

# Recubrimiento de cobre sobre $\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante reducción autocatalítica

J.M. Gómez de Salazar<sup>(\*)</sup>, A. Ureña<sup>(\*)</sup> e I. Beneite<sup>(\*)</sup>

**Resumen** Se describe un método para la obtención de recubrimientos de cobre sobre un cerámico tenaz, como es la alúmina. Entre sus principales aplicaciones se encuentra la industria electrónica, aunque también pueden emplearse como intermediarios en las uniones disimilares metal-cerámico realizadas mediante soldadura en estado sólido o soldadura fuerte. Se determinan las condiciones óptimas de activación y la influencia de la preparación superficial del sustrato, así como de la velocidad de deposición sobre la adherencia de la capa de cobre. El estudio cinético del proceso se realizó mediante ensayos electroquímicos.

Palabras clave: **Reducción autocatalítica. Cobre. Alúmina. Adherencia. Activación con níquel.**

## Electroless copper deposition on alumina substrates

**Abstract** A method for obtaining copper coatings on ceramic tenacious substrates as the alumina is described. Its principal applications are found in the electronic industry; they can also be employed as interlayer on metal-ceramic dissimilar bondings produced by solid state welding or brazing. Optimal activation conditions were determined as well as the influence of the substrate surface preparation and the deposition rate on the adhesion. The kinetics study of the process was carried out by gravimetric and electrochemical methods.

Keywords: **Electroless. Copper. Alumina. Adherence. Nickel activation.**

## 1. INTRODUCCIÓN

La metalización por reducción autocatalítica, denominada en terminología anglosajona *electroless*, permite obtener recubrimientos similares a los galvánicos sin el empleo de una fuente de corriente externa. El sustrato se sumerge en una disolución compuesta por una sal del metal a depositar, un reductor y un complejante. Éste, al dosificar la cantidad de catión metálico libre, cumple dos funciones: impedir que se alcance el producto de solubilidad del hidróxido metálico (la metalización se realiza generalmente en medio básico), y evitar la reducción descontrolada del metal en el seno de la disolución (descomposición del baño). Algunas formulaciones incluyen también diversos compuestos para incrementar la cinética del proceso (aceleradores) o aumentar la estabilidad de la disolución (inhibidores) (1 y 2).

El mecanismo de deposición ha sido estudiado por distintos autores (3-6). Todos ellos coinciden en afirmar que la metalización autocatalítica transcurre a través de un mecanismo electroquímico donde se dan simultáneamente, sobre la superficie del sustrato, las reacciones de deposición del metal y oxidación del reductor, de acuerdo con la teoría del potencial mixto.

Para que tenga lugar la metalización es necesario que el sustrato catalice la reacción anódica, de forma que transcurra con una velocidad razonable. El cobre, el níquel, el oro, y la plata y, en general, el resto de metales nobles serán capaces de catalizar el proceso. También serán los únicos susceptibles de ser empleados como recubrimiento, ya que una vez que comienza a depositarse el metal, éste será el encargado de catalizar la reacción anódica.

Si el sustrato no posee la actividad catalítica necesaria (materiales cerámicos, poliméricos, etc.), se deberá someter a un proceso de activación superficial. Este consiste en repartir sobre su superficie *clusters* de un metal noble que actúen como centros activos sobre los que pueda iniciarse la

(\*) Dpto. de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Fac. de Ciencias Químicas, Univ. Complutense de Madrid. 28040-Madrid (España).

metalización (7 y 8). En teoría, cualquiera de los metales antes mencionados podrían servir para este propósito, aunque, en la práctica, debido a su eficacia, suele utilizarse paladio. Las referencias sobre la activación de superficies no catalíticas mediante este metal son numerosas (9 y 10). Sin embargo, resulta muy difícil encontrar trabajos que empleen otros metales (cobre, níquel, etc.) con este propósito (1).

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Material de partida

Como sustrato se emplearon placas de alúmina de  $12 \times 12 \times 1$  mm del 99,9 % de pureza y una porosidad del 5 %. Los reactivos utilizados para preparar las disoluciones fueron suministrados por Panreac y Merck (de muy alta pureza).

### 2.2. Método operativo

El proceso de metalización se realizó utilizando disoluciones preparadas diariamente según el siguiente método operativo:

#### 2.2.1. Acondicionamiento superficial

Lavado del sustrato y ataque en medio ácido mediante baños sucesivos de acetona, NaOH 10 % y  $HNO_3$  o HF con ultrasonidos a 60 °C. Tiempo de residencia en cada baño: 10 min.

