

## **Tratamento via úmida e o comportamento da deposição do filme de Ni-P depositado a 40<sup>0</sup>C pelo processo electroless sobre a superfície da alumina polida**

Alexander Flacker (CTI) alexflacker@gmail.com

### **Resumo**

A evolução dos materiais e das técnicas utilizadas na fabricação de dispositivos e circuitos eletrônicos atrela a tecnologia de empacotamento dos mesmos para um melhor desempenho, redução de dimensões e menor custo. Este artigo se insere neste contexto visando implantar um processo de baixo custo utilizando um tratamento via úmida para depositar pelo método electroless uma liga metálica de níquel fósforo a temperatura de 40<sup>0</sup>C, sobre uma superfície não condutora (alumina polida Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de pureza 99,6%, permitindo a deposição de ouro que proporcionara a confecção de circuitos eletrônicos. Foi avaliado o tratamento químico bem como as características do filme depositado sobre a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Palavras-chave: Alumina; Electroless níquel-fósforo; tratamento via úmida.

### **1 Introdução**

Deposição electroless (ED) de metais e ligas sobre substratos não metálicos tais como: Alumina, plásticos, polímeros, semicondutores, dielétricos, tecidos e carbono, vem crescendo para uma ampla gama de aplicações comerciais [ COSTA, 2009]

A técnica da deposição autocatalítica de níquel fósforo (Ni-P) é bastante aplicada para a fabricação de circuitos eletrônicos [FINARDI, 2017]. A técnica de deposição electroless oferece várias vantagens, que inclui a simplicidade do processo, versatilidade e uniformidade do depósito. Ela é também um processo de metalização de baixo custo, quando comparado a técnicas de plasma spray, deposição física a vapor (PVD), deposição química a vapor (CVD) ou eletrodeposição. A qualidade do filme depositado, propriedades físicas e mecânicas, dependem de alguns parâmetros experimentais, incluindo composição dos reagentes da solução, pH, temperatura de operação, além de outros. [FLACKER, 2022]. Para depositar o filme pela técnica electroless sobre materiais não condutores é necessário antes da deposição do filme metálico, e após a limpeza orgânica formar micro porosidade na superfície, seguido de nucleação que consiste na maioria dos processos na utilização de

Estanho (Sn) e Paládio (Pd) através de sensibilização e ativação, cuja metodologia permite selar o substrato com Pd o que tornara a superfície catalítica, apta a reduzir o íon Ni e P da solução electroless nos respectivos metais.[ CAMPOS, 2011].

Portanto o objetivo desta pesquisa e descrever um processo de metalização de Ni-P pelo método electroless sobre a superfície da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  polida de pureza 99,6% utilizando um tratamento via úmida a baixa temperatura ( $40^\circ\text{C}$ ). A metalização da liga de Ni-P foi realizada após o tratamento em solução ácida o que permitiu nuclear a superfície com Sn e Pd.

## **2. Processo**

### Pré-tratamento

Neste estudo foi utilizado alumina polida de pureza 96,6% como substrato, de dimensões 25,4 x 25,4 x 0,6 mm fabricadas pela empresa CoorsTek, USA.

As amostras foram inicialmente imersas em uma solução composta de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) na proporção 19:1 (v/v). Os substratos permaneceram nesta solução durante 10 minutos a  $90^\circ\text{C}$  sob agitação magnética, seguidas de lavagem em água deionizada ( $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) corrente durante 3 minutos

### Nucleação

Vários métodos de nucleação (sensibilização e ativação) são descritos na literatura [YAMAGISHI, 2004, FLACKER, 2016] A maioria baseados em soluções contendo íons de Pd e Sn. O processo de nucleação ocorre somente na face polida. A outra face (não polida) e recoberta com fita isolante da empresa 3M para evitar a nucleação. O substrato da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi selado com Pd mediante sucessivas imersões em solução de cloreto de Sn e cloreto de Pd a  $25^\circ\text{C}$  durante 30 segundos cada imersão, sendo estas intercaladas com lavagem em água destilada.

### Electroless Deposição

A deposição de electroless Ni pode ser descrita através de duas reações, que ocorrem simultaneamente sobre a superfície catalítica ( $\text{Pd}^0$ ) compreendendo reação de oxidação de um agente redutor e a reação de redução dos íons de Ni. O fluxo necessário de elétrons para a reação de oxido-redução e fornecido pelas espécies presentes na solução.

