



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Pedro Miguel Dias Gradíssimo

**Eletr deposição de metais em
microestruturas LIGA**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Engenharia de Eletrónica Industrial e
Computadores

Trabalho efetuado sob a orientação de

Professor Doutor Luís Miguel Valente Gonçalves

Professor Doutor Anura Priyajith Samantilleke

“Success consists of getting up just one more time than you fell”

AGRADECIMENTOS

Findo o presente trabalho, é de realçar que a realização do mesmo dependeu de numerosas pessoas, às quais expresso o meu maior agradecimento.

Em primeiro, aos meus orientadores Doutor Luís Miguel Valente Gonçalves e Doutor Anura Priyajith Samantilleke. A ambos agradeço toda a disponibilidade demonstrada, apoio e orientação científica, pelo incentivo no decurso desta etapa e pela leitura e revisão desta dissertação.

Aos meus colegas de laboratório, por todo o apoio, ensinamento e experiencias oferecidas.

Aos funcionários Carlos Torres, Joel Almeida e Ângela Macedo que, na qualidade de técnicos das oficinas do Departamento de Eletrónica Industrial, sempre que lhes foi solicitado, da melhor forma ajudaram e apoiaram.

A todos os colegas do Laboratório de Microtecnologias, pelo ambiente de respeito e de amizade proporcionados.

A todos os meus amigos, que direta ou indiretamente me impulsionaram na conclusão de mais uma etapa e preparação para as que se avizinham.

E por fim, um agradecimento especial à minha família, aos meus pais, à minha namorada e aos meus avós, por tornarem tudo isto possível.

RESUMO

Atualmente são utilizadas diferentes técnicas na deposição de filmes finos e dividem-se em dois segmentos: físicas e químicas. Essas técnicas baseiam-se em deposições em câmaras de vácuo e apresentam desvantagens; quando é necessária a deposição de certos metais, como o cobre ou prata, estes ficam dispersos pela câmara de deposição, infetando o ambiente para futuras deposições e reduzindo a eficiência da deposição atual. Uma outra desvantagem prende-se com as espessuras do filme depositado, para alcançar algumas centenas de nanómetros, o investimento de tempo e dinheiro é elevado. Surge, desta forma, a necessidade de encontrar técnicas alternativas, sendo a deposição eletroquímica uma solução para depositar estes metais, obtendo espessuras de filme bastante significativas de uma forma rápida e económica.

Esta técnica consiste num processo químico de oxirredução, no qual, pela aplicação de uma corrente elétrica (CC) entre dois elétrodos, dá-se a ionização do metal a depositar. Estes iões metálicos viajam através de uma solução eletrolítica acabando por revestir o substrato.

Recentemente a eletrodeposição tem sido aplicada na decoração e proteção de objetos, bem como na fabricação de placas de circuito impresso (PCB's) no ramo da eletrónica. Esta técnica está também a ser utilizada na microtecnologia, permitindo a criação de microestruturas de uma forma mais rápida e económica.

Consequentemente, e por necessidade do laboratório de microtecnologias da Universidade do Minho, a construção de um equipamento capaz de implementar esta técnica para criação de microestruturas torna-se essencial. Sendo este o principal objetivo desta dissertação de mestrado elencam-se outros que são a caracterização do sistema a criar, implementar uma fonte de alimentação variável e otimizar o equipamento para depositar diferentes tipos de metais.

Assim, apresenta-se um estudo e elaboração de um projeto desenvolvido para testes, seguindo o método da eletrodeposição com dois elétrodos, ânodo e cátodo. A fonte de alimentação é uma fonte de tensão constante, o borne positivo é ligado ao ânodo enquanto o borne negativo ao cátodo. O sistema foi otimizado para a deposição de cobre, e foi testado para diferentes substratos (cátodo). O equipamento foi testado em laboratório e através de processos LIGA foram criadas microestruturas de cobre.

Palavras-Chave: Eletrodeposição química; microestruturas; cobre; metais

ABSTRACT

Nowadays, many different technics are used towards the deposition of thin films and they are divided in two segments: physical and chemical. This technics are based in vacuum chamber depositons and present a handicap when used to deposit some specific metals, as copper or silver, these get scattered throughout the respective deposition chambers infecting the controlled environment for future depositions as well as reducing the deposition efficiency itself. Furthermore, to achieve few nanometres of thickness with this depositions, presents a slow and expensive job. Therefore, rise the necessity to find alternative technics, being the electrochemical deposition a solution to deposit this metals, and capable of significant thickness at both low cost and faster time.

This technic consists in an electrochemical process of oxirreduction, which by applying electric current (DC) between to electrodes, ionizes the metal to deposit, these metal ions travel through an electrolytic solution and coat the substrate.

Electrochemical deposition, or electrodeposition, is a technic used in the coating industry. Presently, this technic is widely used to protect and decorate objects as well as in the fabrication of printed circuit boards. Besides, electrodeposition can be applied to micro technologies, allowing the creation of microstructures.

Therefore, and by necessity of micro technologies lab at University of Minho, the construction of an equipment able to implement this technic to fabricate microstructures is essential, being this this dissertation main purpose. Other objectives are, the characterization of the system, implementing a variable power source and the equipment's optimization for receiving and deposit different metals.

Thereby, a study and elaboration of a project developed for tests is presented, following the two electrodes method, anode and cathode. The power source is a constant voltage source, and the positive born is connected to the anode and the negative to the cathode. The system was optimized for deposit copper, and different substrates were tested. By LIGA process, copper microstructures were obtained.

Keywords: Electrochemical deposition; microstructures; copper; metals;

ÍNDICE

Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vii
Abstract.....	ix
Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Tabelas.....	xvii
Lista de Gráficos.....	xix
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos.....	xxi
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Motivação.....	1
1.3 Objetivos.....	2
1.4 Organização e estrutura da tese.....	2
2 Estado da Arte.....	5
2.1 Eletrodeposição breve introdução histórica.....	5
2.2 Equipamentos existentes no mercado.....	5
2.2.1 Rhodium plating Machines.....	5
2.2.2 Micro Electroplating Unit [1].....	6
2.2.3 Professional Tank Plating Kit.....	7
2.2.4 EIDSCHUN E310 Electroless Copper e E230 Copper/Tin Plating.....	7
2.2.5 GE.CP5060.....	8
2.2.6 Análise de Valor Equipamentos Existentes no Mercado.....	9
2.3 Eletrodeposição para criação de microestruturas.....	10
3 Teoria da eletrodeposição.....	13
3.1 Eletrodeposição química.....	13
3.1.1 Condução do eletrólito.....	15
3.1.2 Lei de Faraday.....	16
3.1.3 Potencial do eléctrodo.....	18
3.1.4 Crescimento 3D vs 2D.....	21
3.1.5 Fonte de alimentação regulada.....	22

3.2	Processo LIGA.....	24
4	Técnicas de fabrico e caracterização.....	27
4.1	Deposição de metais.....	27
4.1.1	Eletrodeposição Química.....	27
4.1.2	E-beam.....	34
4.2	Fonte de tensão e aquisição de dados.....	35
4.3	Processo LIGA.....	38
4.4	Caracterização de filmes finos.....	40
4.4.1	Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX) e microscopia eletrónica de varrimento (SEM, <i>Scanning Electron Microscope</i>).....	40
4.4.2	Difração por raios X (XRD).....	40
4.4.3	Resistividade elétrica (método de <i>Van der Pauw</i>).....	41
4.4.4	Perfilómetro.....	42
5	Testes e resultados.....	45
5.1	Eletrólito Ácido Sulfúrico.....	45
5.2	Eletrólito Ácido Sulfúrico e Sulfato de Cobre.....	48
5.3	Eletrólito Ácido Sulfúrico, Sulfato de Cobre e Agitador Magnético.....	62
5.3.1	Substrato ITO.....	62
5.3.2	Substrato Cr.....	66
5.4	Análise de Resultados.....	74
5.5	Deposição LIGA.....	75
6	Conclusões e trabalho futuro.....	81
6.1	Conclusões.....	81
6.2	Trabalho futuro.....	82
7	Bibliografia.....	83
	Anexo I – Datasheet LM324N.....	1

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Rhodium plating Machines [1]	6
Figura 2-2: Micro Electroplating Unit [1]	6
Figura 2-3: Professional Tank Plating kit [2].....	7
Figura 2-4: EIDSCHUN E310 Electroless & E210 Electrolytic machine [3].....	8
Figura 2-5: Equipamento Ge-CP5060 [4].....	9
Figura 2-6: Imagem TEM (<i>transmission electron microscopy</i>) dos planos cristalinos intercalados por um plano de cobre [5]	10
Figura 2-7: Etapas do processo de eletrodeposição através de máscaras [6]	12
Figura 3-1: Sistema representativo do processo de eletrodeposição química [7].....	14
Figura 3-2: Luigi Valentino Brugnatelli [10]	14
Figura 3-3: Reações entre eletrólito e eletrodo após equilíbrio [16]	19
Figura 3-4: Análise SEM, cobre sobre alumínio.....	21
Figura 3-5: Imagem SEM [21].....	22
Figura 3-6: Características de saída de uma fonte de tensão constante, à esquerda equivalente fonte ideal, à direita equivalente fonte não ideal [26] [27]	23
Figura 3-7: Características de saída de uma fonte corrente constante, à esquerda equivalente fonte ideal, à direita equivalente fonte real [16] [17]	23
Figura 3-8: Características de saída de fonte CV/CC [27]	23
Figura 3-9: Zona de operação de uma fonte CV/CC	24
Figura 3-10: Etapas do processo LIGA [31]	25
Figura 4-1: Sistema de testes, à esquerda gobelé, ao centro tampa com contactos e à direita tampa+gobelé	27
Figura 4-2: Elementos de preparação para as experiências.....	28
Figura 4-3: Lixa rotativa constituída por 2 pratos [32]	28
Figura 4-4: <i>Hardware Gamry reference 600</i> , da empresa <i>Gamry instruments</i> [33].....	30
Figura 4-5: <i>Setup</i> para introdução de parâmetros para <i>cronoamperometry</i> , <i>software Gamry</i>	31
Figura 4-6: <i>Setup</i> da eletrodeposição na abordagem 2	32
Figura 4-7: Agitador magnético	32
Figura 4-8: Equivalente do processo eletroquímico	33

Figura 4-9: Setup para introdução de parâmetros para voltametria cíclica, <i>software Gamry</i>	34
Figura 4-10: Representação do processo de deposição por e-Beam [34].....	35
Figura 4-11: Esquemático do circuito fonte de tensão variável, em PSIM	35
Figura 4-12: Fonte de tensão variável em <i>veroboard</i>	36
Figura 4-13: Sistema para aquisição de dados	37
Figura 4-14: Setup geral eletrodeposição em cima; LCD em baixo.....	37
Figura 4-15: Máscara A e B desenhadas em Corel Draw3	38
Figura 4-16: Etapas no fabrico de microestruturas	39
Figura 4-17: Configuração do sistema de medição a 4 pontos da resistividade elétrica	41
Figura 4-18: Perfilómetro <i>Dektak</i> 150 para caracterização topográfica superficial [42]	43
Figura 5-1: Vista ao microscópio; A : Amostra 1 ampliação 0,75x, B : Amostra 1 ampliação 2,5x, C : Amostra 2 ampliação 0,75x, D : Amostra 2 ampliação 2,5x	46
Figura 5-2: Composição química da amostra1, EDX.....	47
Figura 5-3: Análise SEM da amostra 1	47
Figura 5-4: Figura representativa do metal depositado (amarelo), <i>software SketchUp</i> 2015.....	50
Figura 5-5: Amostra 3 visualizada ao microscópio, A- ampliação 0,75x, B- ampliação 2,5x.....	51
Figura 5-6: Análise SEM amostra 3	52
Figura 5-7: Amostra 4 visualizada ao microscópio, A- ampliação 0,75x, B- ampliação 2,5x.....	53
Figura 5-8: Amostra 5 observada ao microscópio, A- ampliação 0,75x, B- ampliação 2,5x.....	55
Figura 5-9: Análise SEM amostra 5	56
Figura 5-10: Amostra 6 visualizada ao microscópio, A- ampliação 0,75x, B- ampliação 2,5x.....	58
Figura 5-11: Composição química da amostra 6, EDX.....	58
Figura 5-12: Análise SEM amostra 6	59
Figura 5-13: Amostra 7 visualizada ao microscópio, A- ampliação 0,75x, B- ampliação 2,5x.....	60
Figura 5-14: Amostra 8 vista ao microscópio; A-ampliação 0,75x; B-ampliação 2,5x	64
Figura 5-15: Amostra 9 vista ao microscópio; A-ampliação 0,75x; B-ampliação 2,5x	65
Figura 5-16: Diagrama das ligações entre os elementos	68
Figura 5-17: Amostra 10 observada ao microscópio, ampliação 0,75x, vista traseira	69
Figura 5-18: Amostra 10 vista ao microscópio; A-ampliação 0,75x; B-ampliação 2,5x	69
Figura 5-19: Amostra 11 ao microscópio, ampliação 0,75x, vista traseira	71
Figura 5-20: Amostra 11 vista ao microscópio; A-ampliação 0,75x; B-ampliação 2,5x	71
Figura 5-21: Amostra 12 ao microscópio, ampliação 0,75x, vista traseira	72

Figura 5-22: Amostra 12 visualizada ao microscópio; A-ampliação 0,75x; B-ampliação 2,5x.....	73
Figura 5-23: Amostra 13 visualizada ao microscópio; A-ampliação 0,75x; B-ampliação 2,5x; C-ampliação 6x	76
Figura 5-24: Amostra 13 após remoção do <i>photoresist</i> ; A-ampliação-2,5x; B-ampliação- 6x.....	76
Figura 5-25: Amostra 14 visualizada ao microscópio; A-ampliação 0,75x; B-ampliação 1,25x; C-ampliação 2,5x; D- ampliação 6x.....	78
Figura 5-26: Amostra 14 visualizada ao microscópio; ampliação 1,25x.....	78
Figura 5-27: Amostra após remoção da camada de <i>photoresist</i> ; A-ampliação 2,5x; B-ampliação 6x ...	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1: Especificações do GE-CP5060 [4].....	8
Tabela 2-2: Tabela Comparativa - Equipamentos Existentes no Mercado.....	9
Tabela 2-4: Solução para eletrodeposição de cobre	11
Tabela 3-1-Equivalentes eletroquímicos.....	17
Tabela 5-1: Tabela comparativa resultados 2. ^a Abordagem.....	61
Tabela 5-2: Tabela comparativa dos resultados da 3. ^a Abordagem do substrato ITO	66
Tabela 5-3: Tabela comparativa dos resultados da 3. ^a Abordagem do substrato Cr	73
Tabela 5-4: Tabela comparativa global dos resultados	74

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 3.1: Relação entre diferença de potencial entre superfície do metal e a solução [9].....	20
Gráfico 5.1: Densidade de corrente vs tempo, eletrodeposição (amostra 1)	45
Gráfico 5.2: Densidade de corrente vs tempo, eletrodeposição (amostra 2)	46
Gráfico 5.3: Voltametria cíclica para substrato de alumínio	48
Gráfico 5.4: Voltametria cíclica.....	49
Gráfico 5.5: Densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 660mV, amostra3	50
Gráfico 5.6: Evolução da carga total na amostra 3	51
Gráfico 5.7: Gráfico da densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 600mV, amostra4	52
Gráfico 5.8: Evolução da carga total na amostra 4	53
Gráfico 5.9: Análise XRD à amostra 4	54
Gráfico 5.10: Densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 630mV, amostra5	54
Gráfico 5.11: Evolução da carga total na amostra 5	55
Gráfico 5.12: Densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 690mV, amostra6	57
Gráfico 5.13: Evolução da carga total na amostra 6	57
Gráfico 5.14: Densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 720mV, amostra7	59
Gráfico 5.15: Evolução da carga total na amostra 7	60
Gráfico 5.16: Voltametria cíclica para substrato ITO	62
Gráfico 5.17: Densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 660mV, amostra8	63
Gráfico 5.18: Densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 630mV, amostra9	64
Gráfico 5.19: Análise XRD à amostra 9	65
Gráfico 5.20: Voltametria cíclica para substrato Cr	66
Gráfico 5.21: Voltametria cíclica para substrato Cr	67
Gráfico 5.22: Gráfico da densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 660mV, amostra10	67
Gráfico 5.23: Gráfico da densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 600mV, amostra11	70
Gráfico 5.24: Densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 630mV, amostra12	72
Gráfico 5.25: Densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 660mV, amostra13	75

Gráfico 5.26: Densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 660mV, amostra14 77

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos	Inglês	Português
LIGA	<i>Litography</i> <i>Galvanoformung</i> <i>Abformung</i>	Litografia Eletrodeposição Modalgem
u		Unidade de massa atômica
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>	Deposição química em fase vapor
DC	<i>Direct current</i>	Corrente contínua
PCB	<i>Printed circuit board</i>	Placa de circuito impresso
Ah	-	Ampere hora
AC	<i>Alternate current</i>	Corrente alternada
SEM	<i>Scanning electron microscope</i>	Microscopia eletrônica de varrimento
EDX	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>	Espectroscopia por energia dispersive de raios X
XRD	<i>X-ray diffraction</i>	Difração de raios X
IPA	<i>Isopropyl alcohol</i>	Álcool isopropílico
AMPOP	<i>Operational amplifier</i>	Amplificador operacional
ADC	<i>Analog to digital converter</i>	Conversor analógico digital
LCD	<i>Liquid crystal display</i>	Display de cristais líquidos

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

A finalidade da “Dissertação” como unidade curricular passa por desenvolver as capacidades de investigação na procura de soluções, incentivando a criatividade, o espírito crítico, a tomada de decisões e escolhas, culminado numa gestão temporal. Este processo procede como preparação para resolução de problemas no mundo do trabalho e agiliza-se num ano letivo.

Atualmente são utilizadas diferentes técnicas na deposição de filmes finos enquadradas no segmento de deposições físicas e químicas. Estas técnicas baseiam-se em deposições em câmaras de vácuo e apresentam desvantagens: dispersão de certos metais na câmara de vácuo, levando à infeção do sistema e reduzida espessura do filme depositado com elevado investimento económico e temporal.

Desta forma, surge a necessidade de encontrar técnicas de deposição alternativas, que economicamente sejam viáveis e apresentem resultados satisfatórios (espessuras depositadas significativas).

De forma metódica, inicia-se a dissertação pelo estudo do estado da arte, investigação constante durante a realização da dissertação, realização de testes, e a mesma finda com a escrita do relatório científico.

1.2 Motivação

Existem diversas técnicas de deposição de metais, evaporação térmica, feixe de eletrões (*e-beam*), pulverização catódica (*sputtering*) ou mesmo deposição química em fase vapor (CVD). Estas técnicas quando aplicadas a certos metais, entre os quais cobre e prata, apresentam algumas desvantagens, elevado tempo despendido para espessuras satisfatórias, investimento económico elevado, dispersão dos metais nas câmaras de deposição (ambiente contaminado para posteriores deposições) e por fim a redução do rendimento da deposição. Desta forma, surge a necessidade de aplicar outra técnica na deposição destes metais, a eletrodeposição química.

Atualmente no laboratório de Microtecnologias da Universidade do Minho não existe qualquer equipamento capaz de obter espessuras elevadas na deposição de certos metais. Assim, a projeção de

um equipamento ou criação de métodos inerentes para eletrodepositar metais com a finalidade de criar microestruturas surge também para complementar essa necessidade.

1.3 Objetivos

Atualmente existem diversas técnicas de deposição de metais. Estas técnicas quando aplicadas a certos metais (cobre e prata), apresentam algumas desvantagens. Desta forma, surge a necessidade de aplicar outra técnica na deposição destes metais, a eletrodeposição química.

Esta dissertação tem como objetivo o desenvolvimento de um equipamento para eletrodepositar metais, criando microestruturas através de processos LIGA. O equipamento a desenvolver deverá possuir a capacidade de informar o utilizador sobre tensão fornecida, corrente atual e taxa de deposição do metal. Como a eletrodeposição é um processo que pressupõe uma corrente elétrica a atravessar dois elétrodos, é necessário implementar uma fonte de alimentação (de tensão ou corrente) configurável. Assim, com base na análise dos testes realizados, o utilizador terá acesso à caracterização do sistema.

O equipamento a desenvolver deverá possuir um manual de utilizador, com a informação dos metais a depositar, bem como a informação das medidas preventivas de segurança no manuseamento do equipamento aquando a realização de testes.

Sucintamente, pretende-se desenvolver um equipamento para eletrodepositar diferentes metais para criação de microestruturas utilizando processos LIGA, que baseado nos métodos existentes 2.3, deverá ser composto por 3 componentes base: elétrodos, solução eletrolítica e fonte de alimentação configurável.

1.4 Organização e estrutura da tese

O presente capítulo inicia com a apresentação e exposição do problema no enquadramento, a motivação envolvida para a realização da mesma, bem como os objetivos propostos a alcançar.

No segundo capítulo é exibido um resumo da história da eletrodeposição, diversas soluções e aplicações da mesma, tal como estudos científicos com aplicações na área das microtecnologias, diversas abordagens e soluções estudadas.

O terceiro capítulo apresenta os conceitos teóricos abordados nesta dissertação. Pormenorizadamente, aborda-se a eletrodeposição de cobre para criação de microestruturas.

No quarto capítulo encontra-se um breve sumário às diferentes técnicas de deposição e caracterização de filmes finos existentes.

O capítulo quinto apresenta os resultados obtidos para diferentes soluções eletrolíticas bem como para diferentes substratos (cátodo).

No capítulo sexto são abordadas as conclusões deste trabalho, onde são apresentadas as melhorias a realizar e finaliza-se com as sugestões para um trabalho futuro.

Por fim, são apresentadas as referências bibliográficas e os anexos relevantes relacionados com este trabalho.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 Eletrodeposição breve introdução histórica

Desde o século XIX, aquando a introdução da técnica da eletrodeposição, diversos equipamentos foram desenvolvidos e inseridos no mercado em distintas aplicações e com dimensões de equipamentos bastante dispare. Introduzida na indústria para cobertura de objetos, foi posteriormente inserida na produção de PCB's onde permitiu avanços consideráveis no setor da eletrónica. A eletrodeposição foi também reproduzida na área das microestruturas.

Far-se-á uma apresentação dos equipamentos e processos vanguardistas da tecnologia da eletrodeposição, sendo estes apresentados na seção 2.2. Inicialmente serão apresentados alguns equipamentos cuja aplicação recai na produção de PCB's e equipamentos para cobertura de objetos. Por fim, expõem-se os equipamentos e os processos utilizados na produção de microestruturas.

2.2 Equipamentos existentes no mercado

Neste ponto apresentam-se alguns dos equipamentos existentes no mercado, serão exploradas as suas especificações técnicas, tal como a aplicação que os mesmos possuem.

2.2.1 Rhodium plating Machines

Rhodium plating Machines é um equipamento produzido pela empresa Dix Jewellery, sendo afirmado pela mesma que é um equipamento de simples utilização e muito versátil. Permite a deposição de vários metais, ouro, prata, ródio, níquel e cobre [1].

O equipamento vem provido com um termostato para controlo da temperatura de aquecimento da solução e é composto por 3 tinas de *pyrex* de 600mL de volume. Possui também ânodos de aço inoxidável e titânio.

Rhodium plating Machines tem um preço de 600€, e é apresentado na Figura 2-1.



Figura 2-1: Rhodium plating Machines [1]

2.2.2 Micro Electroplating Unit [1]

Concebido também pela empresa *DIX JEWELLERY*, *Micro Electroplating Unit* é um equipamento de menores dimensões que o apresentado anteriormente e direcionado para pequenas oficinas [1].

Este equipamento é de fácil utilização, não utiliza aquecimento do eletrólito, pois opera à temperatura ambiente. É composto por 4 tintas de *pyrex* de 100mL, e possui ânodos de aço inoxidável e titânio. O seu preço são 600€,

Apresenta-se na Figura 2-2, o equipamento descrito.



Figura 2-2: Micro Electroplating Unit [1]

2.2.3 Professional Tank Plating Kit

Este kit é produzido pela empresa *Dalmarplating* e direcionado para produtores de joias [2].

É composto por soluções de cobre, níquel e prata. Um ânodo de cobre e outro de níquel e 3 ânodos de aço inoxidável.

É comercializado juntamente com livro e um DVD para facilitar a realização de eletrodeposições de forma simples por qualquer utilizador. O preço situa-se nos 875€.

Na figura seguinte (Figura 2-3), apresenta-se a sua composição.



Figura 2-3: Professional Tank Plating kit [2]

2.2.4 EIDSCHUN E310 Electroless Copper e E230 Copper/Tin Plating

Produzidos pela empresa *EIDSCHUN Engineering*, situada nos Estados Unidos da América, estes equipamentos são direcionados para a produção de PCB [3].

O modelo E310 é um modelo que não contém elétrodos (ânodo e cátodo). Estes dois modelos são usados em conjunto e de forma sequencial.

Na figura seguinte, Figura 2-4, estão ilustrados os dois equipamentos.

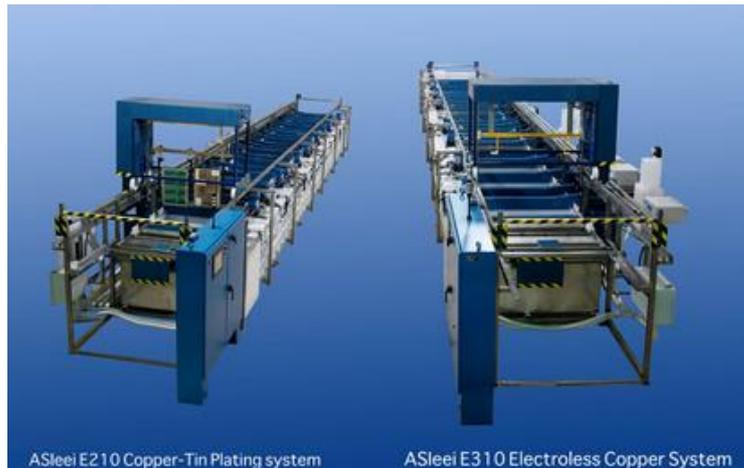


Figura 2-4: EIDSCHUN E310 Electroless & E210 Electrolytic machine [3]

2.2.5 GE.CP5060

Equipamento desenvolvido pela empresa *Golden Eagle*, está direcionado para uso laboratorial, para desenvolvimento de PCB's. Este permite a deposição de cobre para aumentar a espessura da camada de cobre já presente na PCB [4].

As especificações técnicas do equipamento encontram-se na seguinte Tabela 2-1.

Tabela 2-1: Especificações do GE-CP5060 [4]

Modelo	Ge-Cp5060
Potência	2.5KW/220V/50Hz
Dimensões tanque de desengorduramento	300x650x650 (mm)
Dimensões tanque de lavagem	300x650x650 (mm)
Dimensões tanque de cobre	500x650x650 (mm)
Retificador	6V, 400A
Material do equipamento	PP Plate (Polipropileno)
Dimensões do equipamento	1200x950x1200 (mm)

Na Figura 2-5 está ilustrado o equipamento.



Figura 2-5: Equipamento Ge-CP5060 [4]

2.2.6 Análise de Valor Equipamentos Existentes no Mercado

Apresenta-se de seguida uma tabela comparativa dos dados relevantes dos equipamentos apresentados anteriormente.

Tabela 2-2: Tabela Comparativa - Equipamentos Existentes no Mercado.

Nome	Empresa de Fabrico	Aplicação	Preço	Dimensões [mm]
Rhodium plating Machines	Dix Jewellery	_____	600€	220x320x220
Micro Electroplating Unit	Dix Jewellery	Pequenas oficinas	600€	240x160x140
Professional Tank Plating Kit	<i>Dalmarplating</i>	Produtores de joias	875€	_____
E310 Electroless Copper e E230 Copper/Tin Plating	<i>EIDSCHUN</i>	Produção de PCB's	_____	_____
GE.CP5060	<i>Golden Eagle</i>	Produção de PCB's	_____	1200x950x1200

2.3 Eletrodeposição para criação de microestruturas

Wang, Lee, Chang, Nian e Wang desenvolveram um método de eletrodeposição para a fabricação de *twin boundaries* em cobre (plano intercalado de cobre) entre planos cristalinos. No estudo realizado, utilizaram um banho eletrolítico que incorpora sulfato de cobre, 0,25mol/L, ácido sulfúrico de 1,8mol/L e iões de cloro com 50 ppm (solução *standard*). Adicionaram também agentes orgânicos como supressores e aceleradores, 10 ppm de *polyalkylene glycol* (PAG), supressor, e 50 ppm de *bis-(3-sodiumsulfopropyl)disulfide* ou (SPS), acelerador.

Antes de efetuarem a eletrodeposição de cobre à temperatura ambiente, depositaram um filme fino de 200 nm de óxido como substrato para a deposição de cobre. Após a eletrodeposição do cobre, levaram as amostras a cozer a 200°C durante 90 segundos. As correntes de eletrodeposição foram entre 3 e 9 mA/cm².

Apresenta-se de seguida os resultados da eletrodeposição, Figura 2-6.

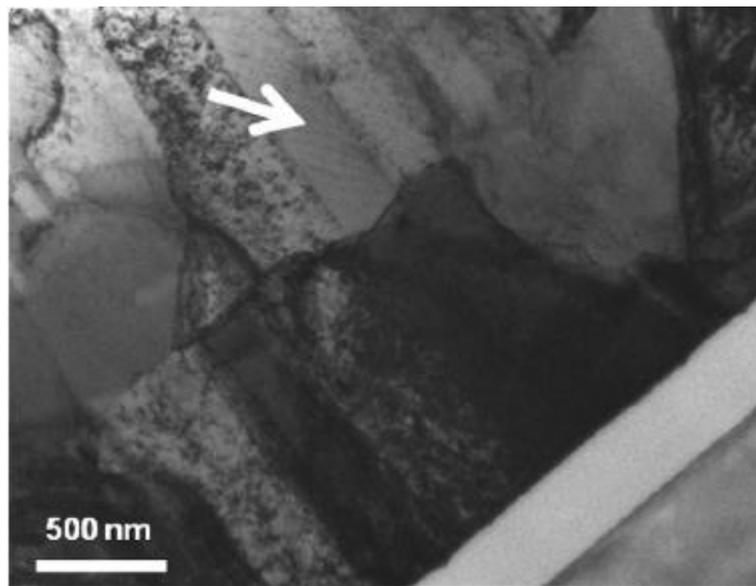


Figura 2-6: Imagem TEM (*translission electron microscopy*) dos planos cristalinos intercalados por um plano de cobre [5]

Observaram que a formação das *twin boundaries* se originou facilmente, controlando apenas as condições do processo de eletrodeposição de Cu, Figura 2-6. Com baixas correntes obtiveram melhores resultados, contudo à medida que a corrente foi aumentando a formação de *twin boundaries* diminuiu, e a 9mA/cm² desapareceu a intercalação das *twin boundaries*. Foram também notadas diferenças no processo de rotação da solução eletrolítica, entre 50 e 10 rpm, os melhores resultados foram obtidos a maiores rotações, pelo que a menores rotações a enfraqueceu intercalação de cobre [5].