#### 2.2.2. Catálisis del sustrato

- Sensibilización de la superficie mediante inmersión en una disolución de  $NiCl_2$  (concentración y tiempo variables) (11).
- Activación por inmersión en una disolución compuesta por  $KBH_4$  y NaOH (11).
- Metalización por inmersión en una disolución básica (pH variable) compuesta por  $CuSO_4$ , HCHO como reductor, y EDTA como complejo (11). El pH de la disolución se controlaba constantemente, adicionando NaOH en caso necesario.

Entre las etapas de sensibilización, activación y metalización se sumergía el sustrato en un baño de acetona para eliminar los restos de disolución de su superficie y evitar la contaminación de las distintas disoluciones.

### 2.3. Equipos

La velocidad de metalización se determinó mediante ensayos electroquímicos, realizados con un potencióstato EG&G 362. Como electrodo de trabajo se utilizó una placa de alúmina recubierta con cobre (12  $\mu m$ ), un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Los valores de adherencia se obtuvieron en una máquina universal de ensayos. La caracterización microestructural se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis EDS y difracción de rayos X.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Condiciones de sensibilización

La etapa de sensibilización determina la cantidad de níquel que quedará adsorbido sobre el sustrato. Con objeto de establecer las condiciones óptimas, se probaron distintas concentraciones y tiempos de residencia en esta disolución. Las concentraciones máximas de níquel sobre la superficie de la alúmina se obtienen indistintamente con las disoluciones C2 y C3 y permanecen constantes para tiempos de residencia iguales o superiores a 60 min. (Fig. 1). La superficie resultante, muestra una distribución homogénea del níquel (Fig. 2) que da lugar a un recubrimiento final de cobre muy uniforme y con un tamaño de grano extremadamente fino (Fig. 3).

Una sensibilización insuficiente conduce a la formación de un depósito de cobre discontinuo, con

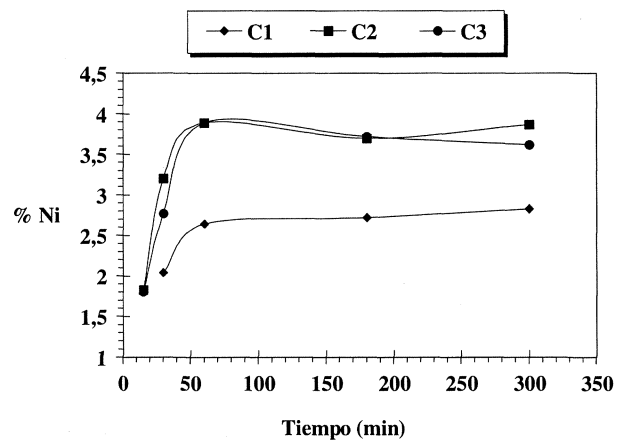


FIG. 1.— Concentración de níquel sobre la superficie de la alúmina (C1 < C2 < C3).

FIG. 1.— Nickel concentration on alumina surface (C1 < C2 < C3).

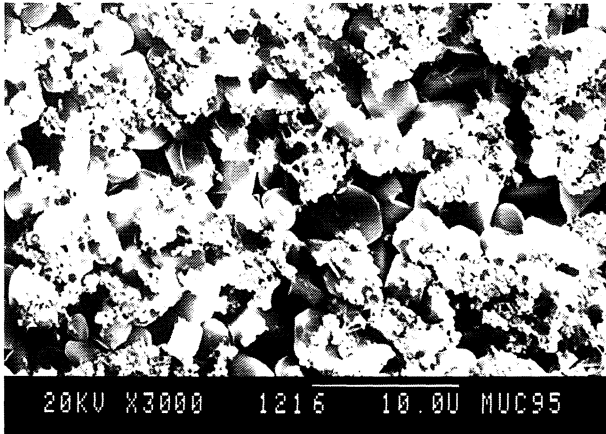


FIG. 2.— Superficie de alúmina catalizada (C2, 60 min).

FIG. 2.— *Catalysed alumina surface (C2, 60 min).*

granos de mayor tamaño, consecuencia de la menor cantidad de puntos de nucleación (Fig. 4).