Após a nucleação, o substrato foi imerso em uma solução não comercial de Ni-P, composta de íon metálico, agente redutor, complexante, buffer e estabilizador. A deposição foi realizada a  $40^\circ\text{C}$ , Ph 5,5, e agitação magnética. A figura 1 mostra o início e a superfície recoberta com a liga de Ni-P no processo da deposição.

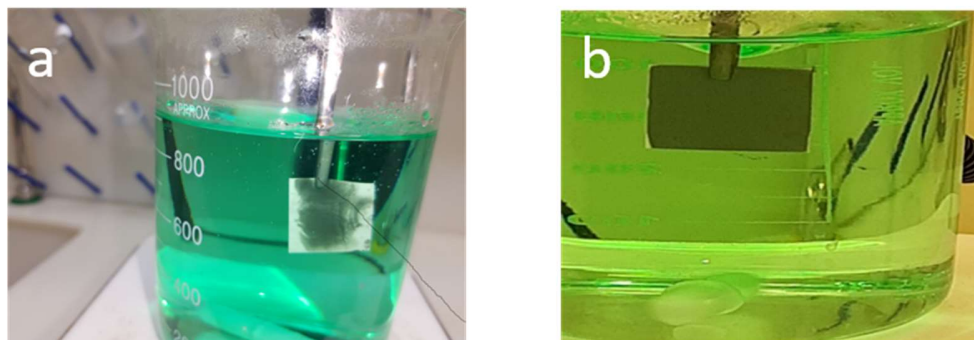
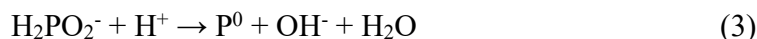
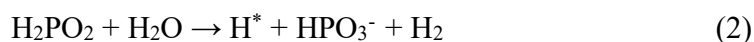
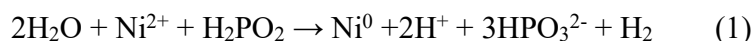


Figura 1 - a) início da deposição do filme de Ni-P b) durante a deposição recoberto com o metal

As reações de 1 a 3 mostram as principais etapas do mecanismo da metalização



A reação procede devido aos seguintes fatores (equação 1) redução do íon  $\text{Ni}^{2+}$  para metálico  $\text{Ni}^0$  (equação 2) mudança do hipofosfito para fosfito e formação de gás hidrogênio (equação 3) formação de fósforo metálico.

### 3. Resultados

#### Tratamento da superfície

No processo electroless é necessário a formação de sementes na superfície do substrato para que o processo da deposição electroless ocorra, contudo para que as sementes fiquem aderidas no substrato é necessário criar condições para aderir as sementes, pois não existe ligações metálicas entre a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o filme de Ni-P, somente instáveis combinações mecânicas, logo para que as sementes fiquem aderidas é necessário aumentar a rugosidade da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e no mesmo procedimento obter uma superfície hidrofílica. Para se ter uma avaliação qualitativa sobre se houve uma mudança no comportamento sobre a superfície da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  após o tratamento via úmida, utilizou-se o equipamento ângulo de contato da empresa Dataphysics Instrument GmbH modelo OCA 15 plus.

A figura 2 mostra que a superfície da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  polida anterior ao tratamento é muito hidrofóbica, isto é a gota de água praticamente não se espalha sobre a superfície apresentando um ângulo de contato de  $89^\circ$  (figura 2a), diferente da superfície da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tratada (figura 2b) que é muito hidrofílica. Após o tratamento ácido, o ângulo de contato foi de  $21^\circ$  mostrando um amplo espalhamento da gota de água na superfície da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