Na produção de MEMS (*microelectromechanical systems*) Giovanni Zangari refere que as técnicas mais comuns são a litografia, *surface and bulk micromachining* e deposições metálicas através de máscaras litográficas de *high-aspect-ratio* [6].

Na eletrodeposição de cobre Giovanni utiliza uma solução eletrolítica ácida de sulfato de cobre, contendo também aditivos, supressores, aceleradores e iões de cloro. Estes aditivos ajudam à deposição de cobre nas concavidades de estruturas criadas pelo *photoresist* [6].

As concentrações utilizadas apresentam-se na Tabela 2-3.

Tabela 2-3: Solução para eletrodeposição de cobre

Constituintes do banho	Concentrações na solução
CuSO ₄	0,24M
H ₂ SO ₄	1,8M
NaCL	10 ⁻³ M
PEG (3400 MW)	88 µmol
SPS	0-500 µmol

O processo de deposição e criação das estruturas é visível na Figura 2-7, onde é depositada inicialmente um substrato e padronizado, eletrodeposita-se cobre e por fim remove-se a máscara e o substrato.

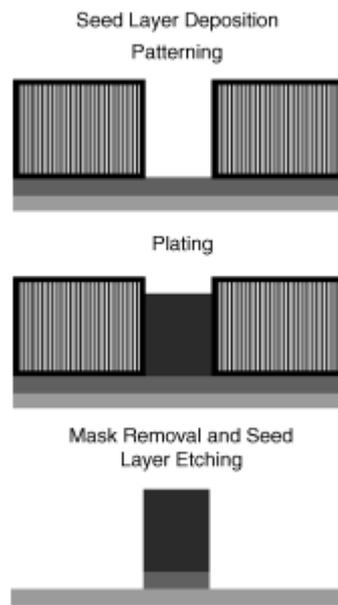


Figura 2-7: Etapas do processo de eletrodeposição através de máscaras [6]

3 TEORIA DA ELETRODEPOSIÇÃO

No presente capítulo será apresentada a teoria que fundamenta o trabalho realizado. Inicia-se com teoria da eletrodeposição, abordar-se-ão aspectos teóricos sobre as fontes de alimentação indispensáveis à eletrodeposição. Posteriormente, abordar-se-á o cátodo, o ânodo e o eletrólito, constituintes do sistema da eletrodeposição.

3.1 Eletrodeposição química

A eletrodeposição é um processo eletroquímico para revestimento metálico de substratos, que envolve uma interface sólida/solução, onde ocorrem transferências de cargas.

Sendo a eletrodeposição um processo eletroquímico para revestimento metálico de um substrato, o mesmo é composto pelos sistemas elétrico e químico, uma fonte de corrente elétrica e uma solução química (eletrólito) respetivamente.

Trata-se de um processo de oxidação redução, que através da aplicação de uma corrente elétrica entre dois eletrodos, permite a deposição de um metal sobre um substrato. O ânodo, eletrodo positivo, local onde ocorre a oxidação do material, perde eletrões e aumenta o número de oxidação. Para tal, a este eletrodo é necessário conectar o terminal positivo da fonte de alimentação. Em alguns sistemas de eletrodeposição, o eletrólito funciona como eletrodo positivo, ânodo, contendo o material a depositar no cátodo. Neste eletrodo, cátodo, ocorre o processo de redução, recebe eletrões, e para tal o terminal negativo da fonte é conectado a este. O resultado desta redução é, resultante da eletrodeposição, do material constituinte do cátodo. O meio que permite as trocas de material entre eletrodos é denominado eletrólito, solução aquosa, que dependendo do que se pretende depositar será ácida ou básica. A figura abaixo (Figura 3-1), representa os diversos constituintes de um sistema de eletrodeposição, tal como descrito [7] [8].

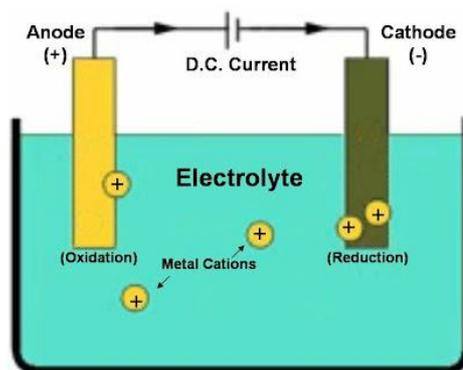


Figura 3-1: Sistema representativo do processo de eletrodeposição química [7]

Inventado em 1805 pelo químico italiano *Luigi Valentino Brugnatelli*, Figura 3-2, onde o mesmo depositou ouro recorrendo à pilha de volta, inventada anos antes por *Alessandro Volta*. Desde então, este processo de eletrodeposição tem sido aperfeiçoado e com inúmeras aplicações na indústria dos revestimentos. Na decoração de materiais para peças de joalheria, talheres, entre outros materiais. É utilizado também na proteção de materiais, onde banhos anticorrosivos permitem aumentar a durabilidade e funcionalidade dos materiais revestidos. A eletrodeposição está também presente no processo de fabrico de PCB's integrantes de qualquer sistema eletrônico. [9]



Figura 3-2: Luigi Valentino Brugnatelli [10]

Como referido anteriormente, a eletrodeposição pressupõe a transferência de cargas entre elétrodos. Esta transferência pode ser um processo catódico, onde um elemento é reduzido pela transferência de elétrons do elétrodo. Apresenta-se de seguida na Eq. 3.1, um exemplo de uma reação catódica onde são transferidos elétrons de cobre.

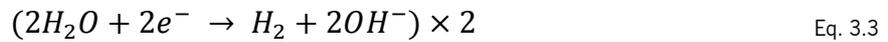


Por outro lado, esta transferência de cargas pode ser também um processo anódico, onde o elemento é oxidado pela remoção de elétrons para o eletrólito. Como representação apresenta-se na Eq. 3.2, onde o cobre é oxidado perdendo elétrons e originando o íon cobre.



Qualquer processo eletroquímico apenas se torna possível se este for equilibrado, isto é, apresentando tanto reações catódicas e anódicas de forma a manter o balanço entre cargas. O número de cargas envolvidas na redução (Q_r) tem de ser o mesmo envolvido na anodização (Q_a).

Como exemplo deste equilíbrio apresenta-se a reação de eletrólise da água, onde somando a Eq. 3.3 com a Eq. 3.4 obtém-se na Eq. 3.5 a reação geral da eletrólise da água e é possível observar o equilíbrio entre reações catódicas e anódicas mantendo o processo eletroquímico estável. [11] [12]



3.1.1 Condução do eletrólito

Para que esta transferência de cargas seja possível, tal como referido anteriormente, é necessária a existência do meio aquoso/condutor que interliga os elétrodos. Contudo a quantidade de cargas, elétrons, que é transferida entre os elétrodos, que atravessa o eletrólito, depende da corrente fornecida pela fonte de alimentação, bem como da resistência do próprio eletrólito. Especificamente, na eletrodeposição, é comum considerar a condutividade ou condutância, C , da solução, o inverso da resistência, R . Tal igualdade é observada pela Eq. 3.6 e Eq. 3.7.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad \text{Eq. 3.6}$$

$$C = K \frac{A}{l} \quad \text{Eq. 3.7}$$

Onde ρ representa a resistência específica, a resistência oferecida por 1cm^3 de solução ($\Omega\cdot\text{cm}$). K representa a condutividade específica, recíproco de ρ , (Siemens/cm). E por fim, A é a área dos elétrodos e l a distância entre os mesmos [11] [13] [12].

Caso se queira aumentar o fluxo de cargas, corrente, num processo de eletrodeposição pode optar-se por melhorar a condutância, C , da solução eletrolítica, sendo necessária a adição à mesma de sais ou ácidos, aumentando desta forma os portadores de cargas. Através do aumento da área dos elétrodos e/ou a diminuição da distância entre eles, o fluxo de cargas irá também aumentar. Por fim, aumentar a temperatura da solução implica um aumento da mobilidade iónica e consequentemente aumenta a condutividade e o fluxo de cargas.

3.1.2 Lei de Faraday

1ª Lei da eletrólise de Faraday *“The mass of a substance altered at an electrode during electrolysis is directly proportional to the quantity of electricity transferred at that electrode. Quantity of electricity refers to the quantity of electrical charge, typically measured in coulomb”* [14]

Faraday diz que a quantidade de material alterado num elétrodo, seja material perdido ou recebido, através da eletrólise, é proporcional à corrente que atravessa a solução ao longo do tempo, sendo esta a carga elétrica transferida.

2ª Lei da eletrólise de Faraday *“For a given quantity of D.C. electricity (electric charge), the mass of an elemental material altered at an electrode is directly proportional to the element’s equivalent weight”* [14]

Segundo *Faraday* para que qualquer reação eletroquímica ocorra numa célula, os eletrões devem passar através de um circuito conectando dois elétrodos. Desta forma, sabendo o valor de intensidade da corrente (**I**), será possível calcular a taxa de reações na célula, enquanto que a carga (**Q**), que passa durante um intervalo de tempo **t**, indica a quantidade total de reações que ocorrem.

A equação seguinte, Eq. 3.8, indica a carga necessária para converter “**m**” moles de um material em produto, numa reação com “**n**” eletrões, sendo **n** o número de cargas envolvidas na reação. **F** representa a constante de Faraday, 96500 C.

$$Q = \int I dt = mnF \quad \text{Eq. 3.8}$$

O número de moles, m , do material depositado é obtido pela razão entre o peso do material depositado, P , e o seu peso atômico A , Eq. 3.9.

$$m = \frac{P}{A} \quad \text{Eq. 3.9}$$

A carga necessária para se depositar um equivalente eletroquímico de um determinado material, Eq. 3.10, é por definição, *Faraday*. Este equivalente é expresso em (mg/Ah) ou (g/Ah). A quantidade de energia é medida em Ah, sendo que o *Faraday* é igual a 26,8Ah.

$$\frac{m}{n} = e \quad \text{Eq. 3.10}$$

Apresentam-se de seguida, Tabela 3-1, alguns equivalentes eletroquímicos de alguns elementos.

Tabela 3-1-Equivalentes eletroquímicos

Metal	Valência	Peso atômico [u.m.a.]	Equivalente eletroquímico [g/Ah]	Metal
Crômio	6	52,00	0,323	Crômio
Cobre	1	63,54	2,372	Cobre
Ferro	3	55,85	1,042	Ferro
Estanho	2	1118,69	2,213	Estanho

Sempre que se aborda a transferência de carga, deve-se introduzir a eficiência da reação. A corrente fornecida pela fonte de alimentação, idealmente, seria aplicada na sua totalidade para a eletrodeposição (transferência de cargas do material). Contudo, comumente, com maior ou menor eficiência, em todas as reações eletroquímicas existem processos paralelos a ocorrer, consumindo parte desta corrente, sendo este consumo considerado desperdício, reduzindo assim a eficiência da reação. Tomando como exemplo a deposição de Níquel, uma certa quantidade de hidrogénio é reduzida juntamente com o níquel, no cátodo, sendo este processo comum à deposição de muitos outros metais. Esta redução de hidrogénio, no qual o ião H^+ recebe um eletrão proveniente do cátodo, forma hidrogénio no estado gasoso, consumindo assim cargas cuja finalidade seria reduzir níquel, reduzindo assim a eficiência de todo o processo eletroquímico.

Surge assim o conceito de eficiência de corrente na eletrodeposição, ou eficiência catódica, **Ec**, e esta eficiência traduz se na percentagem da corrente total que é utilizada efetivamente na deposição catódica do metal, “**corrente ativa**”, Eq. 3.11.

$$Ec(\%) = \frac{q_{processo}}{q_{teorico}} \times 100 = \frac{m_{depositada}}{m_{teorica}} \times 100 \quad \text{Eq. 3.11}$$

Para tal, basta medir a corrente fornecida pela fonte (ligando um amperímetro em série com a fonte de alimentação) ao longo do tempo da deposição, e regista-se o tempo total da experiência. A quantidade de material depositado é obtida pela variação da massa da amostra e a quantidade teórica de material depositado, para eficiência de 100%, é dado pela lei de Faraday. A diferença entre ambas as massas obtidas, teórica e real, indica a eficiência da deposição. [12] [11] [15]

A massa depositada de um material depende da corrente média ($I_{média}$), tempo de deposição (t), massa atômica do material depositado (A), número de cargas envolvidas na reação (n) e constante de Faraday (F), podendo ser calculado pela seguinte fórmula, Eq. 3.12.

$$m_{depositada}(Kg) = \frac{I_{média}(A) \times t(s) \times A}{n \times F} \quad \text{Eq. 3.12}$$

Por fim, a espessura de material depositado (d) numa superfície é calculada pela razão entre a massa depositada (Eq. 3.12) e a densidade do material (ρ) depositado e pela área da superfície (A),

$$d(m) = \frac{m_{depositada}(Kg)}{\rho(g/m^3) \times A(m^2)} \quad \text{Eq. 3.13}$$

3.1.3 Potencial do elétrodo

No processo de eletrodeposição, como referido anteriormente (secção 3.1), ocorrem duas reações, a catódica e a anódica, expressas pelas Eq. 3.1e Eq. 3.2, respetivamente.

Após algum tempo, ambas as reações encontram um equilíbrio, a taxa de redução iguala a taxa de oxidação. Quando este equilíbrio é atingido, a reação entre o elétrodo e a solução eletrolítica é descrito pela Figura 3-3.

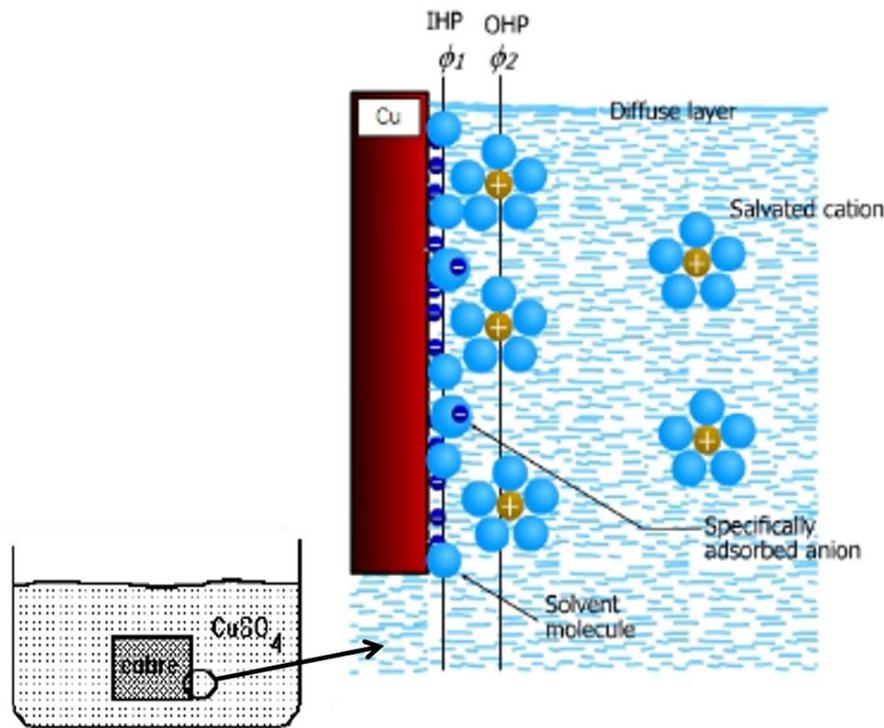


Figura 3-3: Reações entre eletrólito e eletrodo após equilíbrio [16]

Por análise à Figura 3-3, observam-se os dipolos (moléculas de água) adsorvidos à superfície do metal, bem como os ânions especificamente adsorvidos, isto é, atraídos por interações químicas e não elétricas. Estão também representados os cátions metálicos cercados por uma bainha de solvatação. A estrutura formada na interface metal-solução denomina-se por dupla-camada, cujo funcionamento se assemelha ao de um condensador.

A primeira linha, IHP (*inner helmholtz plane*), plano interno de *Helmholtz*, representa o plano que corta a região central das cargas dos dipolos. O segundo plano, OHP (*outter helmholtz plane*), plano externo, traduz o corte da região central das cargas dos cátions solvatados e mais próximos da superfície do metal, Cu. A região compreendida entre a superfície do metal e o plano OHP, denomina-se como camada de *helmholtz* ou camada interna. A zona entre o plano OHP e a zona onde a concentração de cátions solvatados passa a ser constante, no centro da solução eletrolítica e denomina-se **camada difusa**.

Os cátions concentram-se mais intensamente nas proximidades da superfície do metal devido a forças de atração electrostáticas entre a sua carga e a da superfície. Contudo, devido à agitação térmica, quanto maior for a distância à superfície do metal, menor será a influência destas forças, uniformizando mais a distribuição dos cátions.

Acima, referiu-se que a estrutura formada pela dupla camada se comporta como um condensador, existindo de facto uma diferença de potencial entre a superfície do metal e a solução, e esta diferença de potencial é expressa pelo Gráfico 3.1 [11].

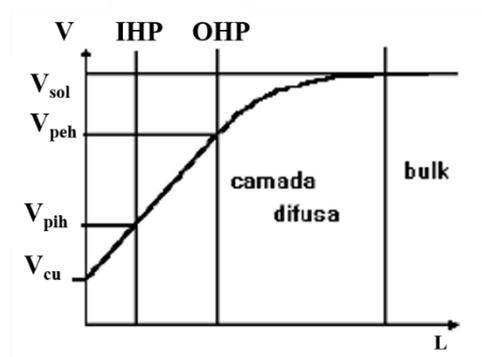


Gráfico 3.1: Relação entre diferença de potencial entre superfície do metal e a solução [11]

Observa-se pela análise ao Gráfico 3.1 a diferença de potencial entre a superfície do metal e a solução, sendo à tensão V_{sol} que a concentração de catiões se torna aproximadamente constante.

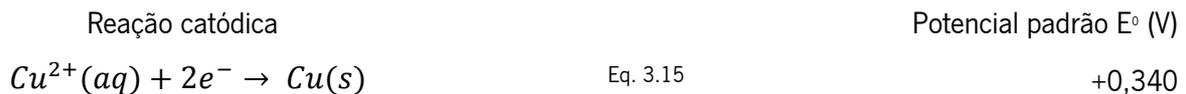
A diferença de potencial, ou potencial do elétrodo, é representado pela seguinte equação (Eq. 3.14).

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \times \log c \quad \text{Eq. 3.14}$$

Que representa:

- E^0 (potencial formal do metal) - tensão quando a concentração do metal na solução é 1 molar;
- R - constante dos gases (8,314 j/mol k);
- T - temperatura da solução em graus *Kelvin* (K);
- n - valência do catião;
- F- constante de Faraday, 96500C;
- C - concentração dos catiões na solução.

Apresenta-se de seguida o potencial padrão para a reação catódica do cobre como exemplo Eq. 3.15 [17].



Na prática, para realizar a medição deste potencial, recorre-se a um eletrodo de referência, cujo potencial já é conhecido, procedendo-se posteriormente à medição da diferença de potencial entre o eletrodo metálico e o eletrodo de referência, através de um multímetro de alta impedância [11] [18] [19]

3.1.4 Crescimento 3D vs 2D

Numa eletrodeposição o crescimento do filme depositado sobre o substrato tem duas vertentes. Crescimento 3D, em que se tem uma eletrodeposição agressiva. Os iões metálicos livres, movimentam-se rapidamente entre eletrodos, contudo para isto acontecer são necessárias correntes elevadas, aumentando assim o fluxo destes iões, precipitando-os para o cátodo. Os iões são então atraídos por “*nucleation centres*”, zonas do substrato mais suscetíveis a receber material, e são depositados sobre estes centros, aglomerando-se uns por cima dos outros, resultando na formação de “*clusters*”, aglomerados do metal depositado, visível na Figura 3-4. Como se pode observar na figura, este crescimento não forma uma camada lisa de filme, pelo contrário, forma uma camada rugosa e porosa. [20]

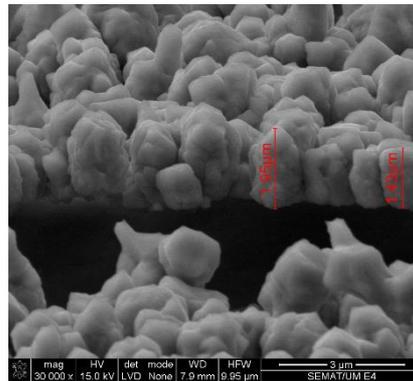


Figura 3-4: Análise SEM, cobre sobre alumínio

Na outra vertente, crescimento a duas dimensões (2D), a duas dimensões, pressupõe que o material depositado de deposite por camadas homogêneas por toda a superfície do substrato. Deste modo, vai-se criando camada apos camada até se obter o filme final. Contudo, este método requer um maior controlo sobre a corrente na eletrodeposição, valores muito baixos de corrente, tornam a viagem dos iões metálicos mais lenta e estes menos suscetíveis à atração pelo cátodo, tornando este processo muito lento, contudo capaz de formar filmes homogêneos, Figura 3-5 [20].

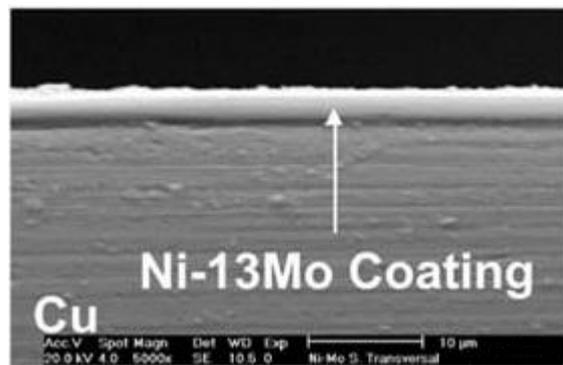


Figura 3-5: Imagem SEM [21]

Como foi referido anteriormente, o crescimento a três dimensões (3D) deve-se a correntes elevadas, contudo pode-se recorrer a elementos ligantes, agentes complexos, que consistem em iões complexos de grandes dimensões, como os cianetos. Estes são introduzidos na solução eletrolítica, e por ligações covalentes dativas, unem-se com os iões metálicos que se pretendem depositar. Consequentemente, estes iões metálicos mais pesados, vão oferecer maior resistência à atração do cátodo, tornando a viagem consideravelmente mais lenta, reduzindo assim o efeito das altas correntes, e resultando numa deposição a duas dimensões. [22] [23] [24] [25].

3.1.5 Fonte de alimentação regulada

As fontes de alimentação reguladas fornecem energia elétrica a um circuito, de forma controlada e regulada, isto é, um valor constante e definido pelo utilizador, ao longo do tempo e para qualquer valor de carga alimentada.

Qualquer fonte tem de obter energia para a fornecer, assemelhando-se a um simples conversor de energia, transforma um tipo de energia em energia elétrica. As diversas fontes de energia podem ser, da rede elétrica (AC), de baterias (DC), geradores ou alternadores bem como fontes renováveis como energia solar eólica entre outras.

Uma fonte de alimentação pode ser, uma fonte de tensão-constante (CV), corrente-constante (CC) ou tensão-constante/corrente-constante (CV/CC). A fonte de tensão-constante fornece, como o próprio nome indica, tensão contínua constante durante o tempo, e que pode ser regulada, variando o valor da tensão constante fornecida. Idealmente uma fonte CV não teria impedância de saída, não existindo consumo interno da mesma. Contudo as fontes reais são não ideais e possuem impedância de saída, pelo que o valor fornecido à carga diminuirá consoante a energia consumida internamente pela fonte. Figura 3-6

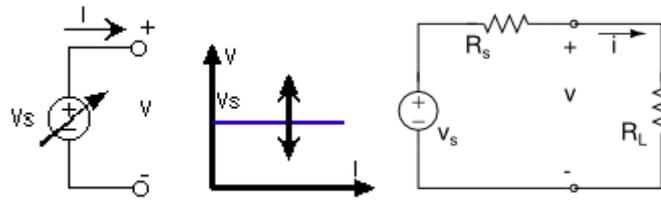


Figura 3-6: Características de saída de uma fonte de tensão constante, à esquerda equivalente fonte ideal, à direita equivalente fonte não ideal [26] [27]

A fonte de corrente-constante (CC), pelo contrário, fornece uma corrente contínua ao circuito, corrente esta regulada. O valor de corrente fornecido também ele é independente da carga a alimentar e da sua diferença de potencial. Também como nas fontes de tensão, idealmente a fonte de corrente não tem impedância de saída, e toda a corrente gerada é fornecida à carga, porém, fontes ideais não existem, pelo que a fonte tem impedância, e esta consome corrente, não sendo toda fornecida à carga. Na figura seguinte é possível observar o circuito equivalente de ambas as fontes, ideal e real, bem como as características do sinal da saída, Figura 3-7.

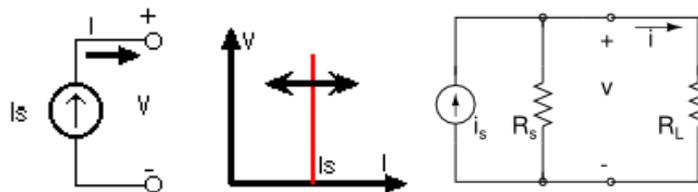


Figura 3-7: Características de saída de uma fonte corrente constante, à esquerda equivalente fonte ideal, à direita equivalente fonte real [16] [17]

Por fim, a fonte de CV/CC. Esta pode operar como fonte CV ou fonte CC, e o utilizador pode regular tanto V_s como I_s . Figura 3-8

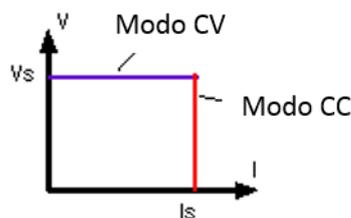


Figura 3-8: Características de saída de fonte CV/CC [27]

Assumindo que é ligada uma carga ao circuito que a fonte está a alimentar, Figura 3-9.

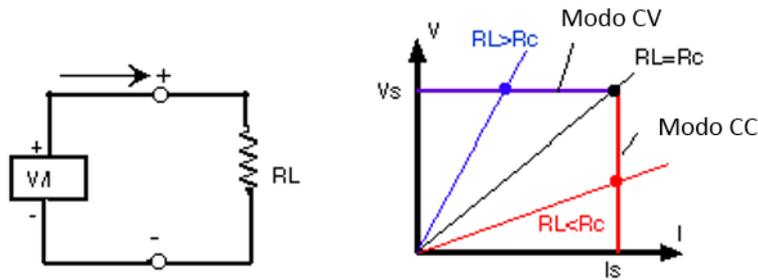


Figura 3-9: Zona de operação de uma fonte CV/CC

A corrente, I , que atravessa a carga é dada pela lei de Ohm, $I=V/R$, enquanto esta corrente for inferior a I_s , a fonte opera no modo CV, e a tensão será constante aos terminais da carga. Contudo à medida que a carga diminui de valor, a corrente que a atravessa aumenta e quando esta iguala I_s , passará a ser limitada pela fonte e o seu funcionamento é no modo CC, passando a carga a receber corrente constante, $R_c=V_s/I_s$, R_c é chamada de resistência crítica, e determina em que modo esta fonte opera [26] [27].

3.2 Processo LIGA

LIGA, é um processo de fabrico utilizado para criar microestruturas com alto “*aspect ratio*”. Deriva das palavras “*lithographie*”, “*Galvanoformung*”, “*Abformung*”, ou seja o processo LIGA não é mais que a junção de outros processos, litografia, eletrodeposição e moldagem. Faz parte do conjunto de processos de micro maquinagem, onde também estão representados, o *etching*, *bulk micro-machining*, *surfase micro-machining* e *EDM*.

As tecnologias de fabrico LIGA mais utilizadas são, *X-Ray LIGA* e *UV-Liga*. Onde a tecnologia de raios x permite maiores “*aspect ratio*” na ordem dos 100:1, criando microestruturas mais definidas, tem contudo uma enorme desvantagem, o facto de necessitar de um *synchrotron*, um tipo de acelerador de partículas, que é extremamente dispendioso. Desta forma, surgiu a tecnologia que usa raios UV, que apesar de não conseguir a definição conseguida pela *X-Ray LIGA*, com estruturas criadas de pior qualidade e menor “*aspect ratio*”, é notoriamente mais acessível de ser realizada.

O diagrama abaixo, apresenta as diversas etapas de um processo LIGA, inicialmente através do processo litográfico, a imagem é transferida para o substrato, através de uma máscara, de um polímero

resistente à radiação e da própria radiação, ultra violeta, o polímero é então colocado numa solução e são removidos os excessos, expostos à radiação. Após a padronização, é efetuada a eletrodeposição do metal, e posterior remoção do restante *photoresist*, e por fim replica-se a estrutura criada, através da moldagem do material, Figura 3-10. [28] [29] [30]

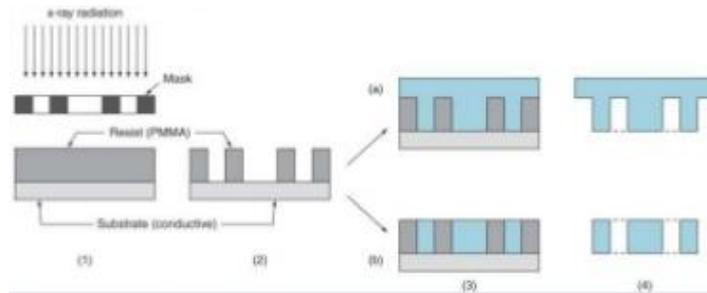


Figura 3-10: Etapas do processo LIGA [31]

4 TÉCNICAS DE FABRICO E CARACTERIZAÇÃO

O presente capítulo pretende aprofundar algumas das opções tomadas durante a elaboração do trabalho, abordagens e métodos inerentes à deposição de metais, os processos de fabrico bem como, os métodos para caracterizar os filmes depositados.