### 3.2. Influencia en la adherencia del recubrimiento de la preparación superficial del sustrato y de la velocidad de metalización

La unión entre el cobre y la alúmina se produce principalmente mediante un mecanismo de engarce mecánico. Por tanto, la topografía del sustrato que se desea metalizar desempeñará un papel determinante en la adherencia (12). La rugosidad superficial de los sustratos cerámicos suele incrementarse mediante métodos químicos (ataque en medio áci-

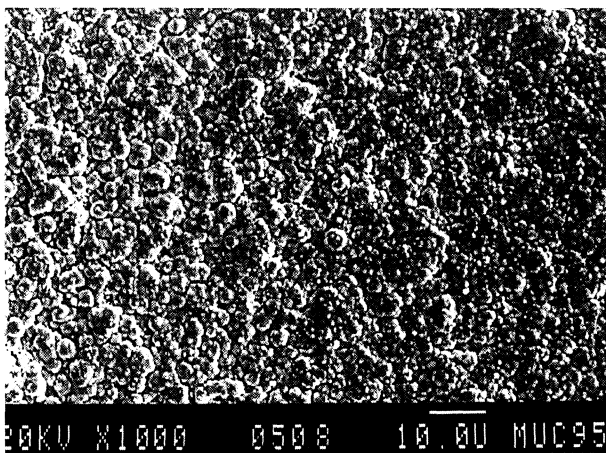


FIG. 3.— Recubrimiento de cobre obtenido en condiciones óptimas de catalización.

FIG. 3.— *Copper coating obtained in optimum catalysis conditions.*

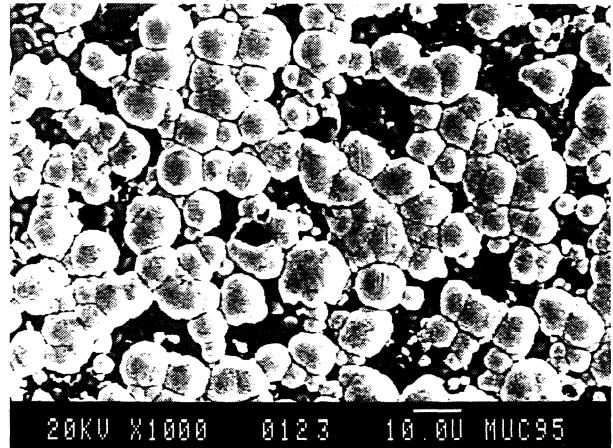


FIG. 4.— Recubrimiento de cobre obtenido en condiciones de catálisis inadecuadas.

FIG. 4.— *Copper coating obtained bad catalysis conditions.*

do). En este caso, se comparó la adherencia de los recubrimientos obtenidos sobre alúmina atacada con una disolución de  $\text{HNO}_3$  y otra de HF.

Asimismo, se estudió la influencia del pH de la disolución de metalización sobre la velocidad de deposición y sobre la adherencia de la capa depositada.

En la figura 5 se presenta el resultado de los ensayos de adherencia realizados sobre los recubrimientos obtenidos en las distintas condiciones. El ataque intergranular producido por el HF sobre las fases vítreas ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ), formadas en el procesamiento de la alúmina, permite la deposición de cobre en los defectos superficiales, favoreciendo el anclaje mecánico entre recubrimiento y sustrato (Fig. 6).

Por otro lado, los valores de adherencia también varían en función del pH de la disolución de metalización para unas condiciones de preparación

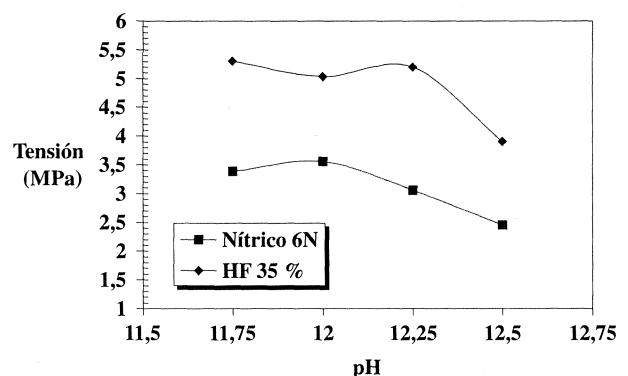


FIG. 5.— Adherencia de los recubrimientos a distinto pH y condiciones de preparación superficial.