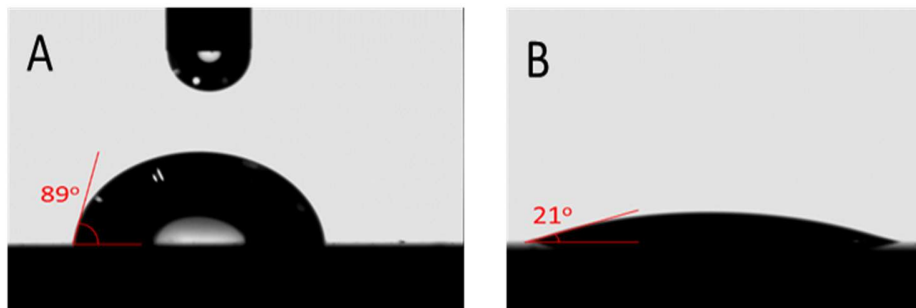


Figura 2 - Imagens do ângulo de contato sobre a superfície da  $Al_2O_3$  a) antes e b) depois do tratamento

### Medidas da rugosidade

A figura 3 mostra a morfologia de três diferentes situações: a superfície da  $Al_2O_3$  sem tratamento (preto), com tratamento químico (vermelho) e após electroless de Ni-P (azul). Pode-se notar que após o tratamento, a rugosidade média (10nm) sobre a superfície e ligeiramente maior se comparado a rugosidade da superfície não tratada da  $Al_2O_3$  (5 nm), indicando que houve mudança na morfologia sobre a superfície da  $Al_2O_3$ . Este resultado confirma a análise realizada pelo ângulo de contato. Pode-se também observar que a rugosidade média após a deposição de Ni-P e aproximadamente de 50 nm , que confirma o crescimento de pequenos grãos

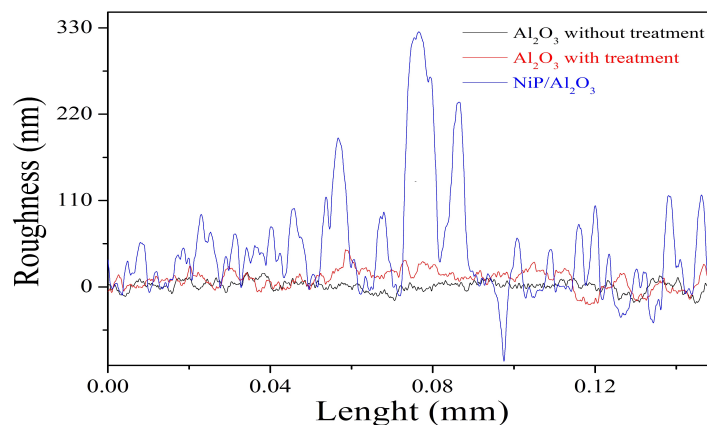


Figura 3 - Figura mostrando o perfil da rugosidade sobre três diferentes morfologias

### Morfologia do filme de Ni-P

A morfologia do filme de Ni-P depositado sobre a  $Al_2O_3$  foi avaliada através do equipamento SEM (figura 4), apresentando um filme homogêneo sobre a área da amostra, com tamanho de partículas menores que  $1\mu m$  de Ni-P, formando um filme fino nano estruturado. Pode ser identificado também que o crescimento do filme bastante compacto, sem orifícios e rachaduras. E observado na figura 3b que o filme metálico se forma esfericamente e o tamanho médio do grão dessas esferas é menor que  $1\mu m$ .

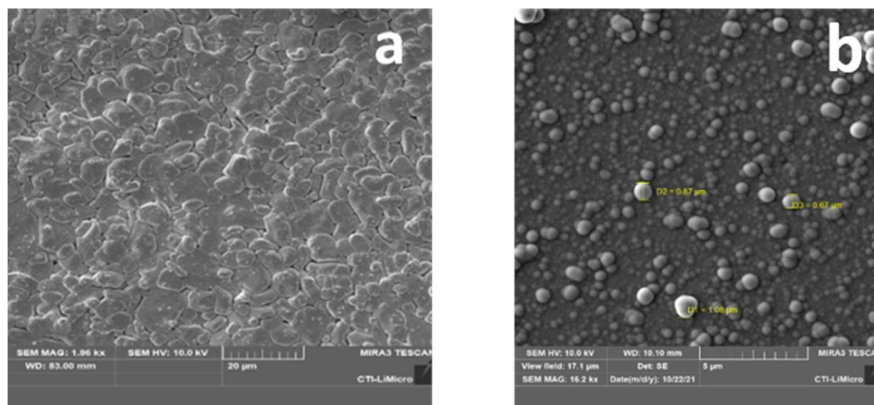


Figura 4 - SEM imagens 2D da morfologia do filme de Ni-P depositado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$