4.1 Deposição de metais

A deposição de metais (cobre) para criação de microestruturas foi realizada através da técnica da eletrodeposição química, contudo durante todo o processo de fabrico das amostras, outras técnicas de deposição de filmes finos estiveram presentes, nomeadamente para a deposição dos diversos substratos e durante o processo de fotolitografia para padronizar as microestruturas.

4.1.1 Eletrodeposição Química

Para realizar o processo de eletrodeposição, analisou-se o estado de arte e definiu-se uma estratégia inicial. Efetuar um protótipo simples, definir os materiais a utilizar como ânodo e cátodo, a composição da solução eletrolítica e por fim a fonte de alimentação. Como estrutura física para albergar os componentes do sistema eletroquímico, utilizou-se um pequeno gobelé de 50mL como recipiente e fabricou-se uma tampa de acrílico com 2 orifícios para inserir os contactos para os elétrodos, Figura 4-1.

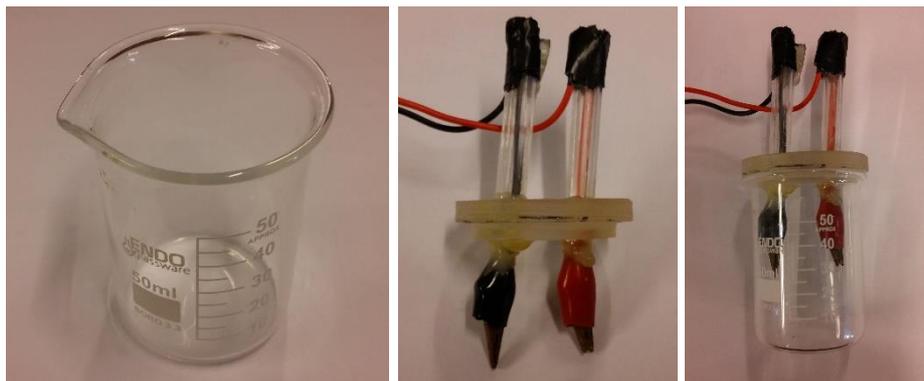


Figura 4-1: Sistema de testes, à esquerda gobelé, ao centro tampa com contactos e à direita tampa+gobelé

Previamente aos testes a realizar, foram tomadas medidas de segurança, foi preenchida uma *COSSH assessment form*, devido ao uso de substâncias perigosas à saúde. A preparação das diversas soluções eletrolíticas foi sempre efetuada numa *Hotte*, usando luvas, óculos e bata de proteção. Para pesar o sulfato de cobre foi utilizada uma balança com precisão de 1mg e os diversos substratos previamente limpos, recorrendo a uma solução de IPA, isopropanol, ou 2-propanol, e secos com uma pistola de azoto, Figura 4-2.

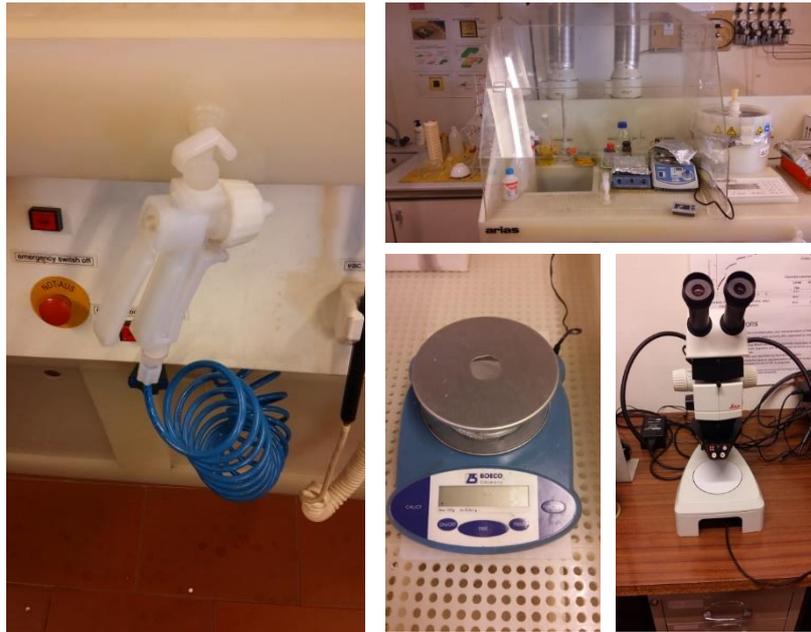


Figura 4-2: Elementos de preparação para as experiências

Além dos elementos descritos anteriormente, o substrato de alumínio foi lixado recorrendo a uma lixa rotativa, com o propósito de uniformizar a superfície do mesmo, Figura 4-3.



Figura 4-3: Lixa rotativa constituída por 2 pratos [32]

4.1.1.1 Eletrólito Ácido Sulfúrico

Inicialmente optou-se por um sistema de dois elétrodos, como elétrodo dador de material, ânodo, usou-se o cobre, e como elétrodo recetor, cátodo, utilizou-se um “lingote de alumínio”, visto ser um material em abundância no laboratório e como tal, de fácil acesso para testar como substrato.

- **Solução eletrolítica**

Realizou-se a junção de H₂O com H₂SO₄. Definiu-se o volume total da solução em 15mL e optou-se por utilizar uma concentração de ácido sulfúrico de 1,86M.

Apresenta-se de seguida os cálculos efetuados para determinar as quantidades requeridas.

Cálculo massa molar, M, H₂SO₄

A Massa atómica, A, do hidrogénio é 1,009u (unidade de massa atómica), a do enxofre é de 32.06u e por final do oxigénio 15,999u (Eq. 4.1):

$$M(H_2SO_4) = (2 \times A_{H_2}) + A_S + (4 \times A_O) \quad \text{Eq. 4.1}$$

Sendo então a massa molar do ácido sulfúrico 98,072g/mol. Este valor corresponde a 1Mol de concentração, 98,072g de ácido num litro de água.

Contudo, como indicado acima, a concentração desejada são 1,86M, correspondendo esta a 182,414g/mol, resultado da multiplicação da massa molar do ácido pela concentração desejada.

Cálculo do volume dos constituintes da solução

Após o cálculo da massa molar do H₂SO₄, passou-se então ao cálculo correspondente desta massa para um volume de solução de 15mL.

Densidade, ρ , do ácido sulfúrico é de 1,84g/cm³, então o volume de ácido para 1 L de solução será calculado pela Eq. 4.2.

$$V_{H_2SO_4} = \frac{M}{\rho} = \frac{182,414}{1,84} = 99,14mL \quad \text{Eq. 4.2}$$

Desta forma, para 1 L de solução teríamos 99,14L de ácido sulfúrico e 900,86mL de água.

Contudo decidiu-se utilizar a solução *Sulfuric acid, 3.0N Standardized Solution, 15% v/v aq. soln.*, pelo que este volume de 99,14mL passaria a 660,93mL da nova solução a 15%.

Sendo o volume total selecionado da solução eletrolítica de 15mL, o volume de ácido sulfúrico, solução 15%, com uma concentração de 1,86M, é de 9,91mL, 66% do total, e o volume de água de 5,09 mL, correspondendo isto a 34% do volume total.

Como fonte de alimentação, utilizou-se o *hardware Gamry*. Este permite alimentar em dois modos (corrente e tensão) e realizar a monitorização do sistema de eletrodeposição, onde é realizada a aquisição e tratamento de dados através do *software Gamry*. Apresenta-se de seguida o equipamento, Figura 4-4.



Figura 4-4: *Hardware Gamry reference 600*, da empresa *Gamry instruments* [33]

Nesta fase, após levantamento teórico realizado, optou-se pela utilização de uma fonte de tensão constante e variável, e monitorização da corrente, sendo a eletrodeposição realizada a tensão constante.

Apresenta-se de seguida, Figura 4-5, o menu de introdução de parâmetros para a eletrodeposição no *software Gamry*. Devido à tensão ser constante usa-se o modo *cronoamperometry*, leitura da corrente ao longo do tempo.

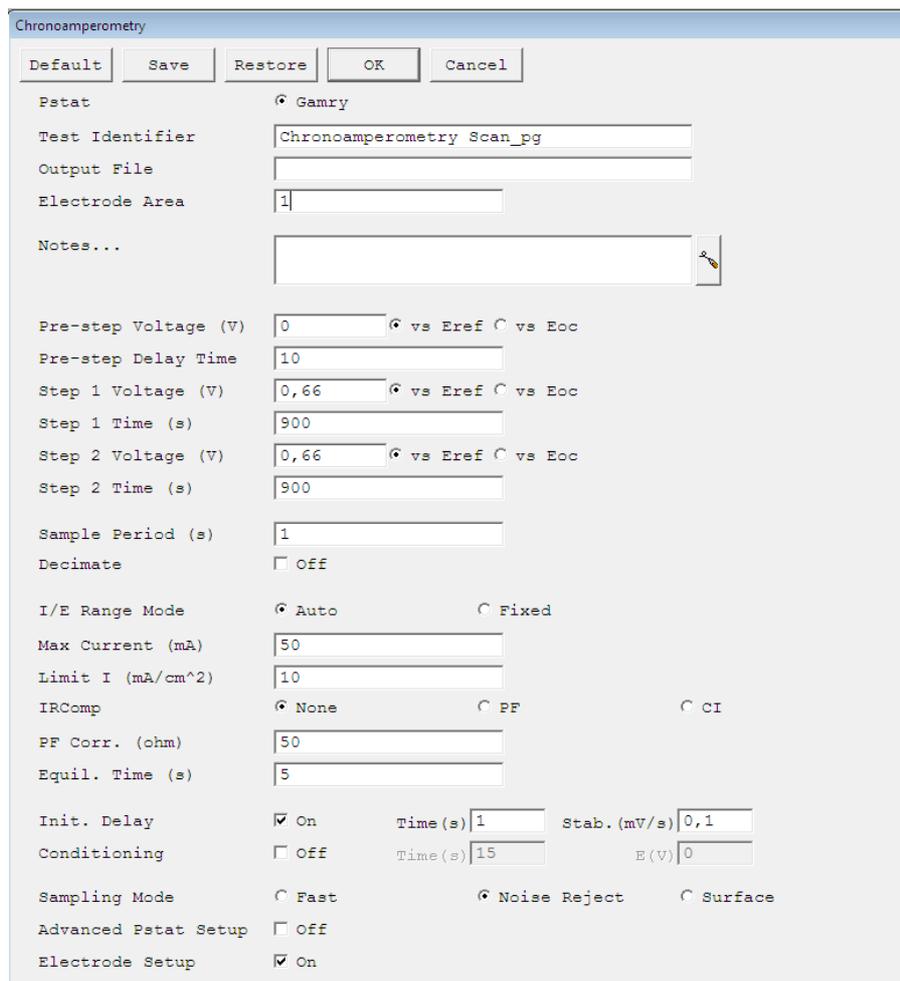


Figura 4-5: Setup para introdução de parâmetros para *cronoamperometry*, software Gamry

4.1.1.2 Eletrólito Ácido Sulfúrico e Sulfato de Cobre

Após realização de vários testes seguindo a abordagem anterior, decidiu-se introduzir um novo elemento, adicionou-se à solução eletrolítica 0,01M de sulfato de cobre (CuSO₄). Desta forma já existem iões de cobre na solução quando o procedimento de eletrodeposição inicia, evitando assim a redução de hidrogénio no cátodo (que contribui para a pobre adesão do cobre ao substrato e perda de eficiência da deposição). Tendo em conta que a reação química que deveria ocorrer seria a da redução do cobre no cátodo, e não a redução de hidrogénio.



Apresentam-se de seguida os cálculos efetuados na alteração da solução eletrolítica.

A massa molar M de sulfato de cobre é 159,62g/mol. Este valor representa uma mol de concentração, 159,62g de CuSO₄ num litro de água.

Contudo, a concentração desejada é de 0,01M. A quantidade, x_1 , de sulfato de cobre para 1 L de solução é calculado através da Eq. 4.4. Calcula-se também a quantidade, x_2 , de sulfato de cobre necessário para o volume da solução eletrolítica, 15mL, Eq. 4.5.

$$x_1 = 0,01 * 159,62 = 1,5962g \quad \text{Eq. 4.4}$$

$$x_2 = 0,015 * 1,5962 = 0,0239g = 23,9mg \quad \text{Eq. 4.5}$$

Desta forma, a nova solução utilizada fica completa, o volume de ácido sulfúrico, solução 15%, com uma concentração de 1,86M, é de 9,91mL, o volume de água de 5,09 mL e a quantidade de sulfato de cobre 23,9mg.

Novamente o *Gamry* foi utilizado como fonte de alimentação para o sistema, bem como para monitorizar a tensão e corrente que atravessam o sistema, traçando gráficos em tempo real. Na Figura 4-6, está patente o *setup* utilizado durante a presente abordagem.

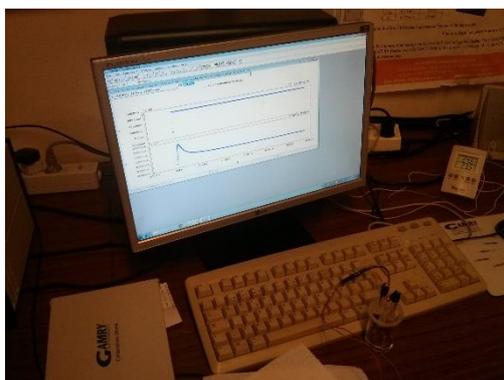


Figura 4-6: Setup da eletrodeposição na abordagem 2

4.1.1.3 Eletrólito Ácido Sulfúrico, Sulfato de Cobre e Agitador Magnético

Nesta abordagem adicionou-se um novo elemento na equação do sistema, o agitador magnético (Figura 4-7) com o objetivo de melhorar os resultados obtidos.



Figura 4-7: Agitador magnético

4.1.1.4 Voltametria cíclica

A eletrodeposição química é um processo de oxidação/redução, iões metálicos resultantes da oxidação no ânodo, são depositados no cátodo.

Este processo necessita que aos terminais dos elétrodos se aplique corrente. Na Figura 4-8 é demonstrado o princípio através de um equivalente do processo eletroquímico.

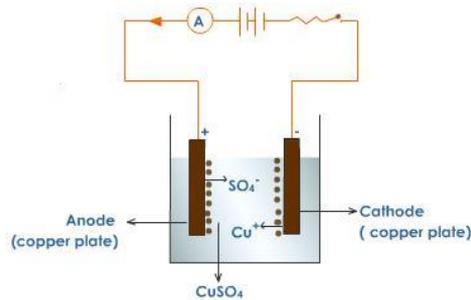


Figura 4-8: Equivalente do processo eletroquímico

Sendo este um processo elétrico, é importante conhecer os valores a aplicar à fonte fornecedora de corrente/tensão. Para tal, foi necessário recorrer a uma voltametria cíclica, esta experiência consiste em aplicar uma tensão variável aos terminais dos elétrodos, ao longo de um período de tempo definido, e registar a variação da corrente aos terminais dos elétrodos. Desta forma torna-se possível calcular o ponto ótimo de deposição, neste caso a tensão ótima.

Para realizar este procedimento, voltametria cíclica, foi necessário recorrer ao equipamento *Gamry* (Figura 4-4). Alguns parâmetros foram introduzidos no *software* para efetuar a voltametria:

- Tensão inicial;
- Tensão final;
- Tempo total;
- Número de ciclos;
- Volts/Segundo.

Na figura abaixo, Figura 4-9, apresenta-se o menu de introdução dos parâmetros no *software*.

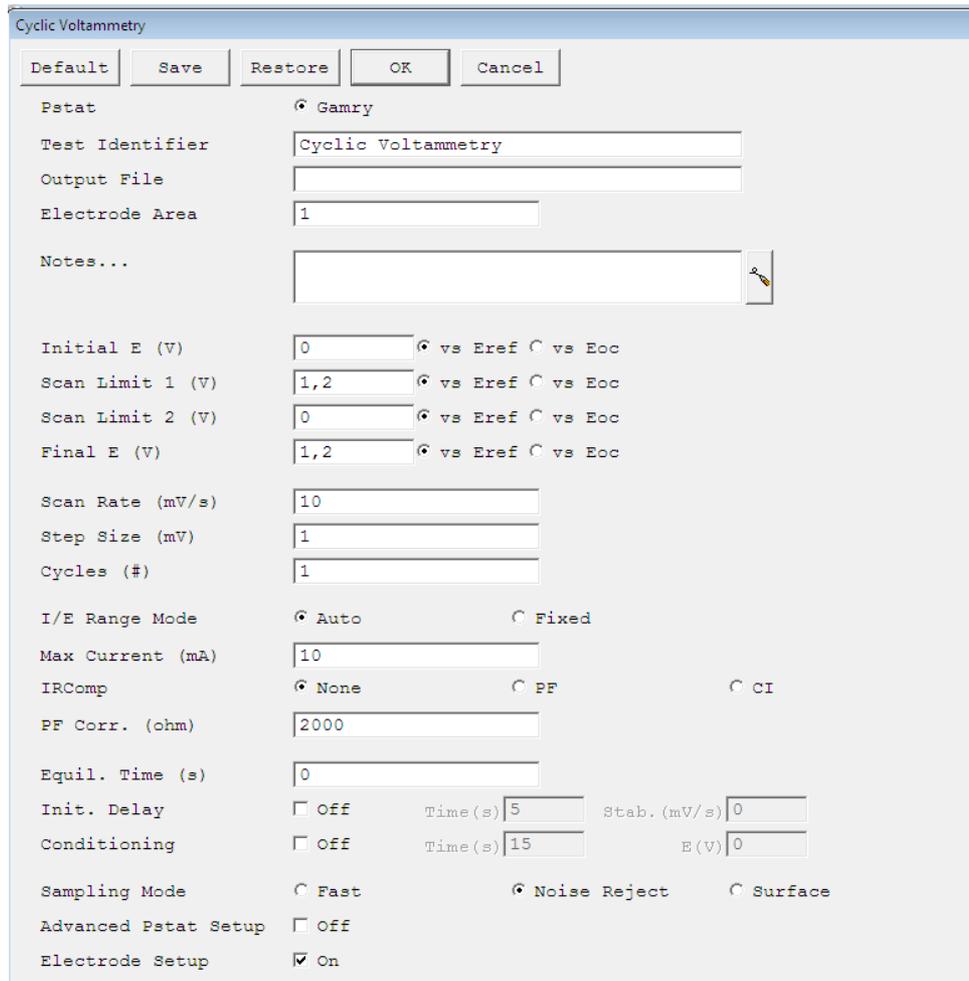


Figura 4-9: Setup para introdução de parâmetros para voltametria cíclica, *software Gamry*

4.1.2 E-beam

Além da eletrodeposição, foi também utilizada a técnica de *e-beam* ou feixe de eletrões para deposição metálica. Esta técnica esteve envolvida na deposição das amostras de crómio, onde este foi depositado sobre lâminas de vidro, com espessuras do filme na ordem dos 200 nanómetros.

O *e-beam* assenta na evaporação ou sublimação de um material através da emissão de um feixe de eletrões contra este, resultando no aquecimento do material. Para se direcionar o feixe recorre-se a um campo magnético. A imagem abaixo é representativa deste processo, Figura 4-10.

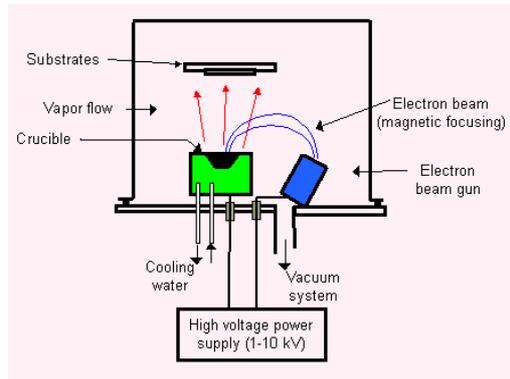


Figura 4-10: Representação do processo de deposição por e-Beam [34]

Como a figura indica, o feixe é direcionado ao material recorrendo a um campo magnético. O material, neste caso, crómio é aquecido até se sublimar e ser depositado no substrato (vidro).

4.2 Fonte de tensão e aquisição de dados

A fonte de tensão utilizada está representada pelo circuito da Figura 4-11. Trata-se de um circuito com uso de amplificador operacional (AMPOP) no modo seguidor de tensão onde o ganho entre a entrada e saída é 1. O diodo D1 é um *zener* de 3,3V, cujo intuito é garantir que no nó N1, esteja uma tensão de 3,3V. Desta forma, ligando R3 (potenciómetro) à entrada não inversora (+) do AMPOP, garante o mesmo valor da entrada na saída.

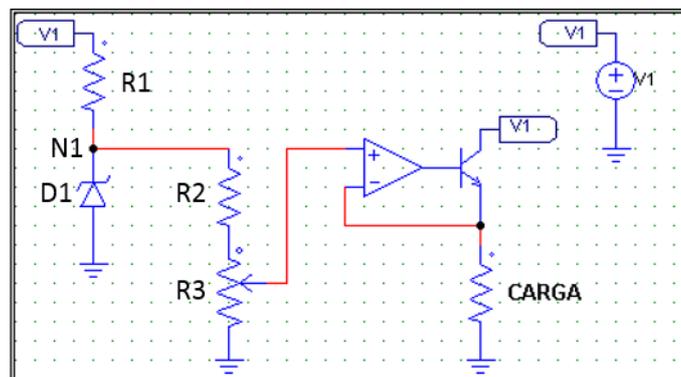


Figura 4-11: Esquemático do circuito fonte de tensão variável, em PSIM

Para R1 definiu-se 4,7kΩ, o circuito foi alimentado a 12V (V1), pelo que a corrente que atravessa R1 é dada pela Eq. 4.6.

$$I = \frac{V_1 - 3,3}{R_1} = 1,85mA$$

Eq. 4.6

A série entre R2 e R3 vai definir o valor de saída do AMPOP e correspondente alimentação da carga, pelo que o utilizador deverá definir o potenciômetro para obter a tensão de alimentação desejada na carga.

A título de exemplo, para uma tensão de 600mV na entrada (+) do *AMPOP* e sabendo que a diferença de potencial de $R2+R3=3,3V$ (valor imposto pelo zener), atribui-se a R2 100k Ω . Nesta resistência (R2) a diferença de potencial é 2,7V, pelo que em R3 será 0,6V, sendo este o valor que se pretende para alimentar a carga. A razão entre 2,7 e 0,6 é 4,5, pelo que R2 terá de ser 4,5 vezes maior que R3. Ajustando-se o potenciômetro R3 para 22,2k Ω , obtém-se a tensão desejada na carga. É desta forma que o utilizador conseguirá regular a tensão aplicada ao sistema de eletrodeposição, regulando o potenciômetro R3. O potenciômetro selecionado foi de 100k Ω . O integrado selecionado foi o LM 324N, que contem 4 AMPOP's. O transistor é um npn 2n2222A.

Na figura abaixo, Figura 4-12, apresenta-se a montagem do circuito em placa *veroboard*. Foi adicionado ao circuito simulado em *PSIM* um interruptor, um LED e uma resistência para se obter *feedback* sobre o estado do circuito ON/OFF.

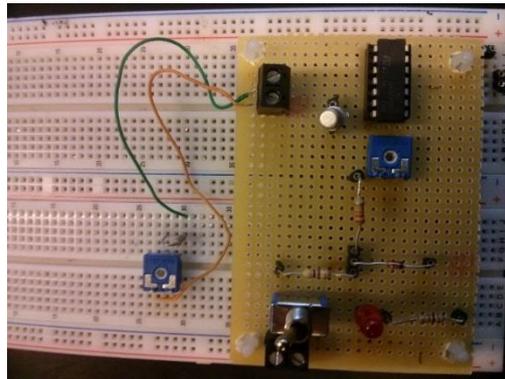


Figura 4-12: Fonte de tensão variável em *veroboard*

A aquisição de dados foi realizada através de um microcontrolador *Arduino*. Colocou-se uma resistência de 1 Ω em série com o sistema de eletrodeposição, Figura 4-13, a diferença de potencial foi medida nessa resistência ligando o ponto entre a resistência e o sistema ao ADC do microcontrolador. Este valor de tensão lido, através da lei de Ohm, vai corresponder a um valor de corrente que atravessa o sistema de eletrodeposição.

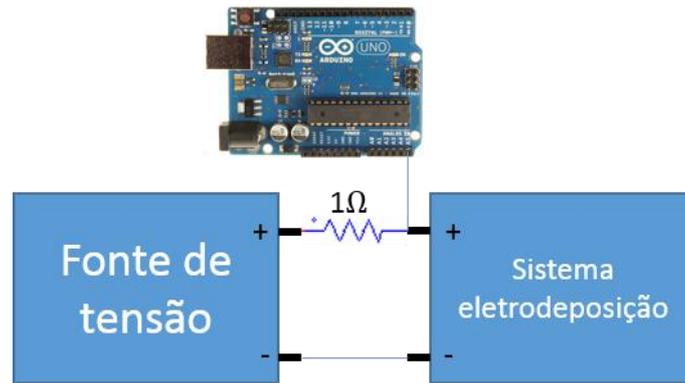


Figura 4-13: Sistema para aquisição de dados

Após a leitura da tensão, é calculado então o equivalente em corrente e enviado este valor para o LCD, Figura 4-14, em que é enviado o valor atual e médio da corrente do sistema, bem como o tempo desde o início da eletrodeposição. Este valor de tempo é dado pela função **millis()** integrada na biblioteca de funções **time**, esta função retorna o valor em milissegundos desde que o microcontrolador é ligado.

A Figura 4-14 ilustra um teste, efetuado no laboratório de microtecnologias, onde se deposita cobre sobre uma amostra de alumínio. O multímetro mede a diferença de potencial na resistência de 1Ω [35] [36] [37] [38].

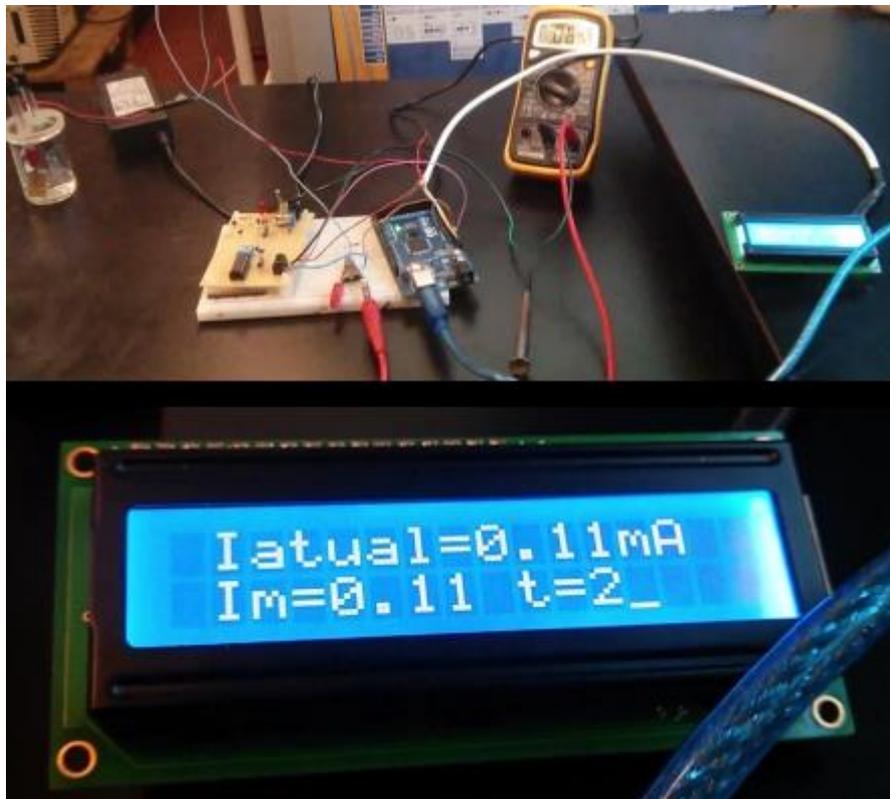


Figura 4-14: Setup geral eletrodeposição em cima; LCD em baixo

Sabendo o tempo, a corrente média e a área da amostra é então possível calcular a espessura teórica de filme obtido na deposição.

4.3 Processo LIGA

Para o processo LIGA começou-se por desenhar as máscaras no *software Corel Draw X7*, sendo uma das etapas do processo de litografia, Figura 4-15.

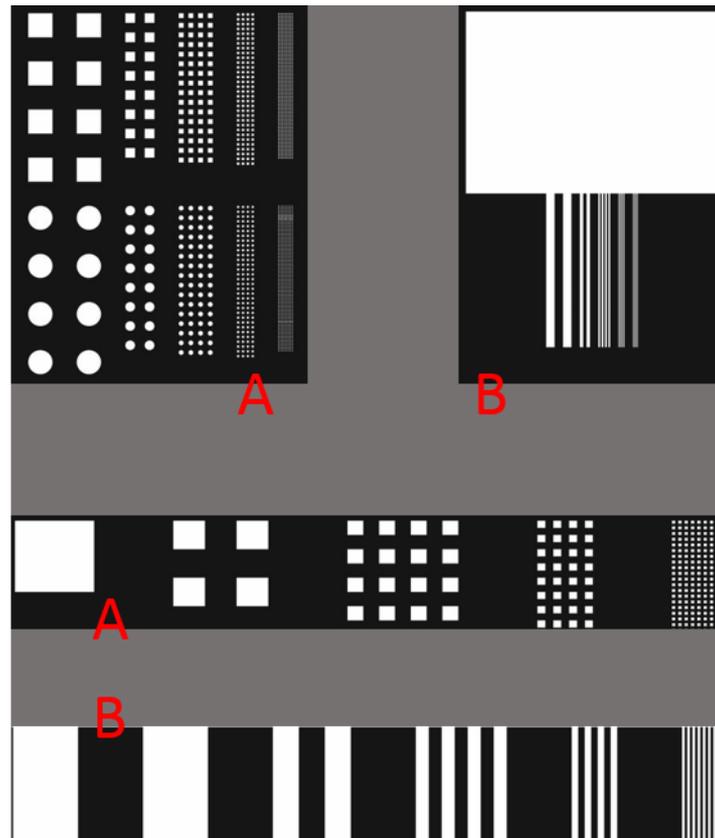


Figura 4-15: Máscara A e B desenhadas em Corel Draw3

Foram desenhadas duas máscaras, A e B, com diferentes padrões e ambas foram aplicadas a amostras de crómio em vidro. O padrão da máscara A consiste em quadrados e círculos com diferentes tamanhos, os maiores com $500\mu\text{m}$ de lado e diâmetro, respetivamente; de seguida $200\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$ e por fim os mais pequenos $20\mu\text{m}$. O padrão escolhido para a amostra B assenta em listas verticais de largura igual ao lado dos quadrados da máscara A, com 500 , 200 , 100 , 50 e $20\mu\text{m}$.