FIG. 5.— *Adherence strength vs pH.*

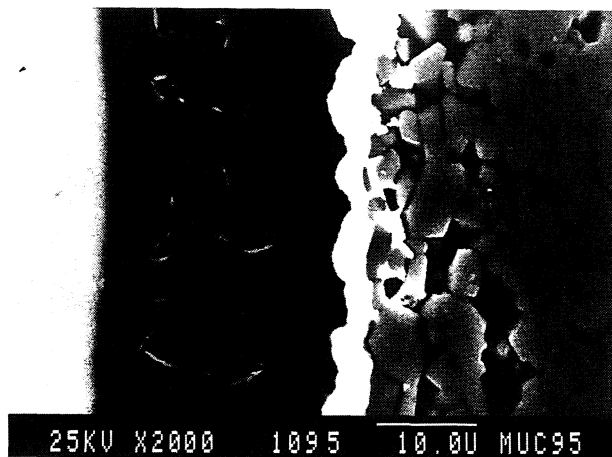


FIG. 6.— Corte transversal del recubrimiento (HF 35 %).

FIG. 6.— SEM image of a transversal surface (35 % HF).

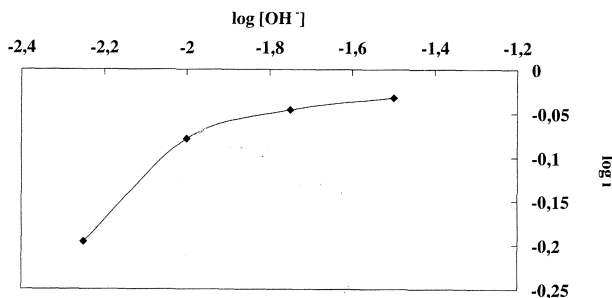
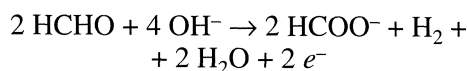


FIG. 7.— Evolución de la densidad de deposición en función del pH.

Fig. 7.— Coated density evolution with the pH.

superficial determinadas. El incremento de la concentración de OH<sup>-</sup> aumenta la velocidad de deposición, ya que participa directamente en la semirreacción anódica (Fig. 7):



Una velocidad de metalización elevada impide el paso de la disolución al interior de los defectos

superficiales de la alúmina debido al rápido crecimiento de la capa de cobre. Ello dificulta su deposición en estas zonas, disminuyendo el engarce mecánico entre recubrimiento y sustrato.

#### 4. CONCLUSIONES

La sustitución del paladio por níquel en el proceso de catalización superficial del sustrato permite disminuir considerablemente el coste del proceso.

Las condiciones de sensibilización determinarán la microestructura del recubrimiento obtenido.

Las condiciones de ataque superficial del sustrato y la velocidad de deposición condicionarán la adherencia del recubrimiento.

#### REFERENCIAS

- (1) DECKERT, C.A. Metal Handbook. Vol. 5. ASM. 1994: 311.
- (2) MARTYAK, N.M. y MCDUFFIE, B. *Plat. Surf. Finish.* Sept. 1992: 69-71.
- (3) PAUNOVIC, M. *Electroless Deposition of Metals and Alloys.* Elec. Soc. INC., Pennington, (NJ, EE.UU.) 1988: 3.
- (4) MISHRA, K.G. y PARAMGURU, R.K. *J. Electrochem. Soc.* 143 (2), 1996: 510-516.
- (5) ABRANTES, L.M. y CORREIA, J.P. *J. Electrochem. Soc.* 141 (9), 1994: 2.356-2.360.
- (6) OHNO, I. *Mat. Sci. Eng. A* 146, 1991: 33-49.
- (7) STONE, F.E. *Electroless Plating: Fundamentals and Applications.* G.O. Mallory y J.B. Hajdu (eds.). AESF, Orlando (FL, EE.UU. 1990: 331.
- (8) SCHLESINGER, M. *Electroless Deposition of Metals and Alloys.* Elec. Soc. INC., 1988: 93.
- (9) LIN, K.L. y JONG, C.S. *Mat. Chem. Phys.* 35, 1993: 53-57.
- (10) HWANG, B.J. y LIN, S.H. *J. Electrochem. Soc.* 142 (11), 1995: 3.749-3.754.
- (11) DUQUE, A.E. y ROMERO, N. Procedimiento de acondicionamiento por metalización de grafito radiactivo procedente de instalaciones nucleares o su desmantelamiento. EP. nº P9402010.
- (12) YOSHINO, K. y EBINA, N. Electrochemically deposited thin films (Proc. Conf.), Honolulu (Hawaii, EE.UU.), 1993: 370-378.