un blend assieme al policarbonato (mostra una più elevata resistenza al calore), ma di certo non assume caratteristiche simili al materiale additivato di riferimento. Per questo motivo, il materiale ABS viene scartato come possibile matrice per dispositivi MID che lavorino nelle condizioni della categoria APP-5.

Quasi certamente invece, la PA6 potrebbe essere la migliore matrice polimerica per applicazioni nel settore dell'elettronica rispetto ai due materiali precedenti, in quanto risulta avere un'ottimale combinazione tra proprietà termiche e meccaniche, anche grazie al fatto che il campione in esame contiene una percentuale rilevante di fibra di vetro.

Per quanto riguarda invece il processo produttivo, si è evidenziato come, con il materiale giusto, la tecnica SSAIL possa garantire caratteristiche molto simili a quelle che la tecnica LDS conferisce ai dispositivi costituiti da materiale PA4T additivato. Ovviamente il processo SSAIL è ancora largamente in fase di definizione, ma le prospettive di sviluppo sono attualmente molto positive.

5.3 Prospettive future

Le prospettive future del progetto riguardante gli MID sulla qualificazione del processo innovativo di produzione SSAIL e della scelta del materiale migliore a fungere da substrato per questa tecnologia sono sicuramente molto ampie e coinvolgono test di analisi e valutazioni di materiali differenti da quelli già testati.

Sicuramente la prima sfida verterà sulla valutazione della *forza di adesione* tra il coating metallico ed il substrato plastico, attraverso uno strumento generato ad hoc secondo la normativa di riferimento ASTM B533-85. L'obiettivo è valutare la forza necessaria a separare l'intera stratificazione del coating dal substrato, ottenendo così informazioni molto importanti come la corretta (o non) adesione tra i due, la tendenza del materiale substrato in esame ad essere metallizzato, lo spessore del coating e le proprietà meccaniche dello stesso. Questo test potrà confermare oppure no le valutazioni ottenute attraverso l'analisi al microscopio ottico ed il test di thermal humidity che, in particolare, ha scaturito delle criticità rilevanti su alcuni campioni.

La procedura della normativa prevede una strumentazione che sia in grado di effettuare una misurazione della forza di adesione in modo che il coating metallico che viene tirato sia esattamente (e sempre) perpendicolare rispetto alla placchetta plastica generata ad hoc per questo test di analisi.

I campioni che in questo caso sicuramente verranno testati sono quelli costituiti dalla matrice plastica in PA4T (il nostro riferimento), in PC/ABS e PA6. Il campione in ABS viene scartato a causa dei differenti fallimenti che si sono osservati a seguito delle diverse prove effettuate.

Un'altra sfida che sicuramente assumerà un ruolo rilevante sarà la ricerca di *materiali plastici riciclati* che possano fungere da substrato per i dispositivi MID. Il materiale riciclato che attualmente è nelle prospettive di ricerca è il PC/ABS da riciclo meccanico, materiale comunemente utilizzato nel settore automotive e che potrebbe essere riutilizzato per un'applicazione differente. Si prospettano dei test per quanto riguarda campioni generati con il 100% di plastica riciclata e campioni contenenti il 50% di plastica riciclata ed il restante invece plastica pura.

BIBLIOGRAFIA

1. Carezza di semiconduttori: gli impatti sul settore automotive e le soluzioni di SIFA' a supporto dei clienti, 2021, Circular Mobility, *Digital* <https://www.circularmobility.it/blog/dettaglio/carenza-di-semiconduttori-gli-impatti-sul-settore-automotive-e-le-soluzioni-di-sifa-a-supporto-dei-clienti>.
2. Heininger N., Wolfgang J., Bobler H.J., xxxx, Manufacturing of Molded Interconnect Devices from Prototyping to Mass Production with Laser Direct Structuring.
- 3 . Heininger N., 2021, 3D LDS Components for New Production Opportunities, *Microwave Journal*.
4. Tengsuthiwat J., Rangappa Sanjay M., Siengchin S., Pruncu C. I., 2020, 3D-MID Technology for Surface Modification of Polymer-Based Composites: A Comprehensive Review, *Polymers* 12, 1408.
5. Hüske M., Kickelhain J., Müller J., Eßer G., 2001, Laser Supported Activation and Additive Metallization of Thermoplastics for 3D_MIDs.
6. Laser Direct Structuring Technology (LPKF-LDS) for Moulded Interconnect Devices, LPKF Laser & Electronics
7. Ratautas K., Gediminas R., Norkus E., Jagminienė A., Stankevičienė I., 2018, Laser Assisted Selective Metallization of Polymers, 1-3. [DOI: 10.1109/ICMID.2018.8526970]
8. Ratautas K., Jagminienė A., Stankevičienė I., Sadauskas M., Norkus E., Račiukaitis G., 2020, Evaluation and optimisation of the SSAIL method for laser-assisted selective electroless copper deposition on dielectrics, *Results in Physics* 16, 102943.
9. Żenkiewicz M., Moraczewski K., Rytlewski P., Stepczyńska M., Jagodziński B., 2015, Electroless Metallization of polymers, *Archives of Materials Science and Engineering* 74, 67-76.

10. Naundorf G., Wißrock H., 2000, A fundamentally new mechanism for additive metallization of polymeric substrates in ultra fine line technology illustrated for 3D-MIDs, *Galvanotechnik*.
11. Lorusso A., Buccolier G., Nassisi A., Palamà G., Di Giulio M., Siciliano M., Paladini F., Rainò A., Velardi L., Nassisi V., 2008, Modifica superficiale di polimeri da fasci laser UV e IR, *ResearchGate*, [DOI: 277176348].
12. Ravi-Kumar S., Lies B., Lyu Hao, Qin H., 2019, Laser Ablation of Polymers: A Review, *ScienceDirect* 34, 316-327.
13. Bityurin N., Luk'yanchuk B. S., Hong M. H., Chong T. C., 2003, Models for Laser Ablation of Polymers, *American Chemical Society* 103, 519-552.
14. Hashmi S., 2014, Comprehensive Materials Processing, Elsevier, *ProQuest Ebook Central*, [DOI: 1673593].
15. Electroplating, *New World Encyclopedia, Digital*
<https://www.newworldencyclopedia.org/entry/Electroplating>
16. Hashmi, S., 2016, Comprehensive Materials Finishing, Elsevier, *ProQuest Ebook Central*, [DOI: 4675432].
17. Gasperi S., 2005, Deposizioni su plastica ABS – ABS/PC – Poliammide, ATOTECH.
18. Ratautas K., Vosylius V., Jagminienė A., Stankevičienė I., Norkus E., Račiukaitis G., 2020, Laser-Induced Selective Electroless Plating on PC/ABS Polymer: Minimisation of Thermal Effects for Supreme Processing Speed, *Polymers* 12, 2427.
19. Ratautas K., Jagminienė A., Stankevičienė I., Norkus E., Račiukaitis G., 2018, Laser assisted fabrication of copper traces on dielectrics by electroless plating, *ScienceDirect* 74, 367-370.