O processo de fotolitografia foi utilizado para padronizar estas máscaras em substratos de crómio. Recorreu-se a uma solução resistente à luz, *photoresist*, um polímero de nome AZ4562. Através de diversos mecanismos, *spin coatter*, *hotplate*, *hotte*, máquina de exposição ultra violeta, o padrão das

maskas é padronizado nas amostras. Após este processo efetua-se a eletrodeposição de cobre, e posteriormente a remoção do restante *photoresist* com um agente corrosivo (*etching agent*) *AZ100 remover*. Expondo as estruturas de cobre criadas. Na figura seguinte, ilustram-se as várias etapas do processo. Inicia-se com uma amostra de crómio depositado sobre vidro, seguidamente deposita-se o polímero *photoresist* e posteriormente padroniza-se. É efetuada a eletrodeposição do metal e por fim procede-se remoção da camada de *photoresist*, Figura 4-16.

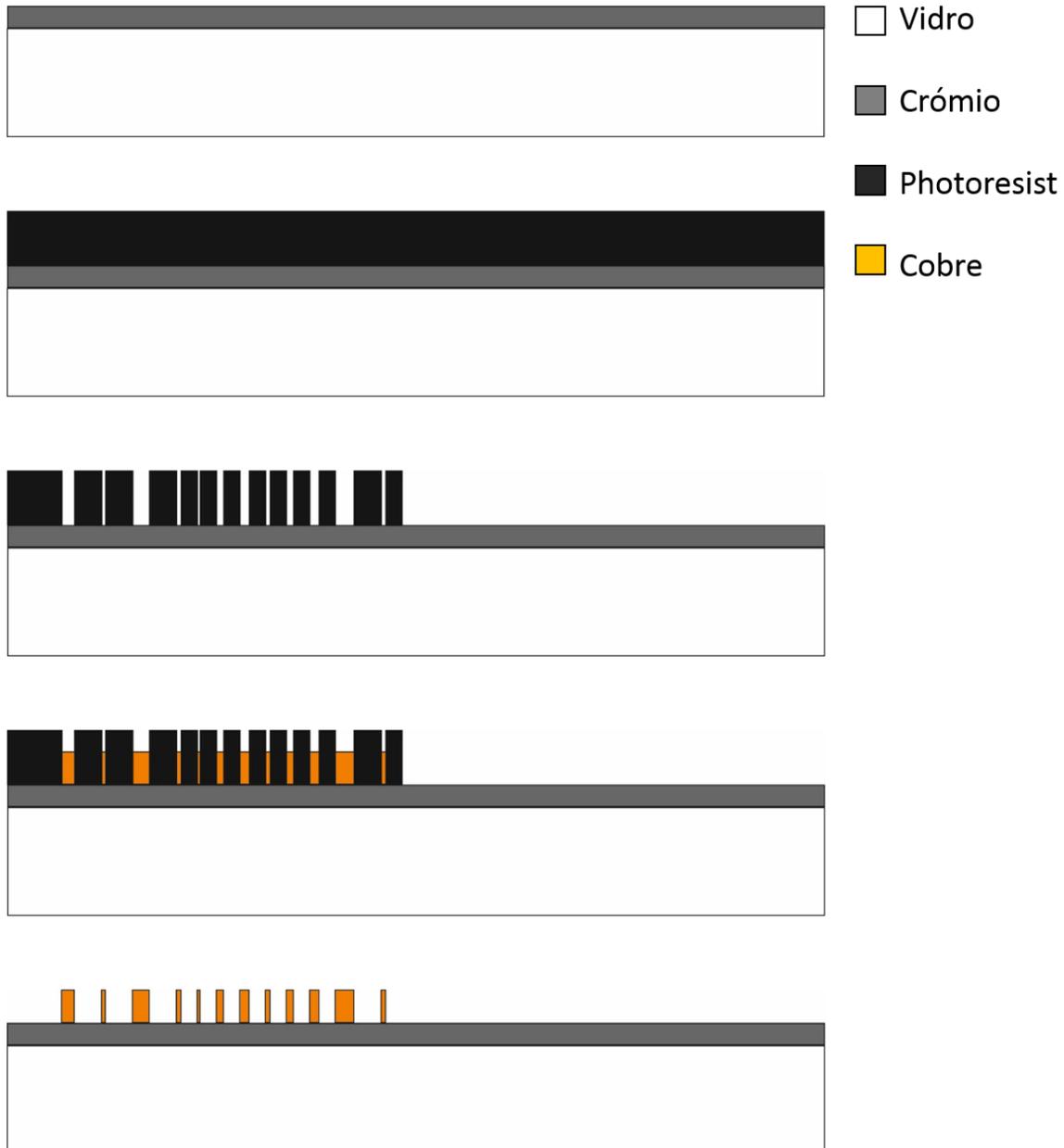


Figura 4-16: Etapas no fabrico de microestruturas

4.4 Caracterização de filmes finos

De forma para caracterizar os filmes finos depositados é necessário recorrer a técnicas de caracterização dos mesmos. Recorreu-se às seguintes técnicas de caracterização:

- Microscopia eletrónica de varrimento;
- Espectroscopia por energia dispersiva de raios X;
- Difração por raios X;
- Resistividade elétrica.

4.4.1 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX) e microscopia eletrónica de varrimento (SEM, *Scanning Electron Microscope*)

A espectroscopia por energia dispersiva de raios X ou EDX consiste numa teoria analítica que permite a análise de elementos ou a caracterização química de uma amostra. Esta técnica depende da interação entre uma amostra e uma excitação de raios X.

A capacidade desta técnica em caracterizar elementos, prende-se com o princípio de que cada elemento possui uma estrutura atómica única, resultando num conjunto único de picos no espectro de emissões de raios X.

A técnica consiste em emitir um feixe de eletrões sobre uma amostra, causando desta forma a excitação e conseqüente remoção de eletrões, originando lacunas. Estas são ocupadas por outros eletrões, ocorrendo neste ponto a emissão de raios X. Cada elemento emite uma onda cujo comprimento é específico, sendo desta forma possível determinar a natureza do elemento.

Contudo esta técnica possui lacunas, sendo que elementos cujo número atómico seja reduzido é impossível a obtenção da composição dos mesmos.

Geralmente, o EDX surge juntamente com a técnica de microscopia eletrónica de varrimento ou SEM, pois o equipamento que analisa a técnica EDX normalmente inclui um microscópio SEM. Este permite obter imagens da superfície do filme fino e o seu funcionamento baseia-se na captação de eletrões gerados por uma matriz de deteção [39] [40].

4.4.2 Difração por raios X (XRD)

A técnica XRD, *X ray diffraction*, permite quantificar a estrutura cristalina de um átomo, bem como o tipo de elemento. Isto deve-se à organização atómica, os átomos ordenam-se normalmente em

planos cristalinos, separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X.

A difração ocorre quando o feixe de raios X emitido incide no cristal e interage com os átomos presentes. Este baseia-se na lei de *Bragg*, que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, Eq. 4.7.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq. 4.7}$$

Em que n é um número inteiro, λ representa o comprimento de onda dos raios X incidentes na amostra, d corresponde à distância entre os planos e por fim θ é o ângulo de difração.

Comparando esta técnica com outras, é possível afirmar que o XRD é mais simples de implementar, rápido e com elevado grau de fiabilidade. Tem como principais vantagens em relação a outras técnicas de caracterização a possibilidade de analisar materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa das mesmas [39] [40].

4.4.3 Resistividade elétrica (método de *Van der Pauw*)

Medida da capacidade de um material em resistir ao fluxo de corrente elétrica. Para efetuar esta medição de resistividade recorreu-se ao método de *Van der Pauw*.

Consiste na medição a quatro pontos de uma amostra, cuja espessura do filme depositado seja aproximadamente constante. Essa medição, Figura 4-17, é utilizada para colmatar assimetrias da configuração, geometria dos contactos bem como a anisotropia do material [41] [40]

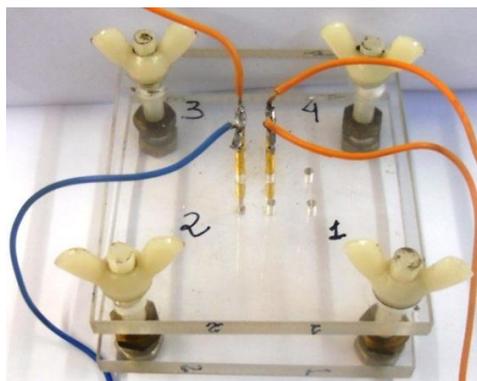


Figura 4-17: Configuração do sistema de medição a 4 pontos da resistividade elétrica

A amostra é colocada entre as duas placas de acrílico (Figura 4-17), o contacto com a amostra é realizada por 4 pinos ligados a 4 fios, 3 dos quais cor de laranja e um azul, e é então medida a queda de tensão entre duas pontas, enquanto se aplica nos outros dois contactos, uma corrente de valor

constante e conhecido. Posteriormente, o valor medido da queda de tensão e o valor conhecido da intensidade da corrente aplicada são utilizados nas equações Eq. 4.8 e Eq. 4.9, para cálculo dos valores de resistência Ra e Rb.

$$Ra = \frac{V11}{2I43} + \frac{V43}{2I12} \quad \text{Eq. 4.8}$$

$$Rb = \frac{V14}{2I23} + \frac{V23}{2I14} \quad \text{Eq. 4.9}$$

Após determinação de Ra e Rb, é calculado Rs por convergência numérica, representado pela Eq. 4.10.

$$e^{(-\pi \frac{Ra}{Rs})} + e^{(-\pi \frac{Rb}{Rs})} = 1 \quad \text{Eq. 4.10}$$

Por fim, é calculado o valor da resistividade elétrica, recorrendo ao valor de Rs bem como à espessura do filme depositado, Eq. 4.11.

$$\rho = Rs h \quad \text{Eq. 4.11}$$

4.4.4 Perfilómetro

Trata-se de um equipamento que permite caracterizar a superfície dos filmes finos, como a rugosidade, espessura e a própria topografia da superfície. Utiliza-se a técnica de perfilómetro de contacto, que recorre a uma pequena agulha para percorrer a superfície da amostra. Ao percorrer a amostra, a agulha vai oscilando conforme a oscilação da superfície e essas variações traduzem-se em gráficos que pela sua análise permitem determinar a rugosidade da amostra, bem como a sua espessura ao longo da sua área.

Utilizou-se um perfilómetro com resolução máxima vertical de 1Å, cujo *setup* é possível observar na Figura 4-18. A deslocação vertical e horizontal da agulha é traduzida para um gráfico pelo *software* do perfilómetro [42].

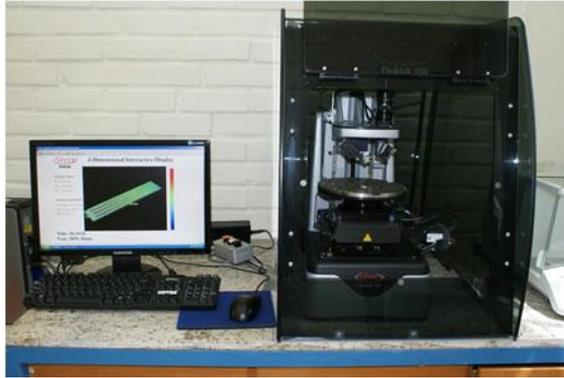


Figura 4-18: Perfilómetro *Dektak* 150 para caracterização topográfica superficial [42]

5 TESTES E RESULTADOS

No presente capítulo apresentam-se os testes realizados e os consequentes resultados obtidos seguindo uma evolução temporal. Inicialmente apresentam-se testes e resultados da Eletrólito ácido sulfúrico (1.^a abordagem), posteriormente a adição de sulfato de cobre (2.^a abordagem) e por fim o complemento do agitador magnético (3.^a abordagem).

5.1 Eletrólito Ácido Sulfúrico

Inicialmente optou-se por utilizar uma solução eletrolítica de ácido sulfúrico e água (1.^a abordagem). Em relação aos elétrodos escolheu-se cobre para o ânodo e alumínio para o cátodo, sendo este o substrato sobre o qual se vai depositar cobre. Uma concentração de ácido sulfúrico de 1,86M e volume total da solução de 15mL.

- **Amostra 1**

Foi efetuada a deposição recorrendo ao *Gamry*, no modo de *cronoamperometry*, referente à amostra 1 - lingote de alumínio (4.1.1.1), em que é definida uma tensão constante, 660mV, um intervalo de tempo e é monitorizada a corrente que atravessa a solução. De seguida apresentam-se os resultados obtidos, Gráfico 5.1.

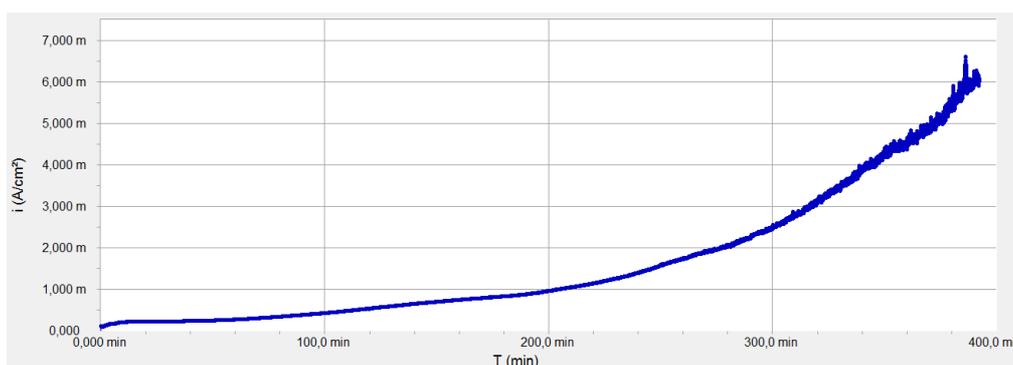


Gráfico 5.1: Densidade de corrente vs tempo, eletrodeposição (amostra 1)

Analisando o Gráfico 5.1, o comportamento da corrente indica que a primeira metade temporal (dos 0 aos 200 minutos) da deposição foi aproximadamente constante e estável a densidade de corrente não ultrapassou 1mA/cm². Contudo, após 200 minutos, a corrente evolui exponencialmente, aumentando rapidamente para valores indesejados, nos quais a adesão do cobre ao substrato piorou.

• **Amostra 2**

Realizou-se o segundo teste cujo material de amostra e os parâmetros utilizados são similares ao anterior. Apresentam-se de seguida os resultados obtidos, Gráfico 5.2.

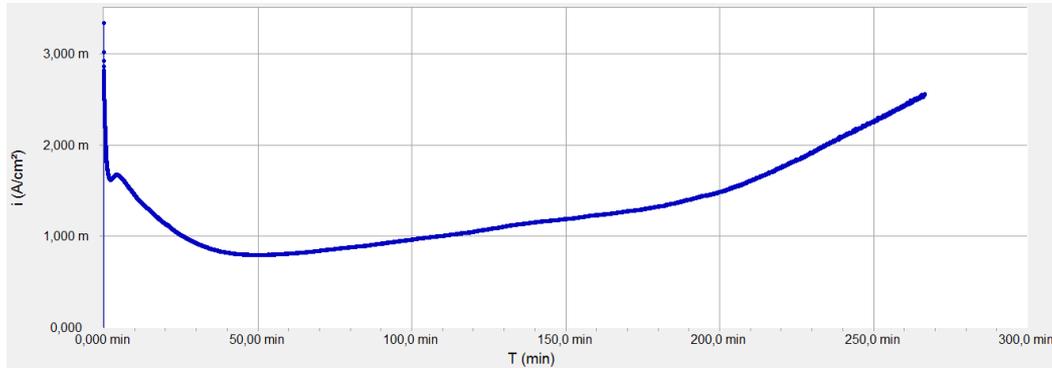


Gráfico 5.2: Densidade de corrente vs tempo, eletrodeposição (amostra 2)

Por análise ao gráfico anterior pode-se afirmar que a amostra 2 obteve uma evolução semelhante à amostra 1. Observa-se que até aos 200 minutos, a intensidade da corrente possui um crescimento aproximadamente constante e logo após esse instante a evolução acentua-se. Contudo o intervalo de tempo desta deposição foi menor que o anterior.

A Figura 5-1 representa a vista ao microscópio de ambas as amostras (1 e 2).

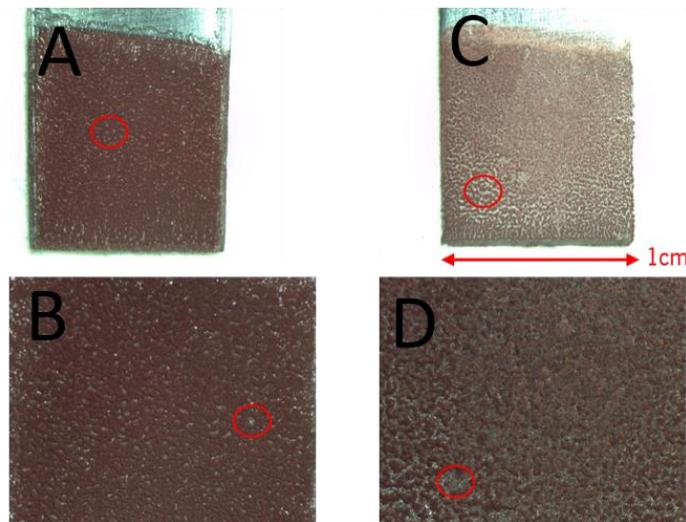


Figura 5-1: Vista ao microscópio; **A:** Amostra 1 ampliação 0,75x, **B:** Amostra 1 ampliação 2,5x, **C:** Amostra 2 ampliação 0,75x, **D:** Amostra 2 ampliação 2,5x

Observa-se que o cobre não se depositou de forma uniforme na superfície do substrato (alumínio), pois verifica-se que existem zonas (exemplificadas pelo círculo vermelho) onde o substrato ainda é visível.

A composição química do filme de cobre depositado foi analisada através do EDX, e uma imagem da superfície do filme foi obtida através da análise SEM, Figura 5-2 e Figura 5-3.

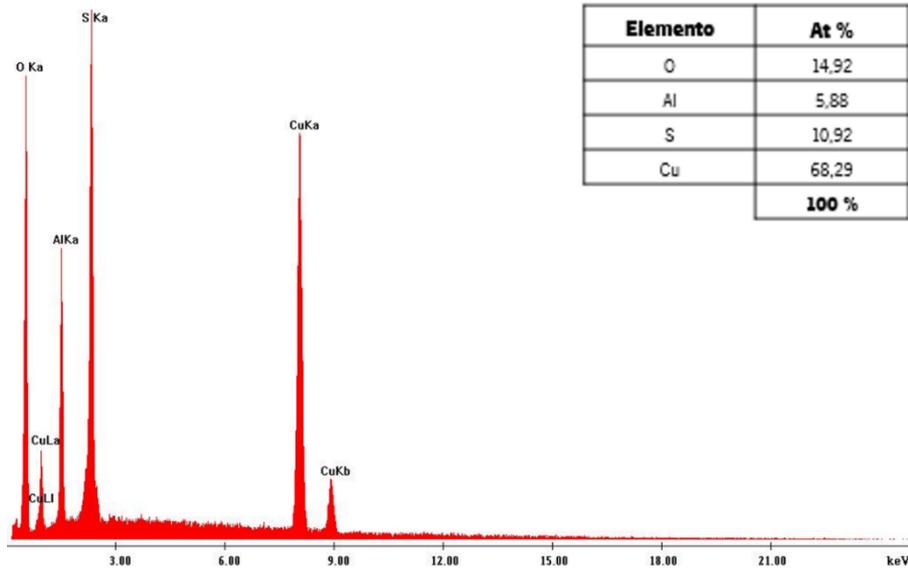


Figura 5-2: Composição química da amostra1, EDX

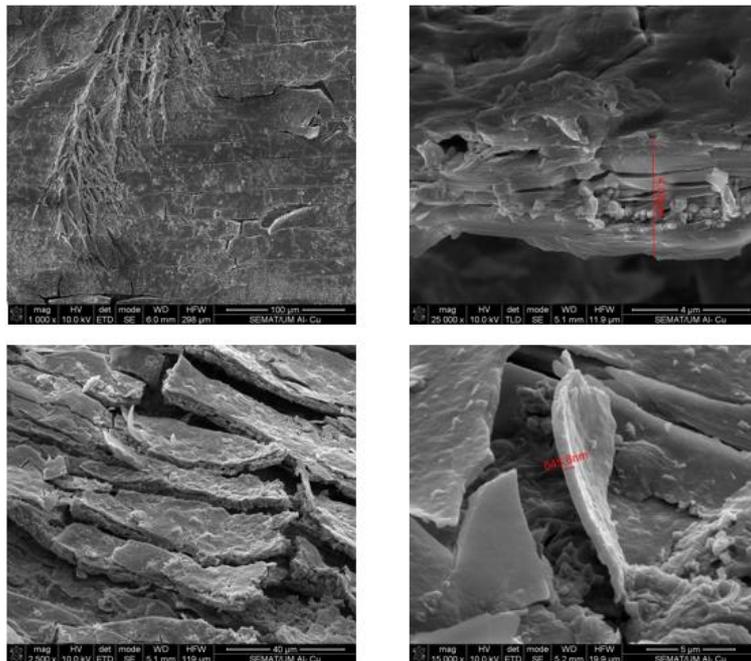


Figura 5-3: Análise SEM da amostra 1

Após verificação da Figura 5-3, comprova-se que o cobre apresenta uma deposição uniforme sobre a superfície e a adesão ao substrato foi reduzida. De realçar que o cobre se apresenta quebradiço e revela partículas de sujidade, tornando a amostra contaminada por agentes externos.

De forma a alcançar resultados mais satisfatórios realizaram-se testes com distintas abordagens (introdução do sulfato de cobre e do agitador magnético).

5.2 Eletrólito Ácido Sulfúrico e Sulfato de Cobre

Apresentam-se de seguida os resultados referentes à adição à solução do sulfato de cobre (2.^a abordagem). Desta forma, tal como referido na secção 4.1.1.2, os iões de cobre já se encontram na solução evitando a redução de hidrogénio no cátodo.

Observam-se de seguida os resultados do teste de voltametria cíclica, Gráfico 5.3.

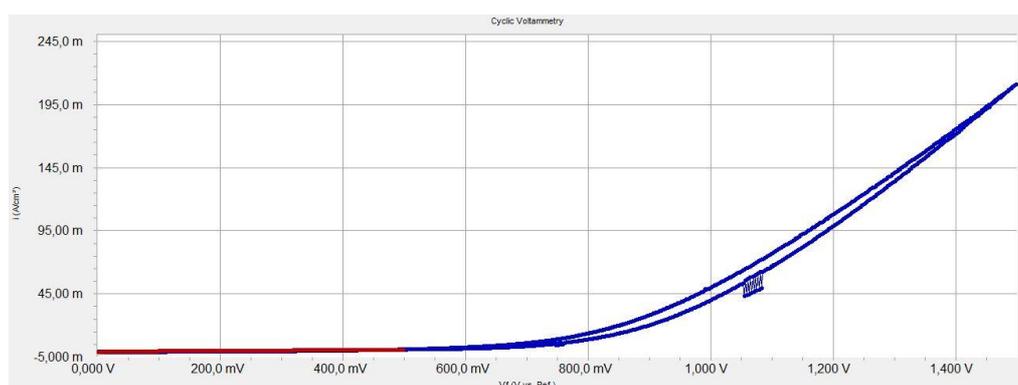


Gráfico 5.3: Voltametria cíclica para substrato de alumínio

Analisando o Gráfico 5.3, constata-se que entre os 550 e os 750mV de tensão, a intensidade de corrente é reduzida e estável. Aumentando a tensão (maior que 800mV) a intensidade de corrente possui um comportamento de crescimento exponencial e conseqüentemente proporciona reações químicas indesejáveis.

No Gráfico 5.4 visualiza-se pormenorizadamente a zona onde o comportamento da intensidade de corrente possui maior eficiência na eletrodeposição.

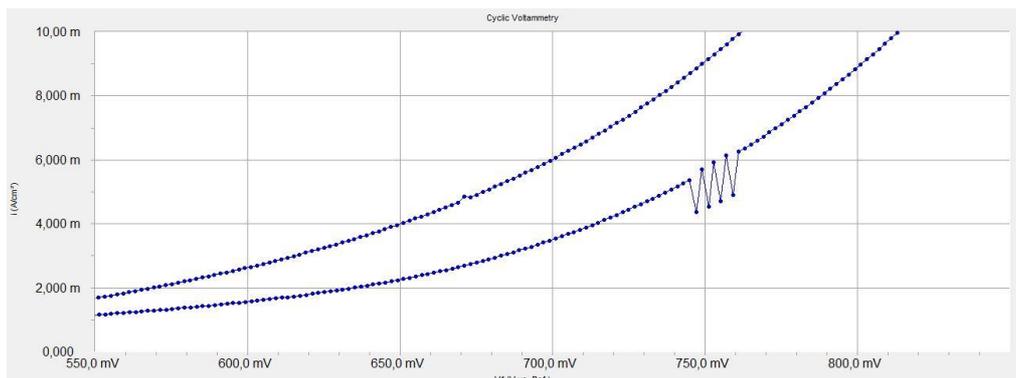


Gráfico 5.4: Voltametria cíclica

De salientar que em ambos os gráficos, o eixo das ordenadas representa a densidade de corrente cujas unidades são expressas em A/cm^2 e no eixo das abcissas está representada a tensão (diferença de potencial) expressa em mV. Como a amostra possui uma área de $1cm^2$ a densidade de corrente traduz a intensidade da corrente que atravessa o sistema de eletrodeposição.

Após a análise à voltametria cíclica, decidiu-se efetuar deposições, não num só valor de tensão, como anteriormente a 660mV (Secção 5.1), mas numa gama de valores. Como a voltametria indica uma zona em que se julga que a eletrodeposição terá um comportamento relativamente estável e propício a melhores resultados, optou-se por depositar entre os 600mV e os 720mV, com incrementos de 30mV, ou seja, deposição a 600, 630, 660, 690 e 720mV. Podendo desta forma comparar-se para o mesmo substrato, para que valores de tensão fornecida se obtêm os melhores resultados.

Como até então a tensão aplicada foi sempre 660mV, optou-se por se iniciar a bateria de testes aplicando 660mV ao sistema, durante 30 minutos, registou-se a carga total transferida e esta tornou-se o critério de paragem para as experiências posteriores, tornando-se assim a amostra padrão. Consequentemente, como todas as deposições são finalizadas quando o valor da carga depositada iguala a carga da amostra padrão, idealmente, todas teriam a mesma quantidade de material depositado, com a mesma espessura. Este teste tem o objetivo de verificar qual o valor de tensão para o qual se obtêm melhores resultados em relação à qualidade do filme depositado, bem como a verificação do valor com maior relativamente para os diferentes valores de tensão aplicada, traduzindo-se este em maior espessura de filme.

O cálculo da carga total foi efetuado numa folha de cálculo *Excel* em que se registou o valor da densidade de corrente com uma amostragem de 1 minuto, no total de minutos da experiência. Depois usando o integral da corrente chegou-se ao valor da carga total.

• **Amostra 3**

Apresenta-se no Gráfico 5.5, o gráfico da densidade de corrente obtida durante o processo de deposição para a fonte de alimentação regulada a 660mV.

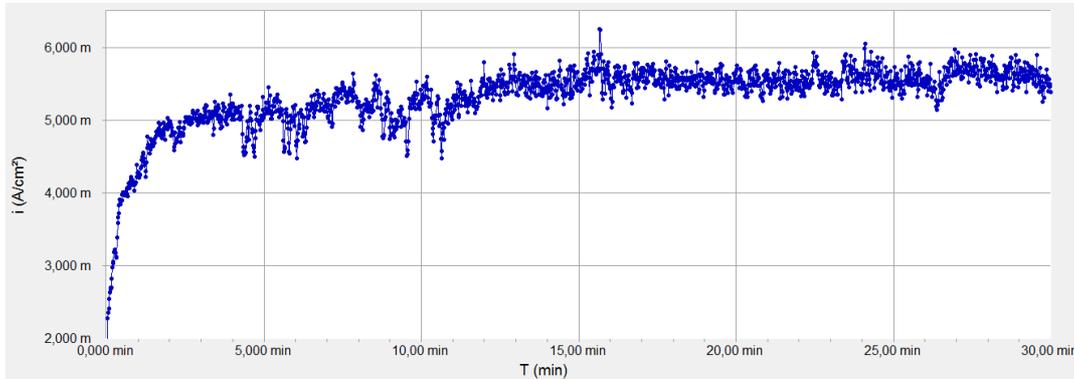


Gráfico 5.5: Densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 660mV, amostra3

A corrente obtida é aproximadamente constante durante o tempo de deposição, e de acordo com o teste de voltametria obtido. É desejável que a corrente se mantenha constante durante o processo, pois mantém desta forma o fluxo de cargas (iões) constante e controlado, melhorando a ligação entre o substrato e o metal que o revestirá.

A área do filme de cobre depositado é aproximadamente 1cm², o valor médio da corrente é 5,29mA e através da Eq. 3.13 obtem-se o valor teórico da espessura de filme depositado. Esta espessura supõe que todo o material oxidado é reduzido no cátodo, depositado homogeneamente pelo substrato, formando um sólido. Figura 5-4.

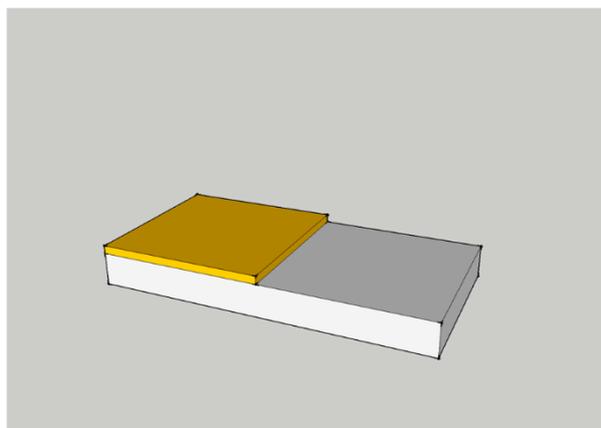


Figura 5-4: Figura representativa do metal depositado (amarelo), software SketchUp 2015

Aplicando então a Eq. 3.13 (Secção 3.1.2) a espessura teórica alcançada em 30 minutos de experiência foi de 1,75µm. Como referido anteriormente, o critério de paragem nas futuras deposições

é a carga depositada. Assim espera-se que nas amostras seguintes o filme depositado obtenha a mesma espessura que este, $1,75\mu\text{m}$. A carga total para esta amostra foi de $9,78\text{ C}$ (Coulombs), Gráfico 5.6.