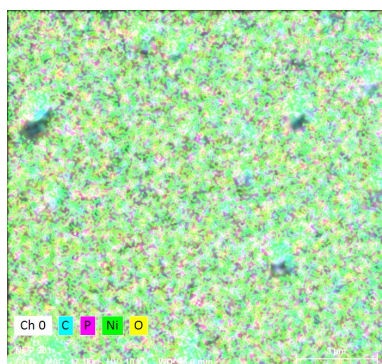


Figura 5 - EDS quantificação mostra a distribuição dos elementos químicos do filme de Ni-

A imagem da figura 5 representada por cores mostra que não houve a formação de aglomerados (self-cluster) do mesmo elemento químico, indicando uma uniforme e proporcional distribuição dos elementos (C, P, Ni e O) no filme após a deposição electroless de Ni-P.

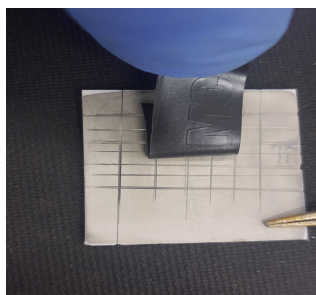


Figura 6 - teste de aderência segundo a norma ASTM D 3359

Após o filme metálico ser tracionado (pull-test) (figura 6) não foi observado resíduos do filme depositado impregnados na fita comercial adesiva (3M scotch 33 + electrical tape)

#### 4. Conclusão

Dos resultados obtidos neste estudo, posso concluir que a metalização da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de alta pureza (99,6%) foi estabelecida, baseado na técnica da deposição auto catalítica de Ni-P. Através do uso deste tipo de substrato, obtive um filme de Ni-P com boa morfologia, apresentando baixa rugosidade (50 nm) como resultado o crescimento do filme fino e bastante compacto, isento de fissuras e orifícios. O filme também apresentou uma ótima aderência quando submetido ao teste da fita adesiva de acordo com a norma ASTM D3359. Este processo permite o desenvolvimento de um método de deposição de Ni-P via úmida e mostra uma excelente alternativa para obter um filme de Ni-P por um processo baixo custo comparado a outros métodos.

Os resultados mostram que o tratamento realizado na superfície da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contendo 0,4% de material vítreo apresentou um alto desempenho do filme depositado pela técnica electroless a baixa temperatura ( $40^\circ\text{C}$ )

## **Bibliografia**

**COSTA, S. J.; FLACKER, A. & FRUETT, F.** A new Fabrication Technique of Planar Metallic Microstructures on Alumina Substrate. ECS Transactions. Vol. 23, p. 327-334, 2009.

**CAMPOS, M. D. C.; FLACKER, A.; VAZ, R. A.; MOASHKALEV, A. S. & NOBREGA, O. G. E.** Electroplated Nickel Permanent Magnetic Films over Polymeric Membranes. J. Electrochem. Soc. Vol. 158, p. D330-D334, 2011.

**FLACKER, A.; ADAMO, C. & TEIXEIRA, C. R.** Alumina Metalizada Quimicamente com Níquel-Fosforo e Ouro Integrando Circuitos com LEDs. Revista Tratamento de Superfície. Edição 194. P. 42-45, 2016.

**FLACKER, A.; GOMES, C. G.; SILVA, O. M. & TEIXEIRA, C. R.** Morphology Behavior of Copper Films Deposited after Wet Surface Treatment on Polished Alumina. J. Braz. Chem. Soc. Vol. 33, p. 600-607, 2022.

**FINARDI, A. C.; PONCHET, F. A.; ADAMO, B. C.; FLACKER, A.; TEIXEIRA, C.; R. & PANEPUCCI, R. R.** Alternative Technological Development for RF Hybridization. Materials Research Express, Vol.4, 036305, 2017.

**YAMAGISHI, K.; OKAMOTO, N.; MITSUMATA, M.; FUKUMURO, N.; YAE, S. & MATSUDA, H.** Reaction Process of two-step Catalysation Pre-Treatment for Electroless Plating on Non-Conducting Substrates. Trans. Inst. Met. Fin. Vol. 82, p. 320-326, 2004.