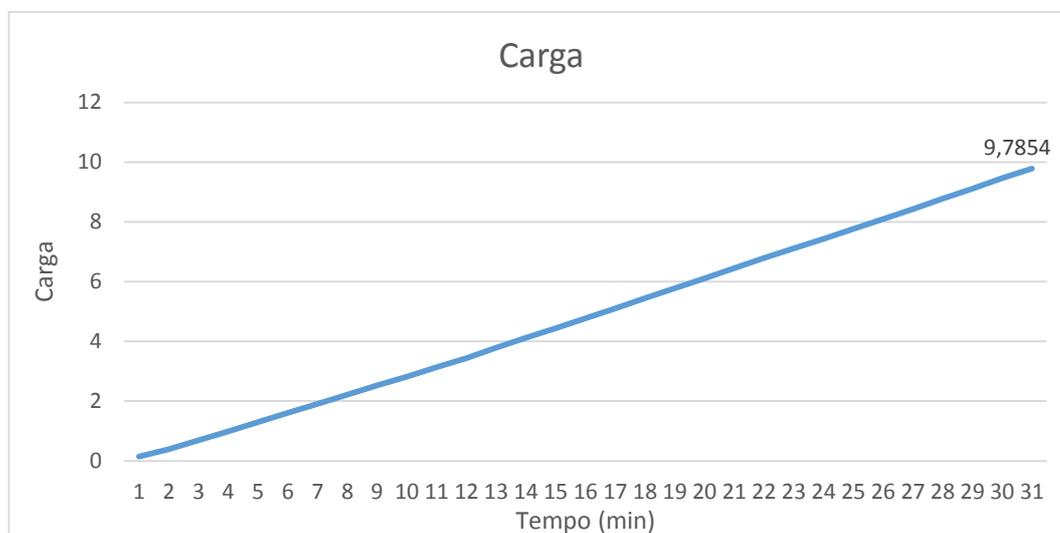


Gráfico 5.6: Evolução da carga total na amostra 3

A amostra foi observada ao microscópio, Figura 5-5, sendo esta a primeira análise à superfície do filme depositado, podendo tecer-se já algumas conclusões relativamente à homogeneidade.

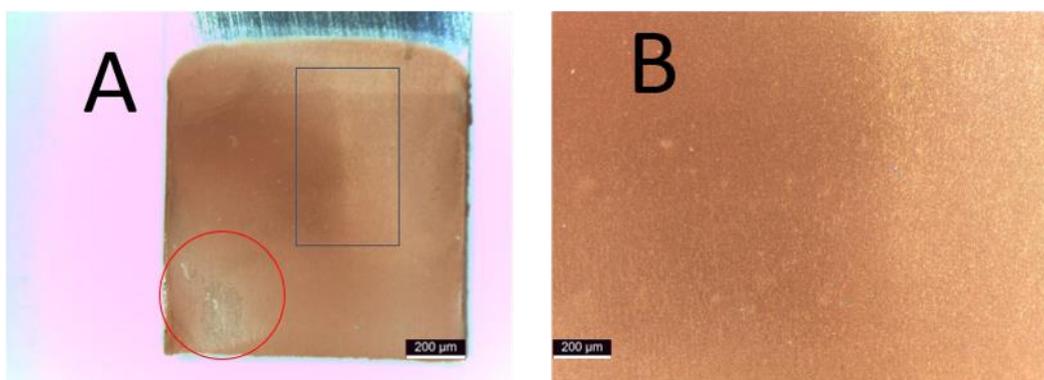


Figura 5-5: Amostra 3 visualizada ao microscópio, A- ampliação 0,75x, B- ampliação 2,5x

O filme depositado, cobre, apresenta uma zona de má adesão ao substrato (círculo vermelho), e pela observação da tonalidade da cor (retângulo azul), observa-se que o filme apresenta diferenças nas suas propriedades, seja em termos de densidade de cobre, da orientação dos átomos ou mesmo diferenças de espessura. O filme de cobre não é homogêneo.

De seguida apresentam-se as imagens obtidas pela análise SEM feita à amostra 3. Figura 5-6

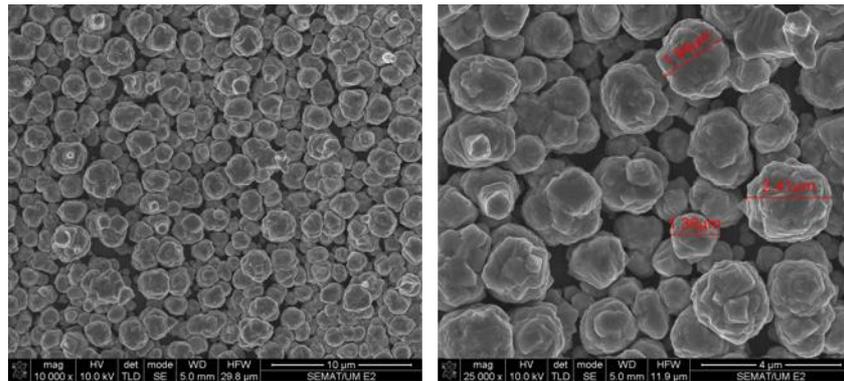


Figura 5-6: Análise SEM amostra 3

Como se pode observar pela análise SEM, o filme vai crescendo à volta de “*nucleation centres*” formando assim uma deposição “3D” agressiva, derivada da elevada corrente e pelo facto dos iões de cobre estarem “livres”, sendo rapidamente atraídos pelo cátodo. As estruturas criadas denominam-se “*clusters*” (aglomerados de matéria) de diferentes tamanhos, formas e espessuras.

- **Amostra 4**

Nesta amostra foi efetuada a experiência a 600mV de tensão constante. Novamente o *Gamry* serviu de fonte de alimentação bem como monitorização da tensão, corrente e tempo ao longo da experiência. Apresenta-se de seguida os resultados obtidos, Gráfico 5.7.

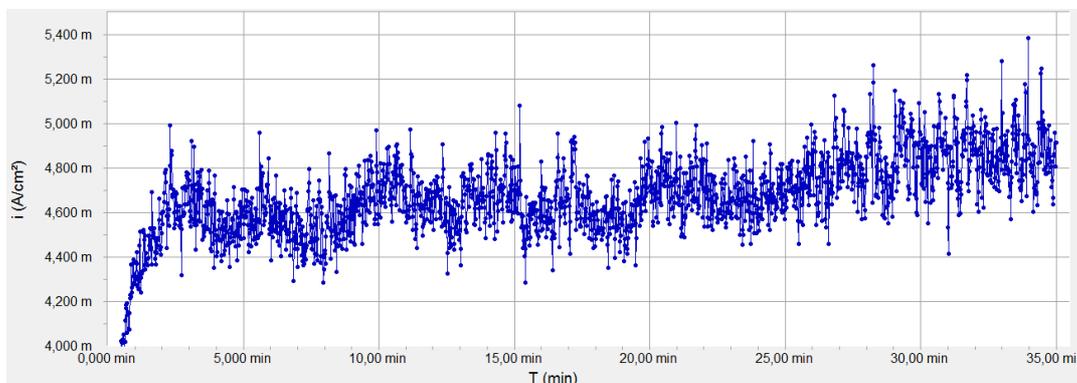


Gráfico 5.7: Gráfico da densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 600mV, amostra4

O Gráfico 5.7 representa a corrente obtida durante o processo de deposição tal como na amostra 3, a amostra 4 foi depositada a 600mV com uma corrente praticamente constante durante todo o processo, sendo a média da corrente igual a 4,63mA. Após alcançada a carga padrão, 9,9 C, a experiência foi concluída aos 35 minutos. Pode-se afirmar que menor tensão leva a maior tempo para atingir a mesma carga. No Gráfico 5.8, é possível visualizar a evolução da carga durante a deposição.

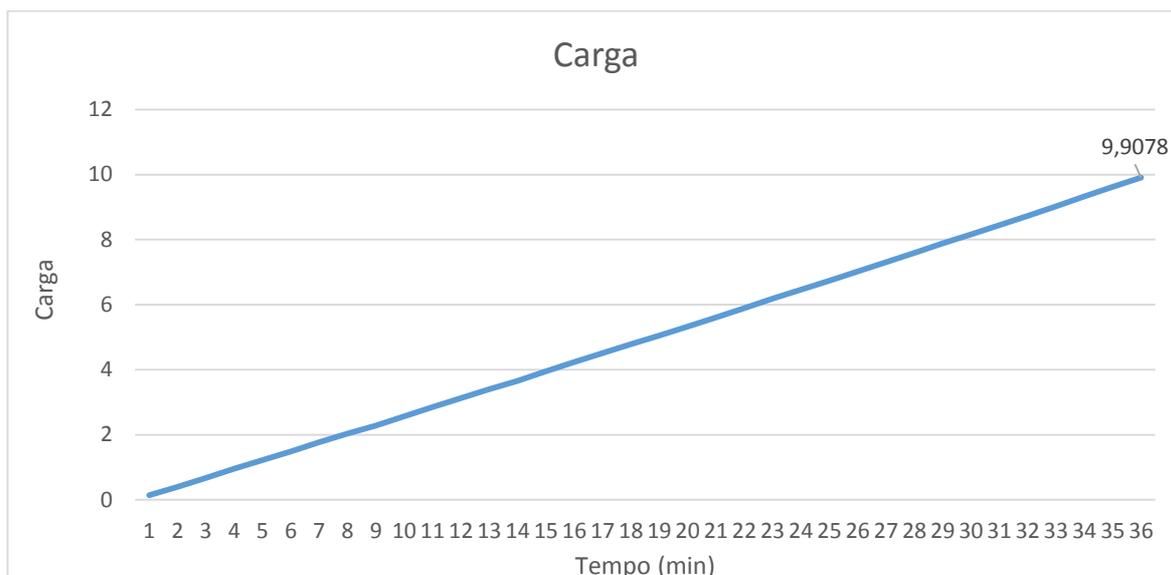


Gráfico 5.8: Evolução da carga total na amostra 4

Após encontrado o valor de carga total transferida, e finalizada a deposição, foi confirmado teoricamente o valor da espessura de cobre depositado, $1,79\mu\text{m}$. Nesta amostra a área de deposição é aproximadamente 1cm^2 .

Observou-se a amostra no microscópio e apresentam-se de seguida as imagens obtidas na Figura 5-7.

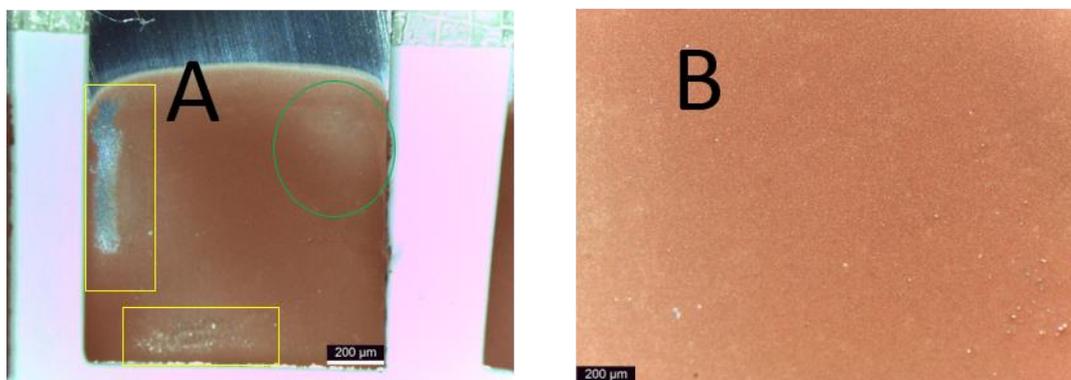


Figura 5-7: Amostra 4 visualizada ao microscópio, A- ampliação 0,75x, B- ampliação 2,5x

Por análise à Figura 5-7, verifica-se que existe uma grande zona onde o cobre não aderiu, retângulos amarelos, estando o substrato ainda exposto. Contudo analisando a restante zona depositada, analogamente à amostra 3, o filme de cobre depositou-se sobre o alumínio, embora não sendo de forma homogénea. Pela observação ao círculo verde, pode-se visualizar claramente diferenças na coloração, que analogamente à amostra anterior indica que o filme não é homogéneo.

Apresenta-se de seguida a análise XRD à amostra 4, Gráfico 5.9.

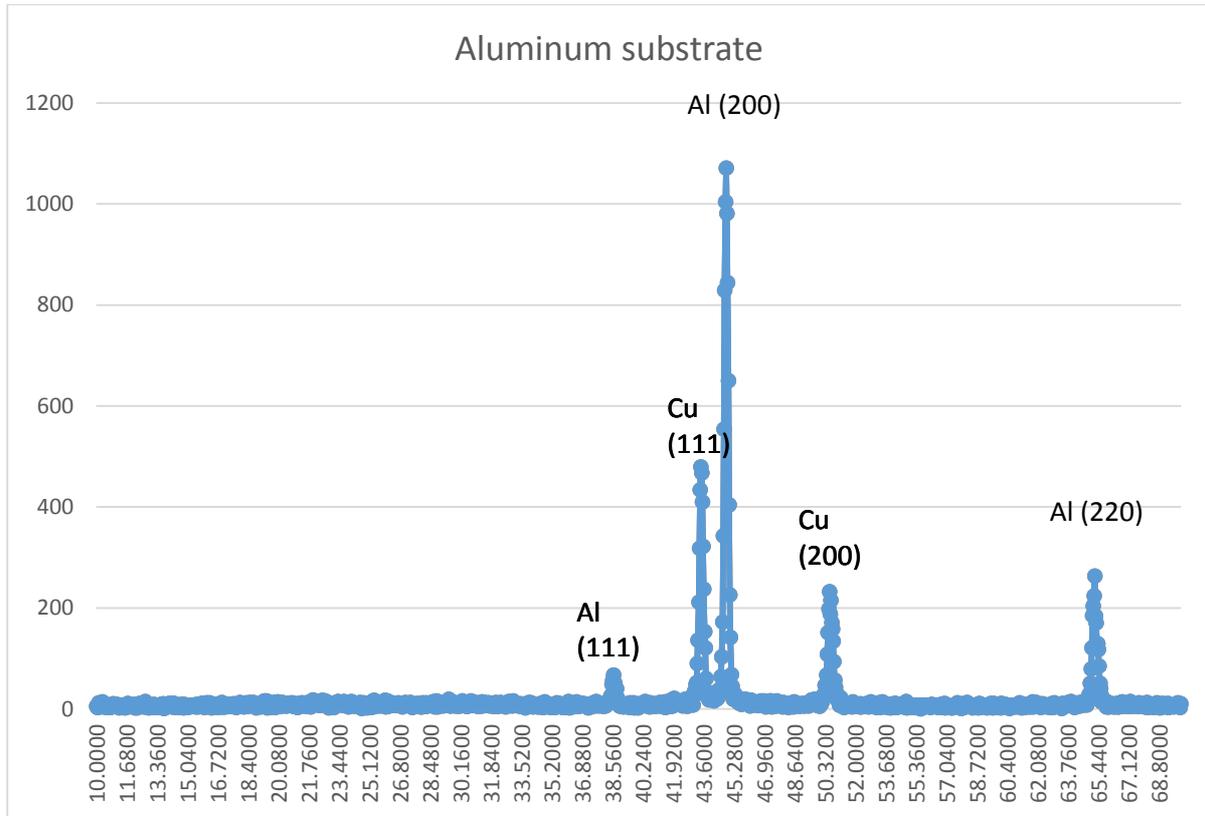


Gráfico 5.9: Análise XRD à amostra 4

Através desta análise XRD, é possível concluir que o cobre depositado apresenta diferentes orientações, (200) e (111), indica também que a amostra 4 é composta apenas por cobre e alumínio.

- **Amostra 5**

Apresenta-se de seguida os resultados referentes à deposição da amostra 5, tensão de alimentação 630mV. O Gráfico 5.10 indica a evolução da corrente no sistema de eletrodeposição.

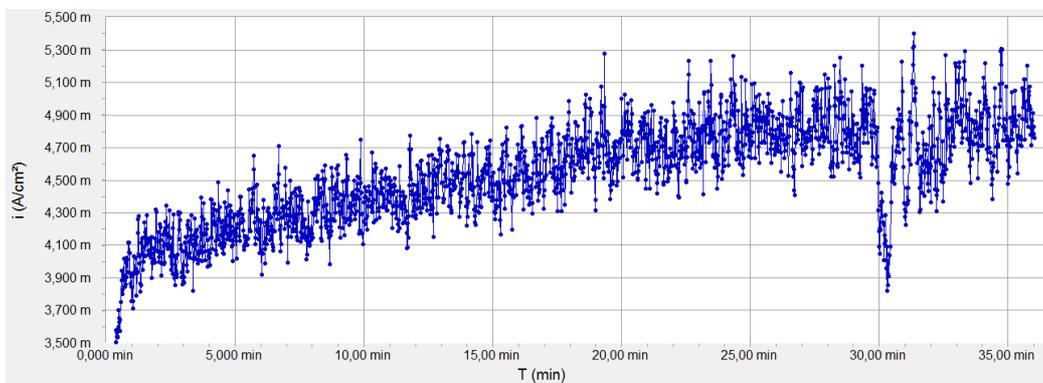


Gráfico 5.10: Densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 630mV, amostra5

Como é possível observar, a corrente é aproximadamente constante durante a deposição, contudo, devido a um erro de introdução de parâmetros, a partir do minuto 30 a corrente baixa ligeiramente, isto é uma consequência da tensão aplicada, que a partir deste minuto passou de 630mV para 600mV (deve-se a um erro humano na introdução dos parâmetros no *software*). Apesar disso é possível afirmar que a deposição evolui da forma esperada e a corrente mantém-se constante durante o processo. Esta deposição demorou 36 minutos até atingir a carga desejada, Gráfico 5.11. A corrente média da deposição situou-se nos 4,50mA, a menor média de todas as experiências, segundo a abordagem atual. A área da deposição desta amostra é de 1cm².

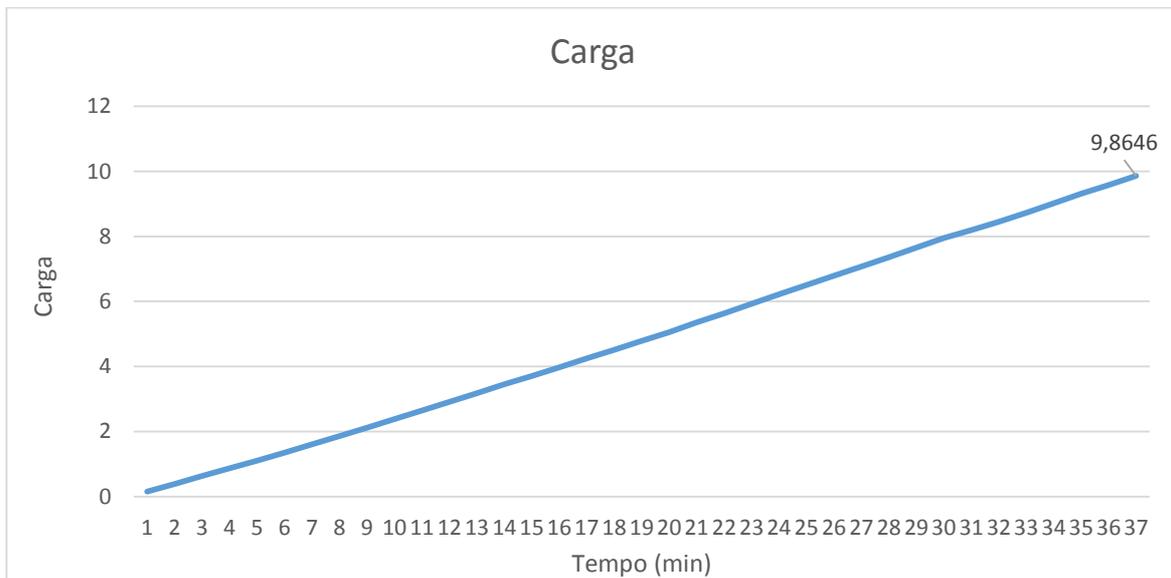


Gráfico 5.11: Evolução da carga total na amostra 5

A amostra foi sujeita novamente a observação no microscópio e apresentam-se na Figura 5-8.

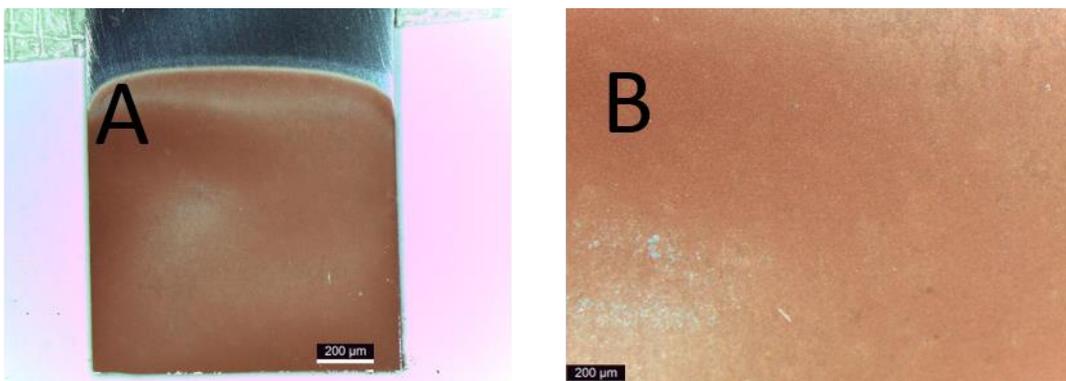


Figura 5-8: Amostra 5 observada ao microscópio, A- ampliação 0,75x, B- ampliação 2,5x

Esta amostra, tal como as anteriores, apresenta resultados idênticos quanto ao aspeto da sua superfície, diferenças na coloração, correspondendo a não homogeneidade referente a diferenças nas suas propriedades.

Esta amostra demorou mais tempo a alcançar a carga requerida, podendo dever-se ao erro efetuado no *software* de aquisição de dados.

Também a amostra 5 foi colocada para amostra SEM, pelo que de seguida se apresentam as imagens ilustrativas dos resultados do teste, Figura 5-9.

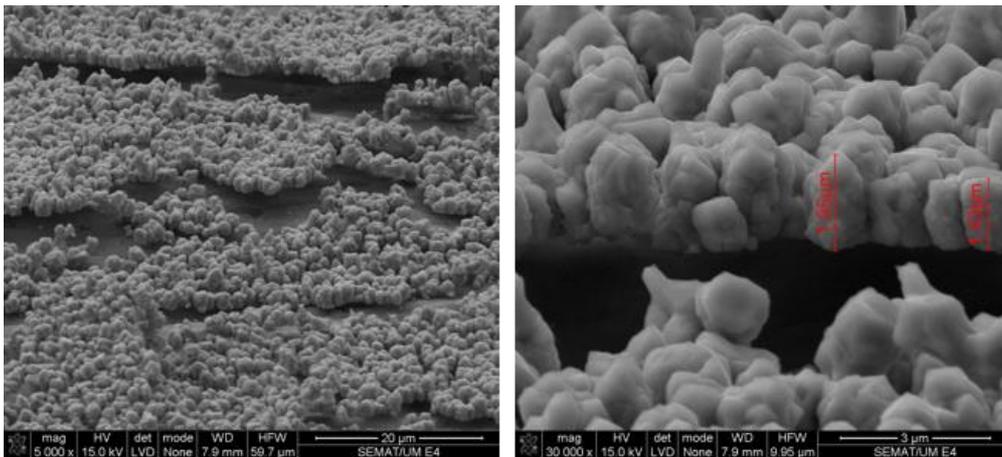


Figura 5-9: Análise SEM amostra 5

Tal como observado na amostra 3, a análise SEM é esclarecedora relativamente ao tipo de deposição, visto novamente criar *clusters* e camadas não homogêneas de cobre. Os *clusters* variam novamente de forma, tendo exemplificado na imagem *clusters* com 1,95µm e 1,43µm de espessura. Tendo em conta a espessura teórica esperada, 1,75µm, caso a deposição fosse a 2D (onde teríamos camadas homogêneas de cobre e estas formariam um paralelepípedo), pode-se afirmar que os resultados práticos são idênticos aos resultados teóricos esperados.

- **Amostra 6**

Segue-se a apresentação dos resultados da amostra referente à tensão de alimentação de 690mV.

De seguida (Gráfico 5.12), apresenta-se o gráfico da densidade de corrente que atravessou o sistema durante o tempo da experiência.

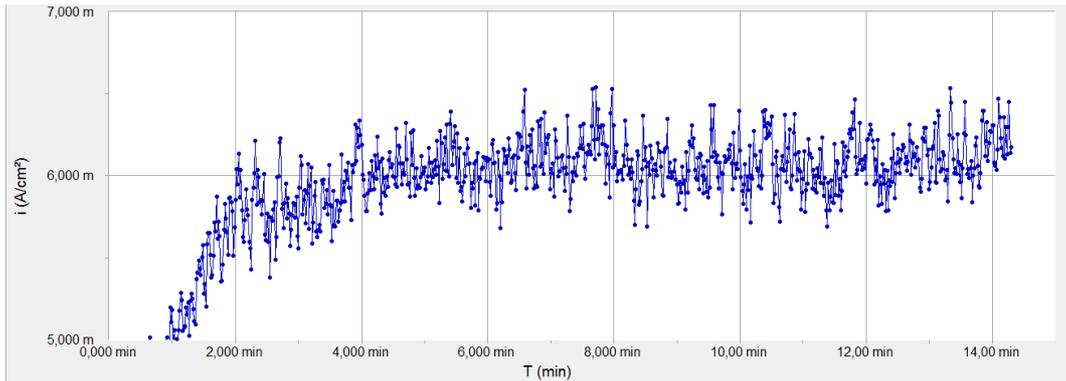


Gráfico 5.12: Densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 690mV, amostra6

Pela observação do gráfico, a experiência termina sensivelmente aos 14 minutos, tendo ocorrido uma falha no *hardware Gamry*, pelo que a alimentação cessou após esta falha. De qualquer forma, a evolução da corrente comporta-se de forma esperada, pois apresenta um valor aproximadamente constante durante os 14 minutos, e de valor médio 5,81mA.

Tal como para as anteriores amostras, foi efetuada a medição da carga total em *Excel*, apresentando-se de seguida o gráfico obtido, Gráfico 5.13.

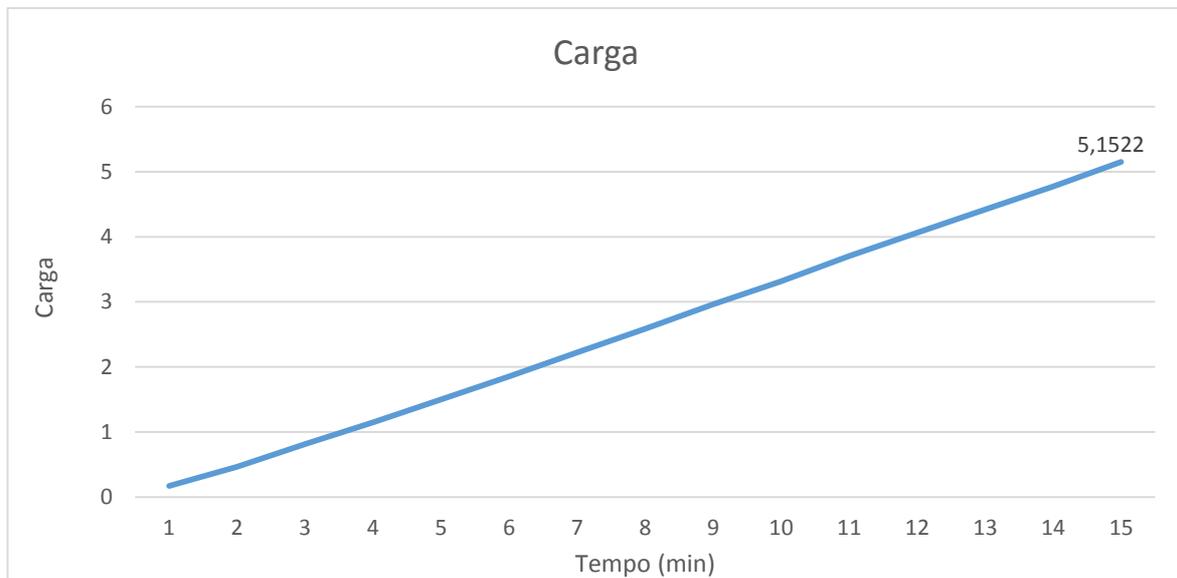


Gráfico 5.13: Evolução da carga total na amostra 6

Verifica-se que até esta fase a evolução da carga estava de acordo com a esperada, e a mesma terminou a metade sensivelmente da carga de referência. Desta forma a espessura desejada não foi alcançada e ficou-se pelos 0,897 μ m. Tendo em conta o declive da reta obtida, previa-se que a carga de referência fosse atingida aos 26 minutos, estando de acordo com o esperado (maior tensão, menor

tempo para atingir a espessura desejada). A área da deposição desta amostra é de aproximadamente 1cm².

Apresenta-se de seguida as amostras vistas ao microscópio, Figura 5-10.

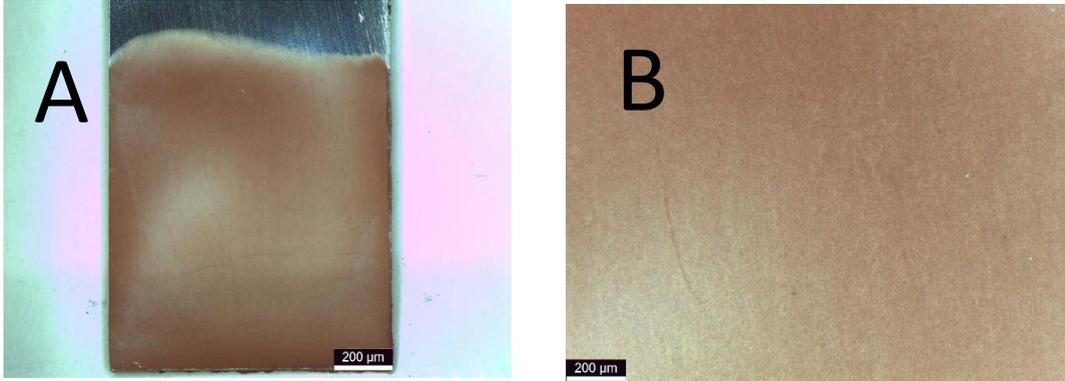


Figura 5-10: Amostra 6 visualizada ao microscópio, A- ampliação 0,75x, B- ampliação 2,5x

A amostra 6 como as anteriores apresenta o mesmo tipo de filme depositado. Possui uniformidades na superfície da deposição, coerente com os resultados apresentados anteriormente

Apresentam-se abaixo, Figura 5-11 e Figura 5-12, os resultados da composição química da amostra 6 bem como a análise SEM da mesma.

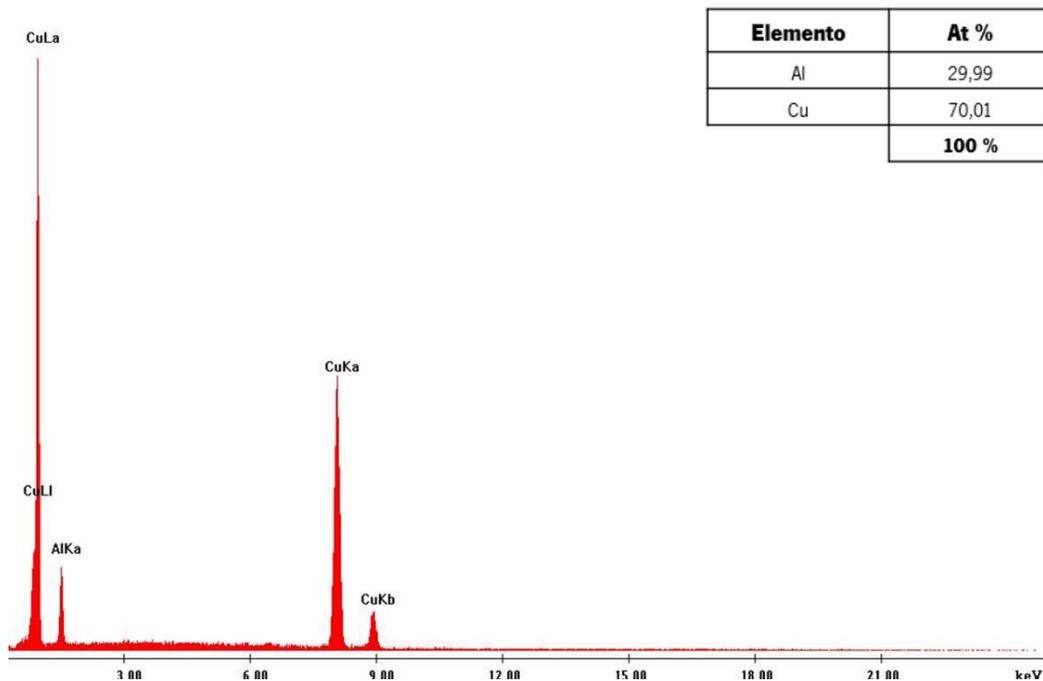


Figura 5-11: Composição química da amostra 6, EDX

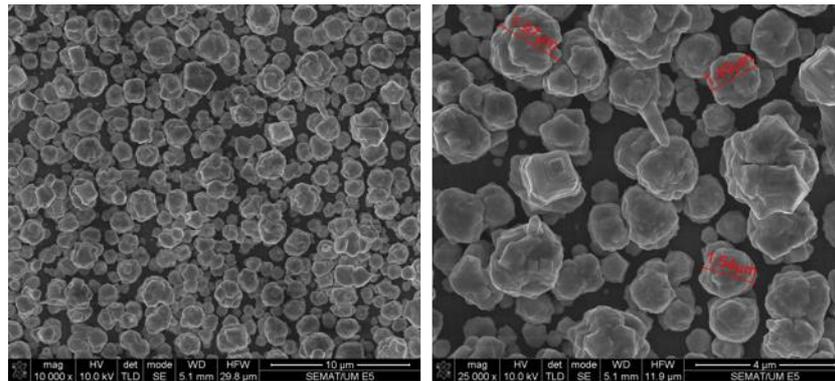


Figura 5-12: Análise SEM amostra 6

Indo ao encontro das amostras anteriores, a amostra 6, apresenta resultados em relação ao filme de cobre como esperado. Formação de *clusters*, sendo mais uma vez uma deposição porosa.

- **Amostra 7**

Por fim, apresentam-se os resultados obtidos para tensão de alimentação fornecida de 720mV, Gráfico 5.14.

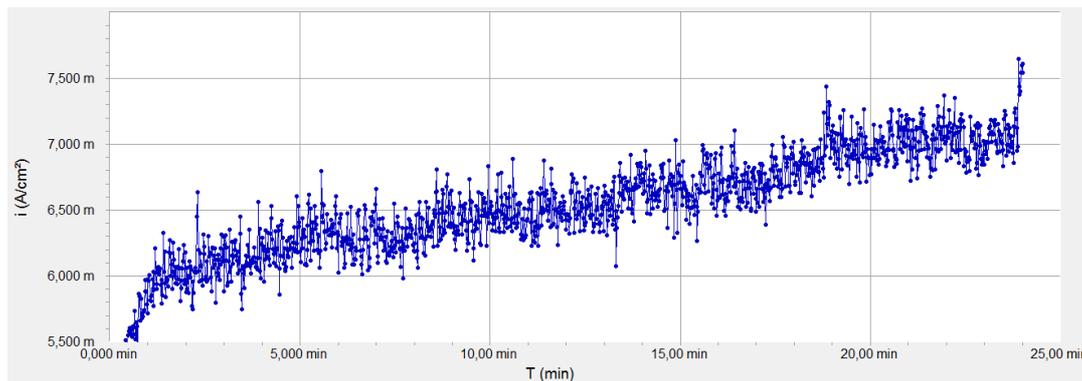


Gráfico 5.14: Densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 720mV, amostra7

Pela análise do Gráfico 5.14, verifica-se que a corrente não possuiu um valor constante e aumentou substancialmente no decorrer da deposição (cerca de 1mA).

Esta deposição a 720mV possuiu a área de aproximadamente 1cm² e revelou-se a mais rápida a atingir a carga desejada, em 24 minutos, Gráfico 5.15. A corrente média foi em concordância a maior, 6,471mA.

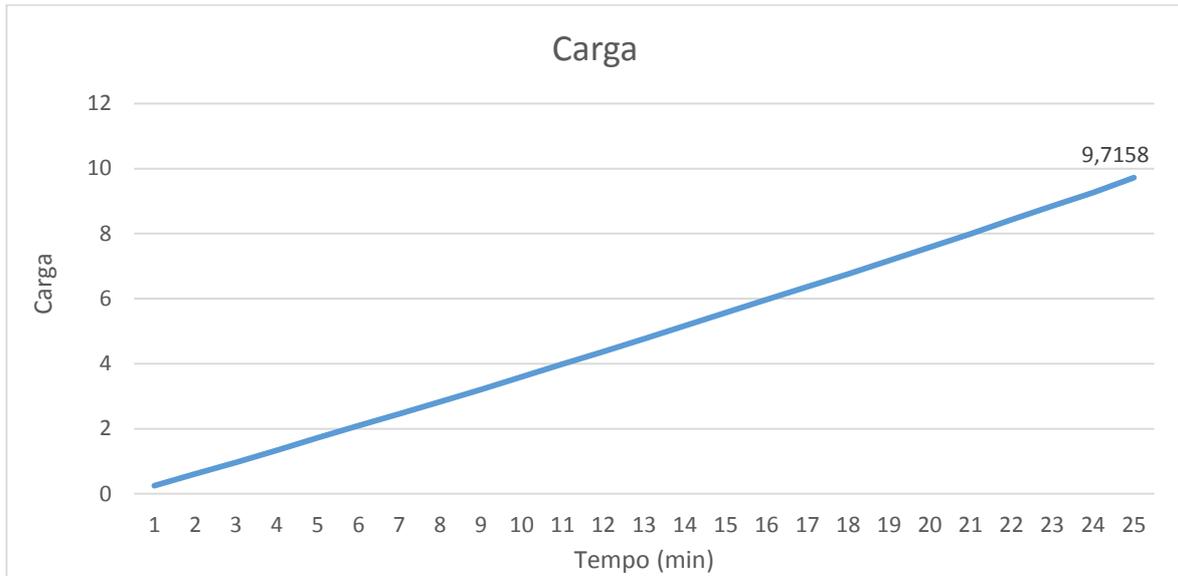


Gráfico 5.15: Evolução da carga total na amostra 7

Por fim, surge a observação ao microscópio da amostra, Figura 5-13 com diferentes ampliações.

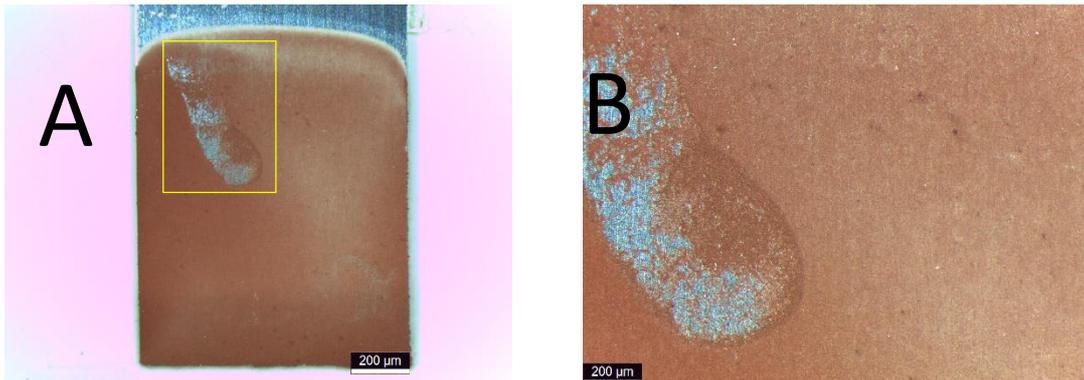
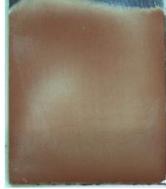


Figura 5-13: Amostra 7 visualizada ao microscópio, A- ampliação 0,75x, B- ampliação 2,5x

De realçar que a superfície possui uma zona (retângulo amarelo) onde a adesão do cobre foi reduzida, removendo-se da amostra quando realizada a limpeza final. Apesar de existir uma área não depositada, conclui-se que aparentemente, por observação microscópica, a superfície de cobre apresenta resultados semelhantes às anteriores amostras obtidas anteriormente.

Apresenta-se de seguida uma tabela comparativa dos resultados das várias amostras, Tabela 5-1.

Tabela 5-1: Tabela comparativa resultados 2.ª Abordagem

Amostra	Tensão de Alimentação [mV]	Intensidade de Corrente média [mA]	Duração da experiência [min.]	Espessura teórica [μm]	Exemplo ampliação 0.75x
3	660	5.29	30	1.75	
4	600	4.63	35	1.79	
5	630	4.5	36	1.76	
6	690	5.81	14 (26 estimado)	0.897 (1.75 estimada)	
7	720	6.47	24	1.73	

Analisando a tabela anterior, pode-se constatar que para a obtenção da mesma espessura de material depositado, quanto maior a tensão de alimentação, maior a intensidade de corrente média e menor tempo de duração é necessário.

Desta forma, finalizados os testes acima apresentados, e refletindo nos resultados obtidos, é possível afirmar que esta abordagem apresenta resultados satisfatórios. Apresenta uma homogeneidade e adesão do filme de cobre depositado melhorada, relativamente aos resultados obtidos na abordagem anterior (Secção 5.1).

5.3 Eletrólito Ácido Sulfúrico, Sulfato de Cobre e Agitador Magnético

Nesta secção apresentam-se os testes e resultados relativos à inclusão do agitador magnético (3.^a abordagem). De realçar que nesta fase foram introduzidos novos materiais para substrato. Nas amostras anteriores apenas o alumínio tinha sido utilizado, este revelou-se um substrato de difícil utilização, devido à irregularidade da sua superfície, bem como a rápida formação de uma camada de óxido de alumínio, camada esta dificultadora no processo de deposição do cobre sobre o substrato. Foi então introduzido o crómio como substrato e o ITO (*indium tin oxide*), um composto formado por três elementos, índio, estanho e oxigénio. Este composto apresenta como principais características o seu grau de transparência, bem como o facto de ser condutor, indispensável na eletrodeposição.

Expõem-se de seguida os resultados para o substrato ITO e posteriormente para o substrato crómio, serão ainda apresentados os resultados obtidos já com o processo LIGA implementado.

5.3.1 Substrato ITO

Como referido anteriormente, foi efetuada uma voltametria cíclica para o substrato ITO (Gráfico 5.16).

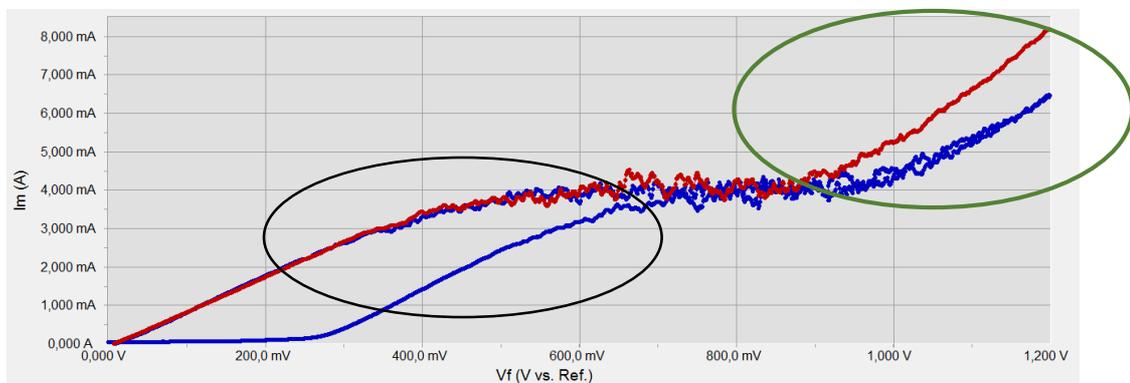


Gráfico 5.16: Voltametria cíclica para substrato ITO

Analisando o gráfico, verifica-se que existem duas zonas onde ocorrem reações químicas. Na 1.^a zona (evidenciada com círculo preto) ocorre a redução de cobre no cátodo, na primeira iteração (reta azul) esta reação ocorre a partir dos 300mV acabando sensivelmente aos 900mV, contudo na 2.^a iteração (reta vermelha) esta mesma reação ocorre desde os 0V, início da voltametria, acabando sensivelmente na mesma zona de tensão. Desta forma garante-se que a deposição de cobre sobre ITO pode ser efetuada com tensões de alimentação até aos 900mV. O gráfico mostra uma segunda zona de reações químicas de redução de hidrogénio no cátodo (circulo laranja), em que o ião H^+ se junta com um eletrão vindo do

cátodo, dando origem à molécula gasosa H_2 . Este processo é visível a olho humano, devido à formação de bolhas gasosas junto à superfície do cátodo. Trata-se de uma reação indesejável a eletrodeposições bem sucedidas, uma vez que a formação de hidrogénio além de consumir eletrões, que de outra forma seriam consumidos na redução do cobre, reduz a eficiência da deposição, contribuindo também para a criação de uma barreira entre o substrato e o cobre que está a ser depositado, tornando a sua adesão mais fraca.

Após realizada a voltametria, foram efetuadas duas deposições sobre ITO, cujos resultados se apresentam de seguida. De realçar que previamente à realização dos testes, as amostras de ITO foram limpas com água desionizada e IPA e secas com azoto para remoção de qualquer sujidade à sua superfície. Contrariamente ao efetuado na 2ª abordagem, o tempo fixou-se em 30 minutos para todas as amostras, permitindo espessuras variáveis. De salientar que não foram efetuados testes às tensões de 600, 690 e 720mV devido à escassez de material, optando-se assim, pela realização de apenas dois testes a este material, com 660mV e 630mV.

- **Amostra 8**

A amostra 8 foi depositada com tensão constante, de valor igual a 660mV, durante 30 minutos de experiência, Gráfico 5.17.

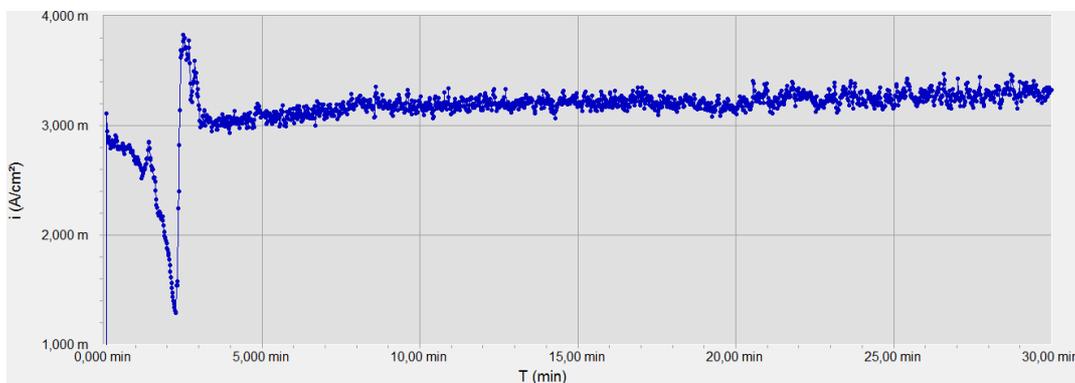


Gráfico 5.17: Densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 660mV, amostra8

Na Gráfico 5.17, pode-se verificar que a corrente foi aproximadamente constante ao longo dos 30 minutos, contudo no início do teste, a corrente baixa drasticamente, voltando a subir de seguida e estabilizando posteriormente. O valor médio da corrente foi de 2,8mA, e da densidade de corrente 3,1mA/cm². A área da superfície depositada e a espessura é de aproximadamente 1cm² e 2µm, respetivamente.

Estão ilustradas de seguida um conjunto de imagens da amostra 3 com o filme de cobre depositado, Figura 5-14.

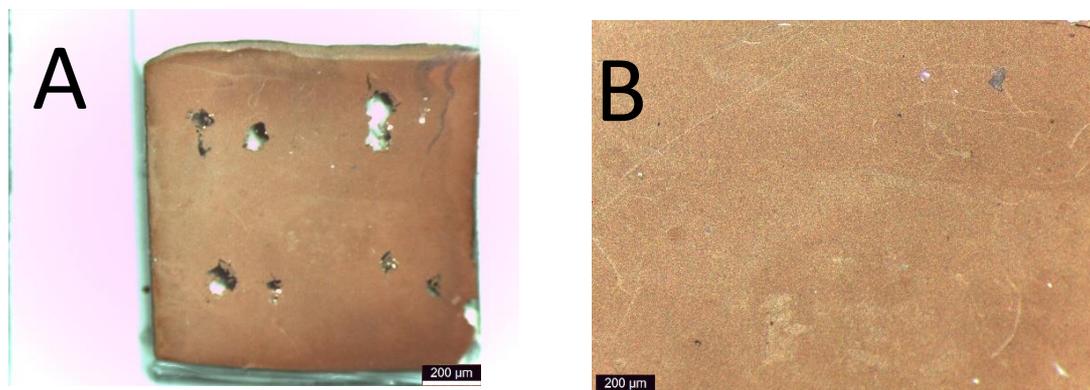


Figura 5-14: Amostra 8 vista ao microscópio; A-ampliação 0,75x; B-ampliação 2,5x

Verifica-se que sob este substrato o cobre se deposita de uma forma mais homogénea, aparentando possuir a mesma espessura por toda a superfície do substrato, tendo em conta a coloração obtida. Apesar disso é visível que existem zonas de ausência de cobre, contudo estas devem-se à realização posterior do teste da resistividade, utilizando o método de *Van der Pauw* (que demonstra que a adesão do cobre ainda não é a melhor, pois o mesmo foi facilmente removido).

- **Amostra 9**

Apresenta-se os resultados provenientes da deposição sobre a amostra 9 a 630mV, Gráfico 5.18.

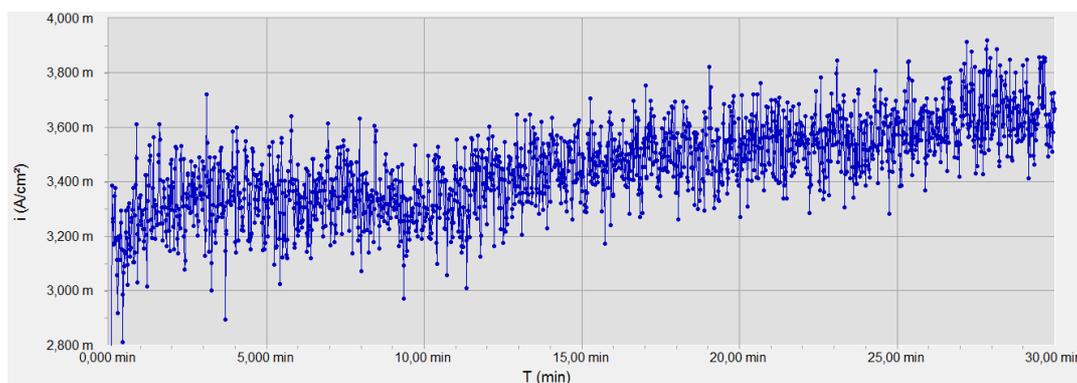


Gráfico 5.18: Densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 630mV, amostra9

No Gráfico 5.18 observa-se que a corrente varia apenas 400µA, sendo aproximadamente constante no decorrer do teste. O valor médio da densidade de corrente cifrou-se nos 3,4mA/cm² e a média da corrente nos 2,4mA. Este valor de densidade de corrente elevado deve-se possivelmente a um erro na introdução do valor teórico da área no *software Gamry*, visto a forma da amostra ser de difícil

observação (devido à anormal área). A área e espessura teórica de cobre depositado são respetivamente 0.72cm^2 e $2,4\mu\text{m}$.

Pode-se visualizar as imagens obtidas ao microscópio, Figura 5-15.

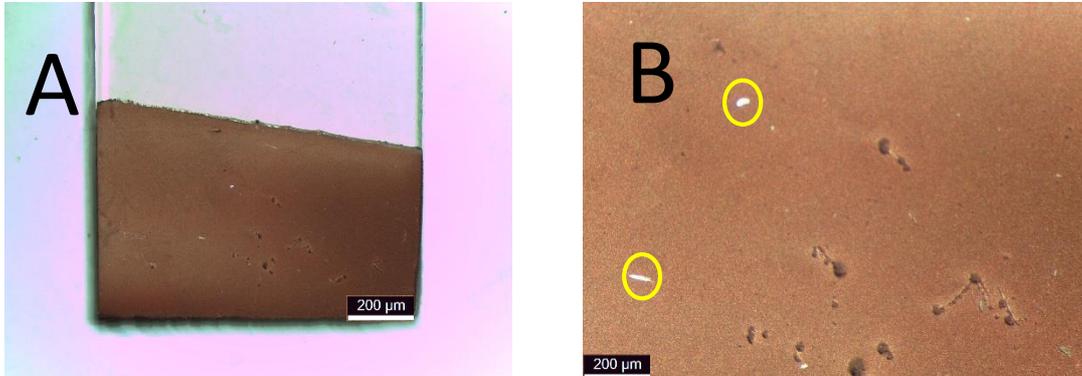


Figura 5-15: Amostra 9 vista ao microscópio; A-ampliação 0,75x; B-ampliação 2,5x

Tal como na amostra 8, também a amostra 9 apresenta bons resultados em relação à deposição homogênea do filme de cobre. É possível visualizar que existem pequenos pontos (círculos amarelos) com déficit de deposição de cobre, podendo dever-se a pequenas sujidades existentes à superfície do substrato, dificultando a adesão posterior do cobre.

Apresenta-se de seguida, Gráfico 5.19, uma análise XRD feita à amostra, é possível observar que apenas cobre aparece na análise como elemento constituinte, contudo apresenta diferenças na orientação cristalina, concluindo-se que o filme não é homogêneo, e novamente efetuou-se uma deposição a três dimensões.

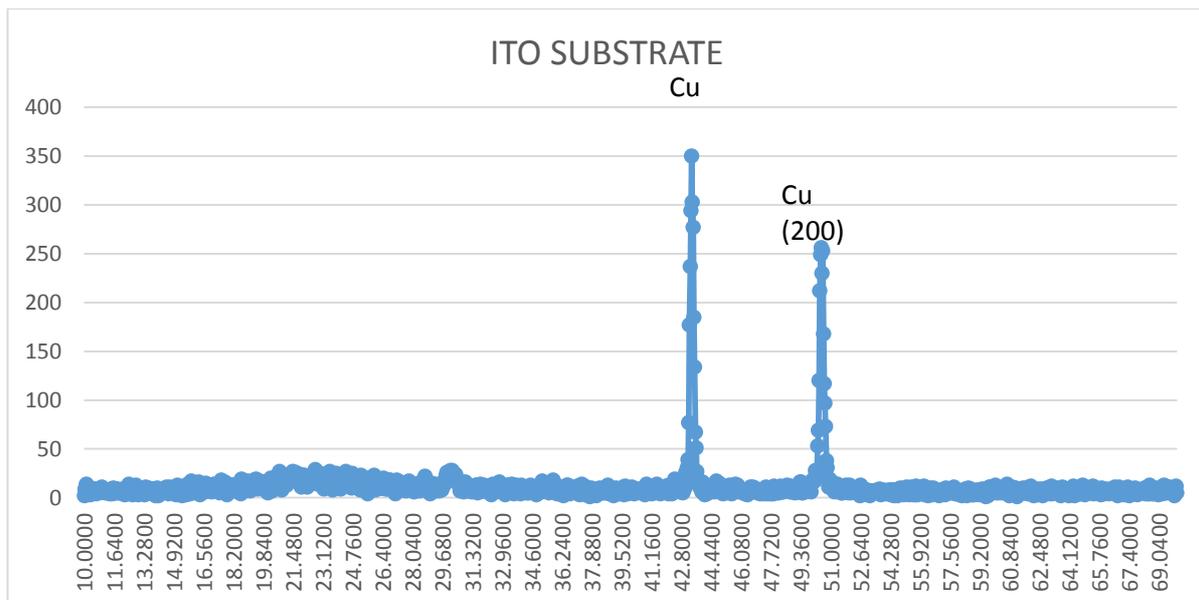
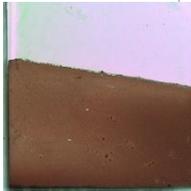


Gráfico 5.19: Análise XRD à amostra 9

Apresenta-se de seguida na Tabela 5-2 uma comparação dos testes realizados ao substrato ITO.

Tabela 5-2: Tabela comparativa dos resultados da 3.ª Abordagem do substrato ITO

Amostra	Tensão de Alimentação [mV]	Intensidade de Corrente média [mA]	Duração da experiência [min.]	Espessura teórica [μm]	Área depositada [cm²]	Exemplo ampliação 0.75x
8	660	2.80	30	2.8	1	
9	630	2.40	30	2.4	0.72	

Tal como na abordagem anterior, verifica-se que quanto maior a tensão de alimentação, maior a intensidade de corrente e maior a espessura de material depositado.

5.3.2 Substrato Cr

Os próximos testes foram realizados com substrato de crómio, foi depositado sobre vidro e a espessura do filme igual a 200nm.

Iniciou-se com a realização da voltametria cíclica ao novo material, e o gráfico resultante apresenta-se de seguida (Gráfico 5.20).

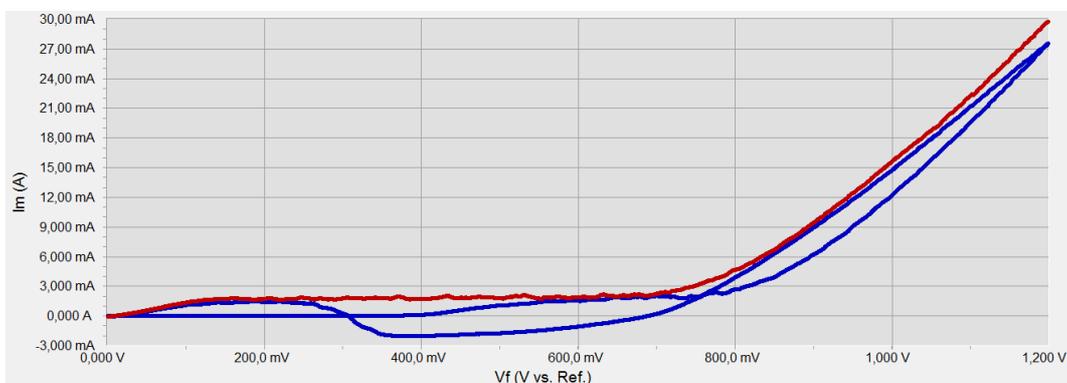


Gráfico 5.20: Voltametria cíclica para substrato Cr

O gráfico obtido revela que depositar sobre crómio é semelhante à deposição sobre alumínio pelo que as voltametrias são semelhantes. Contudo no caso do crómio, é possível depositar a partir dos 100mV, tensão para a qual se deteta a ocorrência de uma reação química. Analogamente ao alumínio, o crómio possui uma zona limite, em que após este valor de tensão a reação de redução de hidrogénio se sobrepõe, começando esta reação em cerca de 900mV, Gráfico 5.21.

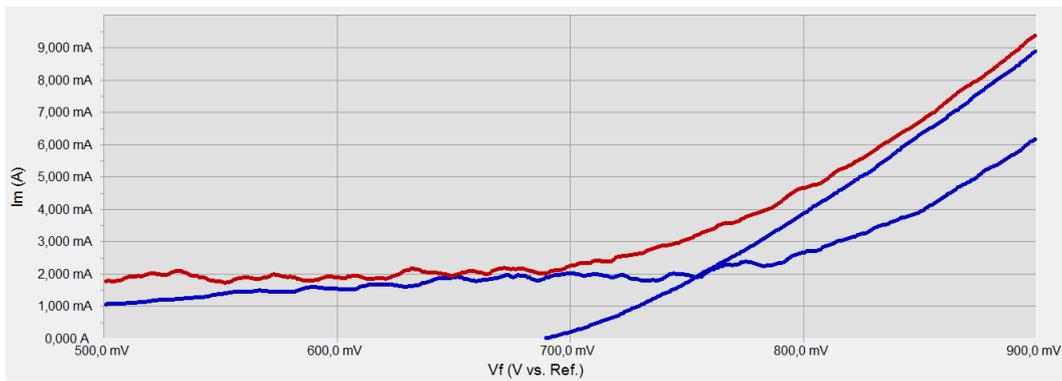


Gráfico 5.21: Voltametria cíclica para substrato Cr

Desta forma, tendo por base todo o trabalho efetuado, decidiu-se optar por manter a tensão de alimentação nos mesmos parâmetros das experiências anteriores, por volta dos 660mV. Espera-se uma deposição de evolução constante e densidades de corrente entre 1 e 2mA/cm².

Apresentam-se de seguida os resultados obtidos para as deposições efetuadas de cobre sobre crómio.

- **Amostra 10**

A amostra 10 foi depositada a tensão constante de 660mV durante 30 minutos. O Gráfico 5.22 ilustra o gráfico correspondente à deposição efetuada.

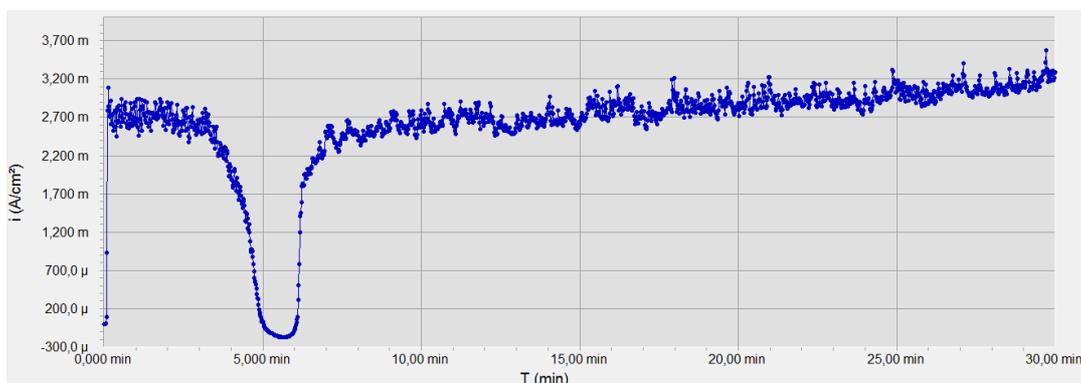


Gráfico 5.22: Gráfico da densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 660mV, amostra 10

Analisando o gráfico, observa-se que até ao quarto minuto do teste, a deposição ocorria da forma espectável, contudo neste instante a deposição parou, tendo a corrente vindo a 0. Após cerca de um minuto, a corrente sobe novamente para os valores anteriores ao minuto quatro, passando novamente a ocorrer a reação de redução de cobre no cátodo, mantendo-se estável e aproximadamente constante até ao final da experiência.

Este acontecimento ao minuto 4, deriva da deposição ser efetuada segundo uma deposição a três dimensões, na qual se têm correntes elevadas, sendo uma deposição rápida. Nos substratos anteriores, alumínio e ITO, este acontecimento não existiu, estando isto relacionado com o filme de crómio. As moléculas de crómio apresentam ligações frágeis com o vidro, devido a uma pobre adesão durante a sua deposição, sendo que o cobre ao se depositar sobre estas moléculas, vai crescer de forma tridimensional ao invés de um plano a duas dimensões. Este crescimento torna esta estrutura de moléculas de crómio e cobre mais pesada, até que devido à fragilidade da ligação entre o crómio e o vidro, o aglomerado Cr+Cu vai ser removido da amostra para a solução. Restando apenas uma pequena camada condutora de crómio sobre o vidro e sobre a qual o cobre se continuará a depositar até ao final do teste, Figura 5-16.

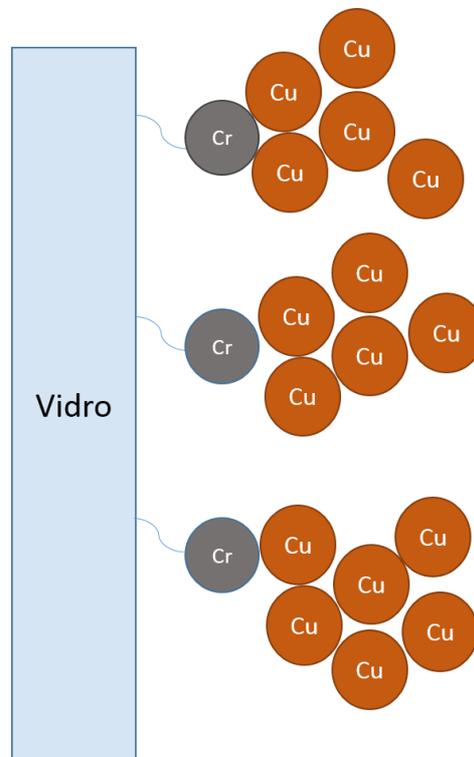


Figura 5-16: Diagrama das ligações entre os elementos

Apresenta-se de seguida a Amostra 10 visualizada ao microscópio, Figura 5-17. É visível na figura que a camada inicial de crómio se alterou, pela cor resultante.

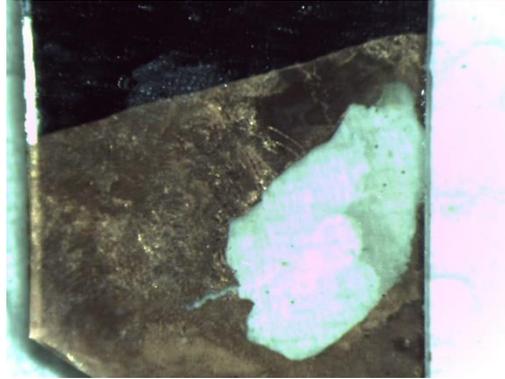


Figura 5-17: Amostra 10 observada ao microscópio, ampliação 0,75x, vista traseira

A corrente média desta experiência foi de 1,8mA, e a densidade de corrente média de 2,6mA/cm². A área de deposição é de 0.6 cm² e a espessura teórica é aproximadamente 1,7µm.

Apresenta-se de seguida a visualização da amostra 10 ao microscópio, Figura 5-18.

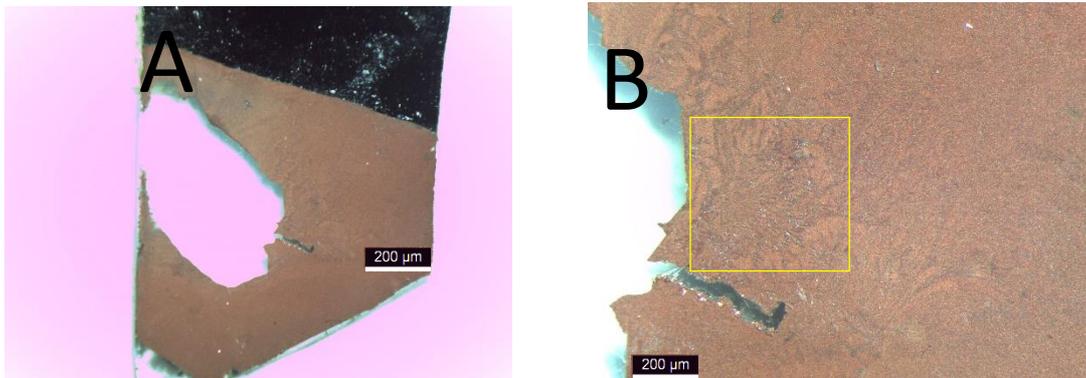


Figura 5-18: Amostra 10 vista ao microscópio; A-ampliação 0,75x; B-ampliação 2,5x

Na Figura 5-18, encontra-se a amostra obtida vista ao microscópio em duas ampliações, A-0,75x e B-2,5x. De notar que existe uma grande área em que ambas as camadas tanto de crómio como de cobre foram removidas da lâmina de vidro, tendo esta remoção ocorrido quando se efetuava a limpeza da amostra, posteriormente à deposição. Conclui-se que ambos os filmes depositados, o substrato de crómio por *e-beam* e o cobre por eletrodeposição, não tiveram a adesão desejada, sendo facilmente removidos por água desionizada. Focando-se agora na zona em que existe cobre depositado é possível observar que o filme não é homogéneo pois apresenta padrões (delineado a amarelo) possivelmente devido à contaminação do substrato por agentes externos, sujidades entre outros previamente à

eletrodeposição, alterando desta forma toda a sua superfície, resultando na formação destes padrões visíveis à superfície do cobre.

- **Amostra 11**

Seguiu-se a deposição da amostra 11, eletrodepositada a 600mV constantes durante 30 minutos. Novamente, como referido acima, a amostra foi previamente limpa com IPA e seca com azoto. Apresenta-se de seguida os resultados obtidos Gráfico 5.23.

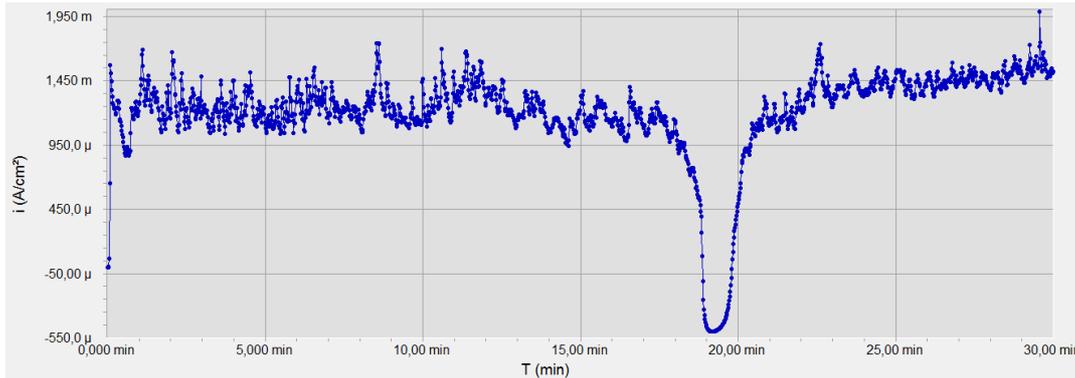


Gráfico 5.23: Gráfico da densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 600mV, amostra11

O Gráfico 5.23 apresenta o gráfico obtido no *software* utilizado, em que está representada a evolução da corrente durante os 30 minutos do teste. Tal como se sucedeu na amostra anterior, a eletrodeposição teve uma evolução desejada até ao minuto 19, comportando-se nesse instante de forma similar à anterior (amostra 10 no minuto 4). Há uma diminuição da corrente, até que se anula, parando a eletrodeposição.

A Figura 5-19, vista traseira (posterior) da amostra 11, apresenta tal como a amostra 10, a remoção do filme de crómio na zona imersa pelo eletrólito. Inicialmente o filme de crómio ainda visível na zona A, estava presente em toda a amostra. Após o evento sucedido ao minuto 19, a zona B, imersa, alterou-se.

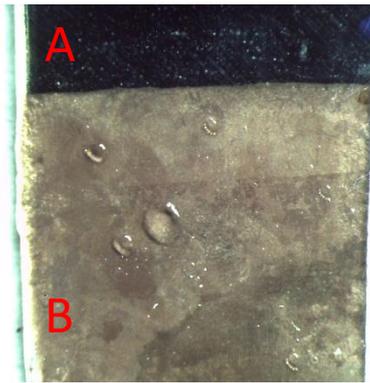


Figura 5-19: Amostra 11 ao microscópio, ampliação 0,75x, vista traseira

A corrente média nesta experiência foi de 1,197mA, e a densidade de corrente média obtida 1,2mA/cm². A área depositada é aproximadamente 1cm² e a espessura de cobre teórica é na ordem dos 1,3µm. Pode visualizar-se na Figura 5-20 a amostra visualizada ao microscópio.

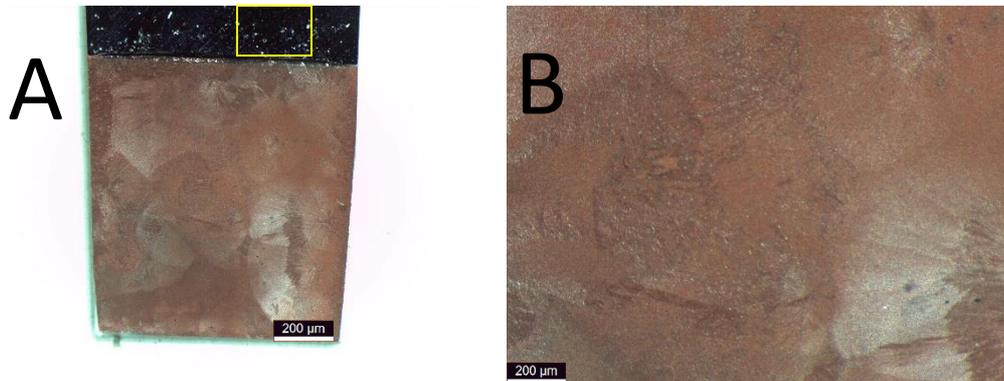


Figura 5-20: Amostra 11 vista ao microscópio; A-ampliação 0,75x; B-ampliação 2,5x

Na Figura 5-20 observa-se que apesar de o filme de cobre não ter sido removido na limpeza final, o mesmo apresenta um padrão à superfície não uniforme. Observa-se também que a qualidade do filme de crómio é deficiente (quadrado amarelo), pois na realização da limpeza inicial alguns pedaços do filme são removidos, expondo o vidro.

- **Amostra 12**

A amostra 12 corresponde à eletrodeposição a 630mV constantes, durante 30 minutos.

Após algumas tentativas de limpeza prévia de amostras, nas quais o crómio foi removido parcialmente do vidro, optou-se por não aplicar IPA na limpeza inicial, podendo este ser a causa para esta remoção e enfraquecimento da camada de crómio, já visto nas experiências anteriores. Procedendo-se então à limpeza apenas com água desionizada e azoto para secar.

Apresentam-se de seguida os resultados obtidos para esta amostra, Gráfico 5.24.

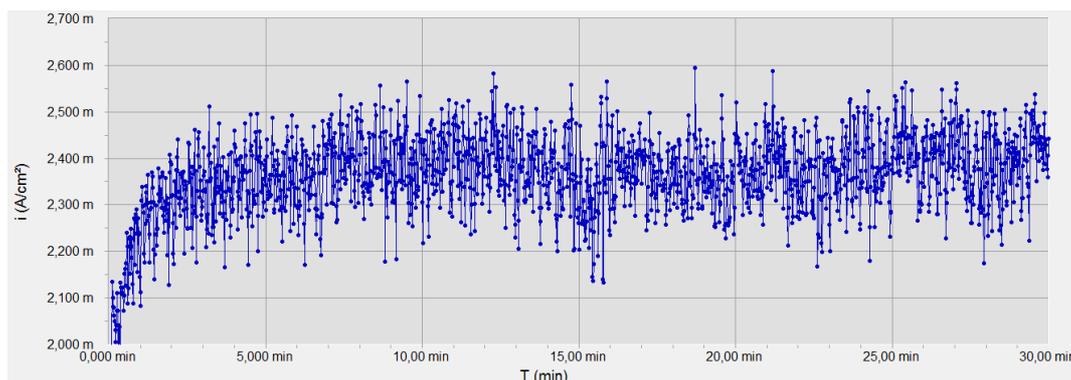


Gráfico 5.24: Densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 630mV, amostra12

Realizando uma análise ao Gráfico 5.24., observa-se que a corrente se manteve aproximadamente constante, pelo que ao contrário das amostras anteriores, a corrente não alterou o sentido, mantendo-se sempre positiva ao longo do teste.

Contudo, a Figura 5-21 indica que este filme de crómio foi parcialmente removido em algumas zonas, na parte imersa pela solução.

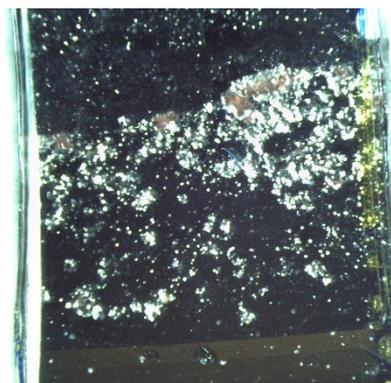


Figura 5-21: Amostra 12 ao microscópio, ampliação 0,75x, vista traseira

Nesta deposição a corrente e densidade de corrente média foram respetivamente, 2,35mA e 2,36mA/cm². Correspondendo a uma espessura teórica de material depositado de 1,55µm com uma área de deposição de aproximadamente 0.95cm². Apresenta-se de seguida a amostra visualizada no microscópio, Figura 5-22.

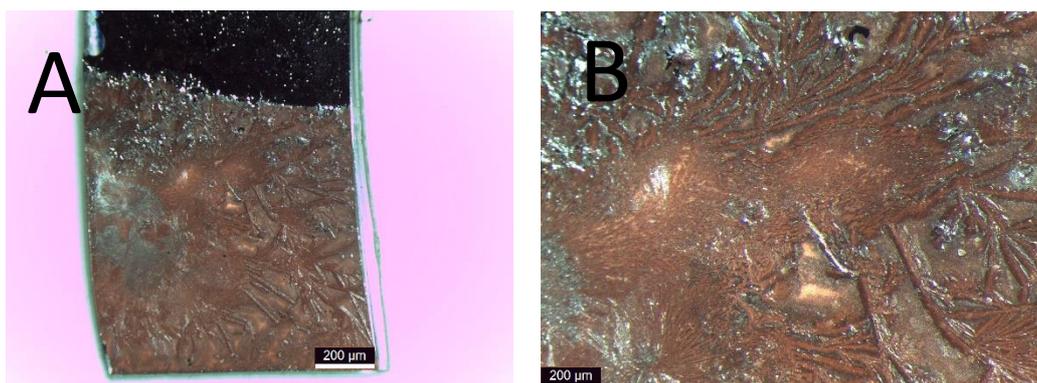


Figura 5-22: Amostra 12 visualizada ao microscópio; A-ampliação 0,75x; B-ampliação 2,5x

Apresenta-se de seguida na Tabela 5-3 uma comparação dos testes realizados ao substrato crómio.

Tabela 5-3: Tabela comparativa dos resultados da 3.ª Abordagem do substrato Cr

Amostra	Tensão de Alimentação [mV]	Intensidade de corrente média [mA]	Duração da experiência [min.]	Espessura teórica [µm]	Área depositada [cm²]	Exemplo ampliação 0.75x
10	660	1.8	30	1.7	0.6	
11	600	1.197	30	1.3	1	
12	630	2.35	30	1.55	0.95	

Por análise à tabela anterior verifica-se que a tensão de alimentação é diretamente proporcional à intensidade de corrente e por conseguinte à área e espessura de cobre depositada na amostra.

5.4 Análise de Resultados

Apresenta-se de seguida uma tabela resumo dos resultados obtidos para as distintas abordagens seguidas (Tabela 5-4). De realçar que os resultados obtidos da 1.^a abordagem foram excluídos desta comparação uma vez que possuem valores bastante dispares dos resultados das outras abordagens e serviram de ponto de partida para a realização dos restantes testes.

Tabela 5-4: Tabela comparativa global dos resultados

	Amostra	Tensão de Alimentação [mV]	Intensidade de Corrente média [mA]	Duração da experiência [min.]	Espessura teórica [µm]	Exemplo ampliação 0.75x
2.^a Abordagem (Cu/Al)	4	600	4.63	35	1.79	
	5	630	4.5	36	1.76	
	3	660	5.29	30	1.75	
	6	690	5.81	14 (26 estimado)	0.897 (1.75 estimada)	
	7	720	6.47	24	1.73	
3.^a Abordagem (Cu/ITO)	8	660	2.80	30	2.8	
	9	630	2.40	30	2.4	
3.^a Abordagem Cu/Cr	10	660	1.8	30	1.7	
	11	600	1.197	30	1.3	
	12	630	2.35	30	1.55	

Por análise à tabela anterior verifica-se que a amostra 8, referente ao Eletrólito ácido sulfúrico, sulfato de cobre e agitador magnético (3.^a abordagem) constituiu a maior deposição de cobre num substrato ITO, tendo como tensão de alimentação 660mV e uma corrente média de 2.80mA com uma duração de deposição de 30 minutos.

5.5 Deposição LIGA

Após os testes aos diferentes substratos, alumínio, ITO e crómio, avançou-se para a criação de microestruturas, recorrendo a processos LIGA, padronizaram-se amostras de crómio sobre vidro, com processos fotolitográficos.

Após este processo, as amostras foram sujeitas à eletrodeposição seguindo a 3ª abordagem (Eletrólito ácido sulfúrico, sulfato de cobre e agitador magnético). Apresentam-se de seguida os resultados obtidos na eletrodeposição das duas amostras.

- **Amostra 13**

A amostra 13, crómio sobre vidro, foi padronizada com a máscara A, e depositada a 660mV, durante 30 minutos.

O Gráfico 5.25 expressa a corrente que atravessou o sistema de eletrodeposição, durante os 30 minutos de experiência.

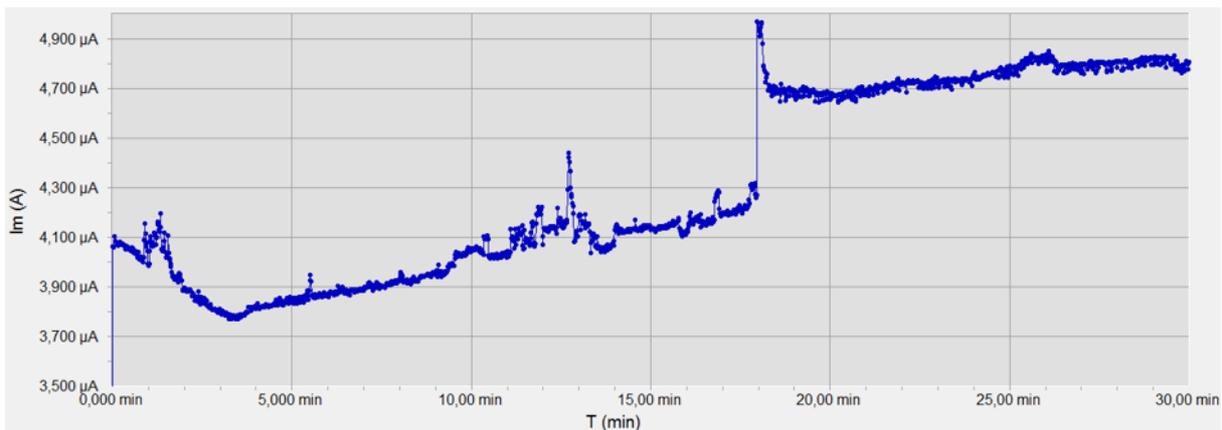


Gráfico 5.25: Densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 660mV, amostra13

Analisando o Gráfico 5.25 é possível observar uma diferença em relação a todos os testes realizados anteriormente. O valor da intensidade de corrente possui um valor muito inferior aos valores anteriores (na ordem dos mA e nesta experiência rondam os μA). O valor médio de intensidade de corrente obtido foi de $4,31\mu\text{A}$. Sendo a área de deposição a única diferença desta amostra disponível, de $0,023\text{cm}^2$. Sendo de esperar uma espessura de cobre depositado de $0,124\mu\text{m}$.

A amostra visualizada ao microscópio e as imagens obtidas estão ilustradas abaixo, Figura 5-23.

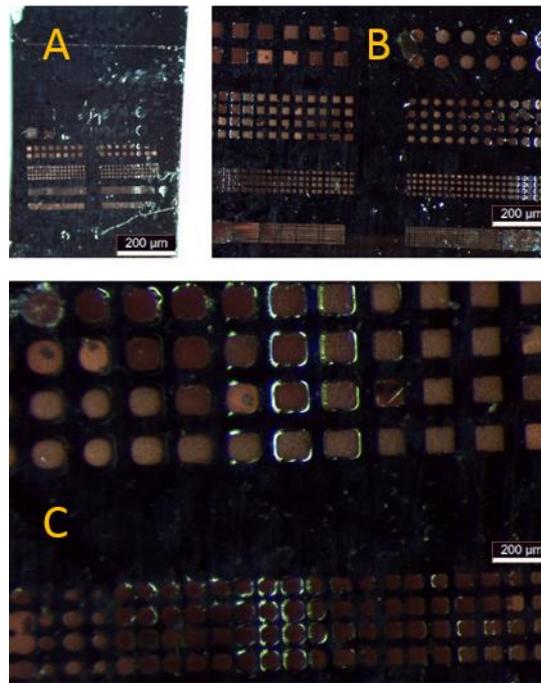


Figura 5-23: Amostra 13 visualizada ao microscópio; A-ampliação 0,75x; B-ampliação 2,5x; C-ampliação 6x

Pela análise à Figura 5-23 observa-se que o cobre foi depositado sobre a amostra padronizada e apenas nas zonas onde o crómio está exposto, pois o *photoresist* não é condutor.

Após a deposição de cobre, a amostra foi limpa com IPA e seca com azoto. Seguiu-se a etapa de remoção do *photoresist*. Apresentam-se de seguida as imagens observadas ao microscópio da amostra 13 após a remoção do *photoresist*, Figura 5-24.

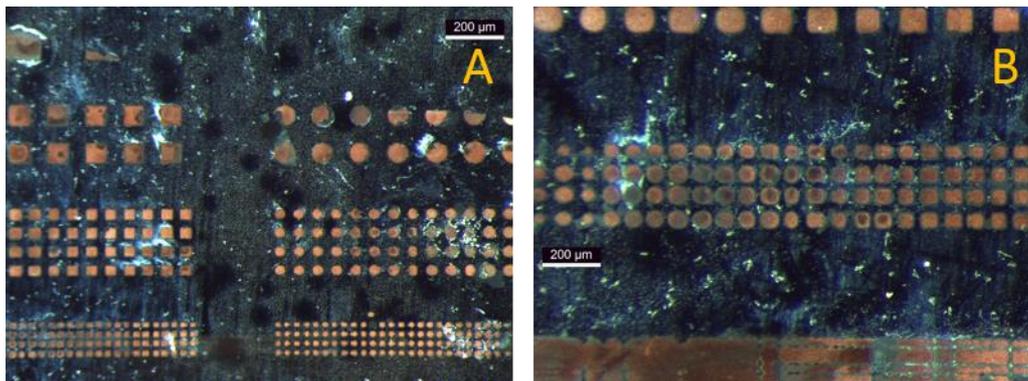


Figura 5-24: Amostra 13 após remoção do *photoresist*, A-ampliação-2,5x; B-ampliação- 6x

Como é possível observar no processo de remoção, a camada de *photoresist* foi removida na sua totalidade, expondo o filme de crómio, apresentando-se este bastante degradado. De salientar que nesta fase, já existem estruturas de cobre criadas, onde o valor teórico da sua espessura ronda os 100 nanómetros.

Pretendia-se que, após a remoção da camada de *photoresist*, fosse realizada a remoção do crómio. Para tal seria necessário a utilização de um agente corrosivo deste elemento. Assim, permitia expor as estruturas de cobre criadas no processo de eletrodeposição, que nesta amostra, estariam isoladas eletricamente devido à padronização criada.

- **Amostra 14**

Similarmente ao processo realizado à amostra anterior, foi efetuada a padronização de uma nova amostra de crómio sobre vidro, utilizando a máscara B. Foram utilizados os mesmos procedimentos de limpeza e dados de entrada para a eletrodeposição, tempo de deposição 30 minutos, e tensão de alimentação 660mV.

O Gráfico 5.26 apresenta os valores da intensidade de corrente durante a deposição.

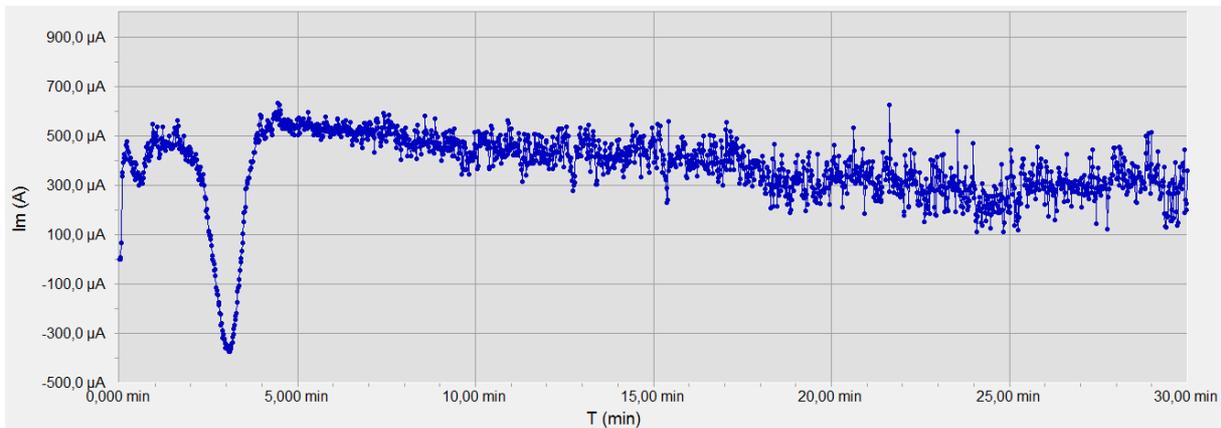


Gráfico 5.26: Densidade de corrente vs tempo para tensão de alimentação 660mV, amostra14

Os resultados do Gráfico 5.26 assemelham-se aos apresentados nos gráficos obtidos da 2ª abordagem onde a deposição para, contudo nesta deposição esse tempo é muito reduzido pelo que o mesmo não influenciou a deposição do cobre. Verifica-se também que a média da corrente é menor que nas eletrodeposições sem padronização, devido à redução substancial da área útil da amostra onde o cobre se pode depositar. É também visível que a corrente não se manteve constante durante o processo, o seu máximo foi atingido por volta dos 4 minutos decrescendo depois até aos 18 minutos, mantendo-se constante após este tempo até ao final.

Tendo em conta a área depositada desta amostra ser cerca de 0,15cm², e a corrente média 0,370mA, espera-se uma espessura de cobre depositado de 1,34µm.

Na Figura 5-25, está ilustrada a amostra 14 observada ao microscópio com diferentes ampliações.

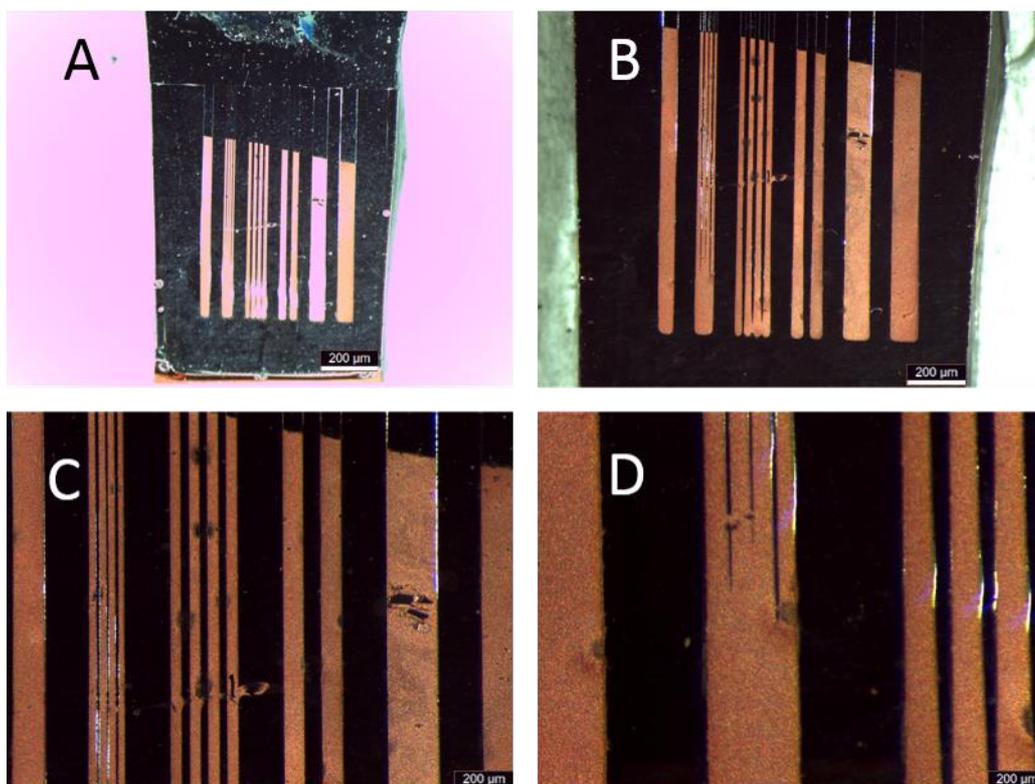


Figura 5-25: Amostra 14 visualizada ao microscópio; A-ampliação 0,75x; B-ampliação 1,25x; C-ampliação 2,5x; D- ampliação 6x

Similarmente à amostra anterior, o cobre foi depositado apenas nas zonas onde o crómio estava exposto, formando listas de cobre como era esperado. Contudo devido à resolução máxima da impressão das amostras ser de $50\mu\text{m}$, as listas verticais de $20\mu\text{m}$ e $50\mu\text{m}$ foram afetadas, pelo que o filme de cobre aparenta unir algumas das listas de menor largura. Tal facto pode dever-se à espessura de cobre ser superior à espessura do *photoresist* criando “pontes” entre as várias listas.

Apresenta-se de seguida a amostra visualizada ao microscópio, Figura 5-26.

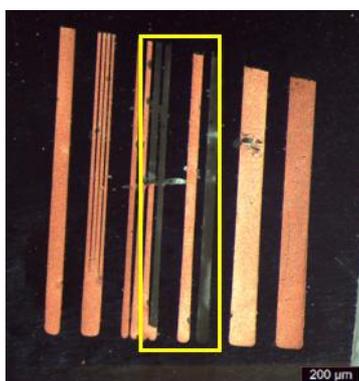


Figura 5-26: Amostra 14 visualizada ao microscópio; ampliação 1,25x

Após a eletrodeposição a amostra foi limpa usando solução de IPA, tendo esta removido partes do filme de cobre depositado, como é visível na Figura 5-26, retângulo amarelo. Esta remoção não desejada, demonstra novamente que ambos os filmes de cromo e cobre não apresentam bons resultados de adesão. Pelo que, após a imersão da amostra posteriormente à limpeza, no agente corrosivo do *photoresist*, removeu não só a camada de *photoresist*, bem como algumas listas de cobre e o cromo que as suportava. É visível na Figura 5-27, as zonas onde o vidro foi exposto, bem como fragmentos de cobre que se deslocaram da sua posição de origem.

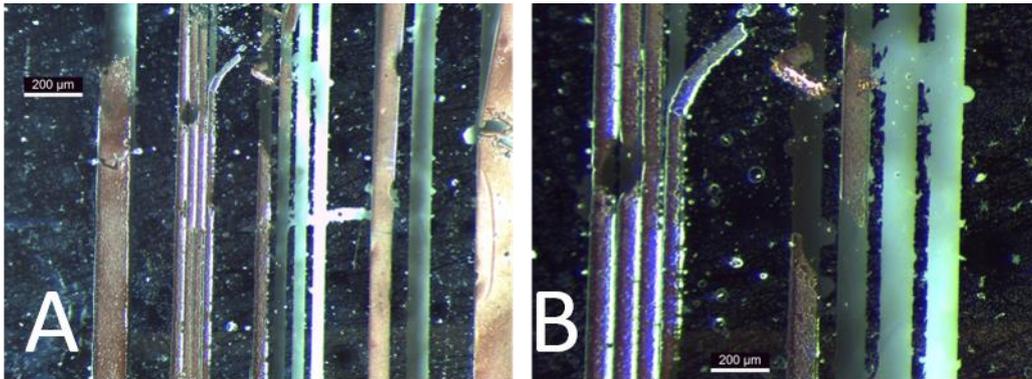


Figura 5-27: Amostra após remoção da camada de *photoresist*, A-ampliação 2,5x; B-ampliação 6x

6 CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

O presente capítulo apresenta as conclusões obtidas no desenvolvimento desta dissertação bem como propostas de trabalho futuro que pretendem otimizar e melhorar o trabalho desenvolvido.

6.1 Conclusões

Inicialmente a presente dissertação de mestrado tinha como objetivo o desenvolvimento de um equipamento para eletrodepositar metais, criando microestruturas através de processos LIGA. O equipamento a desenvolver deveria possuir a capacidade de informar o utilizador sobre tensão fornecida, corrente atual e taxa de deposição do metal. Assim, com base na análise dos testes realizados, o utilizador teria acesso à caracterização do sistema.

No entanto, com a evolução do trabalho e como o método de eletrodeposição ainda não estava definido e sem este a metodologia a implementar no equipamento não teria fundamento, optou-se pela projeção de um método de eletrodeposição com a obtenção de testes com diferentes abordagens de deposição e diferentes substratos (diferentes amostras), para posteriormente, recorrendo ao processo LIGA fossem criadas microestruturas.

Desta forma, realizou-se primeiramente uma ampla revisão literária, sobre as diferentes abordagens, métodos existentes e estudos realizados. Seguidamente, foram realizados testes para provar conceitos e otimizar processos com diferentes abordagens, inicialmente com eletrólito ácido sulfúrico, de seguida com adição de sulfato de cobre e por fim adicionando um agitador magnético em diferentes substratos: alumínio, cromo e ITO. Perante os resultados obtidos e a evolução dos mesmos pode-se afirmar que, com o aumento da tensão aplicada pela fonte, a corrente que atravessa o sistema aumenta, aumentando também a taxa de deposição. Comprova-se também que para o mesmo tempo de deposição, uma maior tensão aplicada implica uma maior transferência de metal entre elétrodos, contribuindo para o aumento da espessura de material depositado. Contudo, o aumento da tensão fornecida (valor dependente do substrato utilizado), torna-se prejudicial para a eletrodeposição, devido à redução de hidrogénio no cátodo, conseqüentemente, reduzindo a eficiência da deposição, bem como a aderência do metal ao substrato. Por fim pode-se afirmar, que em menores valores de tensão aplicada, a eletrodeposição torna-se mais demorada, contudo mais controlada. O filme depositado possui melhor

aderência ao substrato e mais uniformemente distribuído pela sua superfície, obtendo-se melhores resultados para estes valores.

Após a conclusão dos diversos testes seguindo diferentes abordagens, passou-se à criação das microestruturas segundo o processo LIGA. Utilizaram-se amostras com substrato de crómio, o mesmo foi padronizado segundo o processo UV LIGA, foi eletrodepositado cobre sobre este, e posteriormente removido o polímero de *photoresist*, pelo que se comprovou a criação de microestruturas de cobre sobre crómio.

Findo o trabalho, demonstrou-se que foi definido um método para eletrodepositar cobre e recorrendo ao processo LIGA, foram criadas microestruturas.

6.2 Trabalho futuro

Após a conclusão do presente trabalho, é de destacar a necessidade de melhorar e completar alguns aspetos à implementação deste projeto. A adição de novos agentes à solução torna a deposição uniforme e mais controlada; implementar um *software* dedicado para observação em tempo real de gráficos da **tensão vs tempo** e **intensidade de corrente vs tempo**, bem como a **taxa de deposição atual** e a **espessura atual** do filme depositado.

Propõem-se também como trabalho futuro, a construção de um recipiente para o sistema de eletrodeposição, em que o mesmo permita diferentes elétrodos, tanto a nível estrutural como de composição física.

Finalmente, evoluir este sistema, para um sistema que permita a eletrodeposição de diferentes metais, tornando-o um equipamento universal de eletrodeposição.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] PJDIX JEWELERRY EQUIPMENT, "Plating Equipment & Chemicals," [Online]. Available: <http://www.dixequipment.com/products/plating-equipment-and-chemicals/>. [Acedido em 10 12 2013].
- [2] dalmarplating, "Tank plating kits," dalmarplating, [Online]. Available: <http://www.dalmarplating.com/platingkits.htm>. [Acedido em 10 12 2013].
- [3] EIDSCHUN Engineering, "ASI wet process systems," [Online]. Available: <http://www.eidschun.com/>. [Acedido em 10 12 2013].
- [4] Made-in-China.com, "Copper Plating Machine-PCB laboratory Equipmente," Golden Eagle, [Online]. Available: <http://golden-eagle.en.made-in-china.com/productimage/todxWiEGavrM-2f1j00jvmTiMqKPnuw/China-Copper-Plating-Machine-PCB-Laboratory-Equipment-GE-CP5060-.html>. [Acedido em 10 12 2013].
- [5] Y.-S. Wang, W.-H. Lee, S.-C. Chang, J.-N. Nian e Y.-L. Wang, "An electroplating method for copper plane twin boundary manufacturing," *ELSEVIER*, n° Thin Solid Films, p. 4, 2013.
- [6] G. Zangari, "MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS," em *Modern Electroplating*, Wiley, 2010, pp. 617-636.
- [7] wikispaces, "Welcome to our Electroplating Wiki's Home Page!," [Online]. Available: <http://electroplating.wikispaces.com/>.
- [8] L. J. Durney, *Electroplating Engineering handbook*, 4th edition, 364: Van Nostrand Reinhold Company, 1984.
- [9] M. Bellis, "The History of Electroplating," [Online]. Available: inventors.about.com/od/estarinventions/a/Electroplating.htm.

-
- [10] cromoplastica cmc - plating on plastic, "Manufacturing process," [Online]. Available: http://www.cromoplasticacmc.it/Sito_CROMOPLASTICA_ING/Manufacturing_Process.html.
- [11] P. D. H. d. A. Ponte, "FUNDAMENTOS DA ELETRODEPOSIÇÃO INTRODUÇÃO," CURITIBA, BRASIL.
- [12] B. Damaskin e O. Petri, Fundamentos da eletroquímica teórica.
- [13] eMedical prep, "Electrolytic conduction," [Online]. Available: <http://www.emedicalprep.com/study-material/chemistry/electro-chemistry/electrolytic-conduction.html>.
- [14] J. E. Roেকেlein, DICTIONARY OF THEORIES, LAWS AND CONCEPTS, Westport: Greenwood Press, 1998.
- [15] Electrical4u, "faraday first and second laws of electrolysis," [Online]. Available: www.electrical4u.com/faradays-first-and-second-laws-of-electrolysis.
- [16] M. I. S. Hussaini, "Helmholtz double layer," [Online]. Available: <http://faculty.kfupm.edu.sa/ME/hussaini/Corrosion%20Engineering/02.05.04.htm>.
- [17] hyperphysics, "Standard Electrode Potentials in Aqueous Solution at 25°C," [Online]. Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/Hbase/tables/electpot.html#c1>.
- [18] J. Clark, "An introduction to redox equilibria and electrode potentials," chemguide, 2002. [Online]. Available: <http://www.chemguide.co.uk/physical/redoxeqia/introduction.html>.
- [19] tiger chemistry, "Basics of electrochemistry," crescent high school, [Online]. Available: <http://crescentok.com/staff/jaskew/isr/tigerchem/ionic/electrochem.htm>.
- [20] P. B. Tavares, "A deposição de filmes finos," [Online]. Available: http://www.ptavares.utad.pt/t_cap3.pdf.
- [21] P. d. Lima-Meto, A. N. Correia, G. L. Vaz e P. N. S. Casciano, "Morphological, structural, microhardness and corrosion characterisations of electrodeposited Ni-Mo and Cr coatings," 2010. [Online]. Available: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532010001000024.

-
- [22] J. Clark, "AN INTRODUCTION TO COMPLEX METAL IONS," 2003. [Online]. Available: <http://www.chemguide.co.uk/inorganic/complexions/whatis.html>.
- [23] J. Clark, "CO-ORDINATE (DATIVE COVALENT) BONDING," 2000. [Online]. Available: <http://www.chemguide.co.uk/atoms/bonding/dative.html#top>.
- [24] M. Schlesinger e M. Paunovic, Modern electroplating edited by Mordechai Schlesinger, Milan Paunovic, New Jersey: Hoboken, N. J. : Wiley, c2010, 2010.
- [25] V. G. Dubrovskii, Nucleation Theory and Growth of Nanostructures, Saint Petersburg: Springer, 2014.
- [26] MSPC, "Circuitos elétricos I-60: Correntes contínuas," [Online]. Available: <http://www.mspc.eng.br/elemag/celetr0160.shtml>.
- [27] J. V. d. Spiegel, "Basics of Power Supplies," 23 Janeiro 1997. [Online]. Available: <http://www.es.eupenn.edu/detkin/instruments/HPpower/PS3631A.html>.
- [28] G. Genelot e H. Lorenz, "UV-LIGA: From Development to Commercialization," *micromachines*, vol. 5, n° UV-LIGA, p. 9, 2014.
- [29] V. Saile, U. Wallrabe, O. Tabata e J. G. Korvink, LIGA and its Applications, Wiley-VCH, 2009.
- [30] B. K. Gale, "Introduction to the LIGA Microfabrication Process," [Online]. Available: www.eng.utah.edu.
- [31] V. Kumar, "micro-machining," [Online]. Available: <http://www.slideshare.net/vasanthsai1919/micro-machining>.
- [32] SoloStocks, "Politriz/Lixadeira - 2 Pratos - Velocidade Variável - Teclago," [Online]. Available: <http://www.solostocks.com.br/venda-produtos/outros-instrumentos-analise-medicao/politriz-lixadeira-2-pratos-velocidade-variavel-teclago-1140359>.
- [33] Gamry instruments, "Reference 600 Potentiostat/Galvanostat/ZRA Operator's Manual," 27 Agosto 2012. [Online]. Available: <http://www.gamry.com/assets/Support-Downloads/Product-Manuals/Reference-600-Operators-Manual.pdf>.

-
- [34] ICMM, “Electron Beam Heating Evaporation,” [Online]. Available: http://www.icmm.csic.es/fis/english/evaporacion_electrones.html.
- [35] Arduino, “millis(),” [Online]. Available: <https://www.arduino.cc/en/Reference/Millis>.
- [36] D. Wentz, “LCDi2c Library,” [Online]. Available: playground.arduino.cc/code/LCDi2c.
- [37] robot-electronics, “LCD03 - I2C/Serial LCD,” [Online]. Available: <http://www.robot-electronics.co.uk/htm/Lcd03tech.htm>.
- [38] djmatic, “Serial LCD tutorial,” [Online]. Available: <http://playground.arduino.cc/Learning/SerialLCD>.
- [39] J. Ribeiro, “Deposição e caracterização de filmes finos para baterias de lítio em estado sólido,” Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, Guimarães, 2010.
- [40] L. Gonçalves, “Microsistema termoelétrico baseado em teluretos de bismuto e antimónio,” Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Guimarães, 2008.
- [41] L. J. V. d. Pauw, A method of measuring resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, Phillips technical review, 1958.
- [42] Veeco, “Dektak 150 surface profiler,” 2009. [Online]. Available: http://www.upc.edu/sct/es/documents_equipment/d_81_id-399.pdf.
- [43] Tutorvista, “Chemical effect of current,” NCS Pearson, 2014. [Online]. Available: <http://www.tutorvista.com/content/physics/physics-ii/electricity/chemical-effect.php>. [Acedido em 2015].
- [44] Veeco, “Dektak 150 Surface profiler,” 2009. [Online]. Available: http://www.upc.edu/sct/es/documents_equipment/d_81_id-399.pdf.

ANEXO I – DATASHEET LM324N

Philips Semiconductors

Product specification

Low power quad op amps

LM124/224/324/324A/
SA534/LM2902

DESCRIPTION

The LM124/SA534/LM2902 series consists of four independent, high-gain, internally frequency-compensated operational amplifiers designed specifically to operate from a single power supply over a wide range of voltages.

UNIQUE FEATURES

In the linear mode, the input common-mode voltage range includes ground and the output voltage can also swing to ground, even though operated from only a single power supply voltage.

The unity gain crossover frequency and the input bias current are temperature-compensated.

FEATURES

- Internally frequency-compensated for unity gain
- Large DC voltage gain: 100dB
- Wide bandwidth (unity gain): 1MHz (temperature-compensated)
- Wide power supply range Single supply: $3V_{DC}$ to $30V_{DC}$ or dual supplies: $\pm 1.5V_{DC}$ to $\pm 15V_{DC}$
- Very low supply current drain: essentially independent of supply voltage (1mW/op amp at $+5V_{DC}$)
- Low input biasing current: $45nA_{DC}$ (temperature-compensated)
- Low input offset voltage: $2mV_{DC}$ and offset current: $5nA_{DC}$
- Differential input voltage range equal to the power supply voltage
- Large output voltage: $0V_{DC}$ to $V_{CC}-1.5V_{DC}$ swing

PIN CONFIGURATION

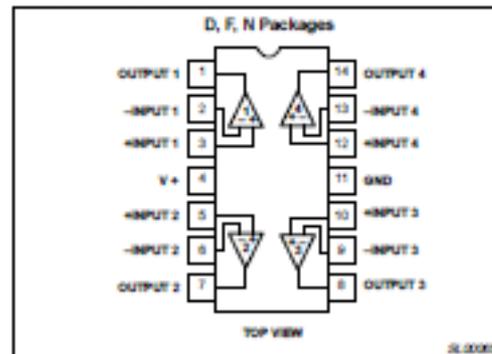


Figure 1. Pin Configuration

ORDERING INFORMATION

DESCRIPTION	TEMPERATURE RANGE	ORDER CODE	DWG #
14-Pin Plastic Dual In-Line Package (DIP)	-55°C to +125°C	LM124N	SOT27-1
14-Pin Ceramic Dual In-Line Package (CERDIP)	-55°C to +125°C	LM124F	0581B
14-Pin Plastic Dual In-Line Package (DIP)	-25°C to +85°C	LM224N	SOT27-1
14-Pin Ceramic Dual In-Line Package (CERDIP)	-25°C to +85°C	LM224F	0581B
14-Pin Plastic Small Outline (SO) Package	-25°C to +85°C	LM224D	SOT108-1
14-Pin Plastic Dual In-Line Package (DIP)	0°C to +70°C	LM324N	SOT27-1
14-Pin Ceramic Dual In-Line Package (CERDIP)	0°C to +70°C	LM324F	0581B
14-Pin Plastic Small Outline (SO) Package	0°C to +70°C	LM324D	SOT108-1
14-Pin Plastic Dual In-Line Package (DIP)	0°C to +70°C	LM324AN	SOT27-1
14-Pin Plastic Small Outline (SO) Package	0°C to +70°C	LM324AD	SOT108-1
14-Pin Plastic Dual In-Line Package (DIP)	-40°C to +85°C	SA534N	SOT27-1
14-Pin Ceramic Dual In-Line Package (CERDIP)	-40°C to +85°C	SA534F	0581B
14-Pin Plastic Small Outline (SO) Package	-40°C to +85°C	SA534D	SOT108-1
14-Pin Plastic Small Outline (SO) Package	-40°C to +125°C	LM2902D	SOT108-1
14-Pin Plastic Dual In-Line Package (DIP)	-40°C to +125°C	LM2902N	SOT27-1

Low power quad op amps

LM124/224/324/324A/
SA534/LM2902

ABSOLUTE MAXIMUM RATINGS

SYMBOL	PARAMETER	RATING	UNIT
V_{CC}	Supply voltage	32 or ± 16	V _{DC}
V_{IN}	Differential input voltage	32	V _{DC}
V_{IN}	Input voltage	-0.3 to +32	V _{DC}
P_D	Maximum power dissipation, $T_A=25^\circ\text{C}$ (still-air) ¹		
	N package	1420	mW
	F package	1190	mW
	D package	1040	mW
	Output short-circuit to GND one amplifier ² $V_{CC}<15V_{DC}$ and $T_A=25^\circ\text{C}$	Continuous	
I_{IN}	Input current ($V_{IN}<0.3V$) ³	50	mA
T_A	Operating ambient temperature range		
	LM324A	0 to +70	°C
	LM224	-25 to +85	°C
	SA534	-40 to +85	°C
	LM2902	-40 to +125	°C
LM124	-55 to +125	°C	
T_{STG}	Storage temperature range	-55 to +150	°C
T_{SOLD}	Lead soldering temperature (10sec max)	300	°C

NOTES:

- Derate above 25°C at the following rates:
F package at 9.5mW/°C
N package at 11.4mW/°C
D package at 8.3mW/°C
- Short-circuits from the output to V_{CC}^+ can cause excessive heating and eventual destruction. The maximum output current is approximately 40mA, independent of the magnitude of V_{CC} . At values of supply voltage in excess of +15V_{DC} continuous short-circuits can exceed the power dissipation ratings and cause eventual destruction.
- This input current will only exist when the voltage at any of the input leads is driven negative. It is due to the collector-base junction of the input PNP transistors becoming forward biased and thereby acting as input bias diodes. In addition, there is also lateral NPN parasitic transistor action on the IC chip. This action can cause the output voltages of the op amps to go to the V^+ rail (or to ground for a large overdrive) during the time that the input is driven negative.

Low power quad op amps

LM124/224/324/324A/
SA534/LM2902

DC ELECTRICAL CHARACTERISTICS

 $V_{CC}=5V$, $T_A=25^{\circ}C$ unless otherwise specified.

SYMBOL	PARAMETER	TEST CONDITIONS	LM124/LM224			LM324/SA534/LM2902			UNIT
			Min	Typ	Max	Min	Typ	Max	
V_{OS}	Offset voltage ¹	$R_G=0\Omega$		± 2	± 5		± 2	± 7	mV
		$R_G=0\Omega$, over temp.			± 7			± 9	
$\Delta V_{OS}/\Delta T$	Temperature drift	$R_G=0\Omega$, over temp.		7			7		$\mu V/^{\circ}C$
I_{BIS}	Input current ²	$ i_{B1+} $ or $ i_{B1-} $		45	150		45	250	nA
		$ i_{B1+} $ or $ i_{B1-} $, over temp.		40	300		40	500	
$\Delta I_{BIS}/\Delta T$	Temperature drift	Over temp.		50			50		$\mu A/^{\circ}C$
I_{OS}	Offset current	$ i_{B1+} - i_{B1-} $		± 3	± 30		± 5	± 50	nA
		$ i_{B1+} - i_{B1-} $, over temp.			± 100			± 150	
$\Delta I_{OS}/\Delta T$	Temperature drift	Over temp.		10			10		$\mu A/^{\circ}C$
V_{CM}	Common-mode voltage range ³	$V_{CC}=30V$	0		$V_{CC}-1.5$	0		$V_{CC}-1.5$	V
		$V_{CC}=30V$, over temp.	0		$V_{CC}-2$	0		$V_{CC}-2$	
CMRR	Common-mode rejection ratio	$V_{CC}=30V$	70	85		65	70		dB
V_{OUT}	Output voltage swing	$R_L=2k\Omega$, $V_{CC}=30V$, over temp.	26			26			V
V_{OH}	Output voltage high	$R_L \leq 10k\Omega$, $V_{CC}=30V$, over temp.	27	28		27	28		V
V_{OL}	Output voltage low	$R_L \leq 10k\Omega$, over temp.		5	20		5	20	mV
I_{OC}	Supply current	$R_L = \infty$, $V_{CC}=30V$, over temp.		1.5	3		1.5	3	mA
		$R_L = \infty$, over temp.		0.7	1.2		0.7	1.2	
A_{VOL}	Large-signal voltage gain	$V_{CC}=15V$ (for large V_O swing), $R_L \geq 2k\Omega$	50	100		25	100		V/mV
		$V_{CC}=15V$ (for large V_O swing), $R_L \geq 2k\Omega$, over temp.	25			15			
	Amplifier-to-amplifier coupling ⁵	f=1kHz to 20kHz, input referred		-120			-120		dB
PSRR	Power supply rejection ratio	$R_G=0\Omega$	65	100		65	100		dB
I_{OUT}	Output current source	$V_{IN}=+1V$, $V_{IN}=0V$, $V_{CC}=15V$	20	40		20	40		mA
		$V_{IN}=+1V$, $V_{IN}=0V$, $V_{CC}=15V$, over temp.	10	20		10	20		
	Output current sink	$V_{IN}=+1V$, $V_{IN}=0V$, $V_{CC}=15V$	10	20		10	20		
		$V_{IN}=+1V$, $V_{IN}=0V$, $V_{CC}=15V$, over temp.	5	8		5	8		
			$V_{IN}=+1V$, $V_{IN}=0V$, $V_O=200mV$	12	50		12	50	
I_{SC}	Short-circuit current ⁴		10	40	60	10	40	60	mA
GBW	Unity gain bandwidth			1			1		MHz
SR	Slew rate			0.3			0.3		V/ μs
$V_{IN(NT)}$	Input noise voltage	f=1kHz		40			40		nV/Hz
V_{DIP}	Differential input voltage ³				V_{CC}			V_{CC}	V

Low power quad op amps

LM124/224/324/324A/
SA534/LM2902

DC ELECTRICAL CHARACTERISTICS (Continued)

 $V_{CC}=5V$, $T_A=25^{\circ}C$ unless otherwise specified.

SYMBOL	PARAMETER	TEST CONDITIONS	LM324A			UNIT
			Min	Typ	Max	
V_{OS}	Offset voltage ¹	$R_S=0\Omega$		± 2	± 3	mV
		$R_S=0\Omega$, over temp.			± 5	
$\Delta V_{OS}/\Delta T$	Temperature drift	$R_S=0\Omega$, over temp.		7	30	$\mu V/^{\circ}C$
I_{BIAS}	Input current ²	$ I_{BIAS}(+) $ or $ I_{BIAS}(-) $		45	100	nA
		$I_{BIAS}(+)$ or $I_{BIAS}(-)$, over temp.		40	200	
$\Delta I_{BIAS}/\Delta T$	Temperature drift	Over temp.		50		$\mu A/^{\circ}C$
I_{OS}	Offset current	$ I_{BIAS}(+)-I_{BIAS}(-) $		± 5	± 30	nA
		$ I_{BIAS}(+)-I_{BIAS}(-) $, over temp.			± 75	
$\Delta I_{OS}/\Delta T$	Temperature drift	Over temp.		10	300	$\mu A/^{\circ}C$
V_{CM}	Common-mode voltage range ³	$V_{CC}\leq 30V$	0		$V_{CC}-1.5$	V
		$V_{CC}\leq 30V$, over temp.	0		$V_{CC}-2$	V
CMRR	Common-mode rejection ratio	$V_{CC}=30V$	65	65		dB
V_{OUT}	Output voltage swing	$R_L\leq 2k\Omega$, $V_{CC}=30V$, over temp.	26			V
V_{OH}	Output voltage high	$R_L\leq 10k\Omega$, $V_{CC}=30V$, over temp.	27	28		V
V_{OL}	Output voltage low	$R_L\leq 10k\Omega$, over temp.		5	20	mV
I_{OC}	Supply current	$R_L=\infty$, $V_{CC}=30V$, over temp.		1.5	3	mA
		$R_L=\infty$, over temp.		0.7	1.2	mA
A_{VOL}	Large-signal voltage gain	$V_{CC}=15V$ (for large V_O swing), $R_L\geq 2k\Omega$	25	100		V/mV
		$V_{CC}=15V$ (for large V_O swing), $R_L\geq 2k\Omega$, over temp.	15			V/mV
	Amplifier-to-amplifier coupling ⁵	f=1kHz to 20kHz, input referred		-120		dB
PSRR	Power supply rejection ratio	$R_S=0\Omega$	65	100		dB
I_{OUT}	Output current source	$V_{IN}=+1V$, $V_{IN}=0V$, $V_{CC}=15V$	20	40		mA
		$V_{IN}=+1V$, $V_{IN}=0V$, $V_{CC}=15V$, over temp.	10	20		mA
	Output current sink	$V_{IN}=+1V$, $V_{IN}=0V$, $V_{CC}=15V$	10	20		mA
		$V_{IN}=+1V$, $V_{IN}=0V$, $V_{CC}=15V$, over temp.	5	8		mA
		$V_{IN}=+1V$, $V_{IN}=0V$, $V_O=200mV$	12	50		μA
I_{SC}	Short-circuit current ⁴		10	40	60	mA
V_{DIF}	Differential input voltage ³			V_{CC}		V
GBW	Unity gain bandwidth			1		MHz
SR	Slew rate			0.3		V/ μs
$V_{IN(RMS)}$	Input noise voltage	f=1kHz		40		nV/Hz

NOTES:

- $V_O = 1.4V_{CC}$, $R_S=0\Omega$ with V_{CC} from 5V to 30V and over full input common-mode range ($0V_{CC}+$ to $V_{CC}-1.5V$).
- The direction of the input current is out of the IC due to the PNP input stage. This current is essentially constant, independent of the state of the output so no loading change exists on the input lines.
- The input common-mode voltage or either input signal voltage should not be allowed to go negative by more than 0.3V. The upper end of the common-mode voltage range is $V_{CC}-1.5$, but either or both inputs can go to +32V without damage.
- Short-circuits from the output to V_{CC} can cause excessive heating and eventual destruction. The maximum output current is approximately 40mA independent of the magnitude of V_{CC} . At values of supply voltage in excess of +15V $_{CC}$, continuous short-circuits can exceed the power dissipation ratings and cause eventual destruction. Destructive dissipation can result from simultaneous shorts on all amplifiers.
- Due to proximity of external components, insure that coupling is not originating via stray capacitance between these external parts. This typically can be detected as this type of coupling increases at higher frequencies.

Low power quad op amps

LM124/224/324/324A/
SA534/LM2902

EQUIVALENT CIRCUIT

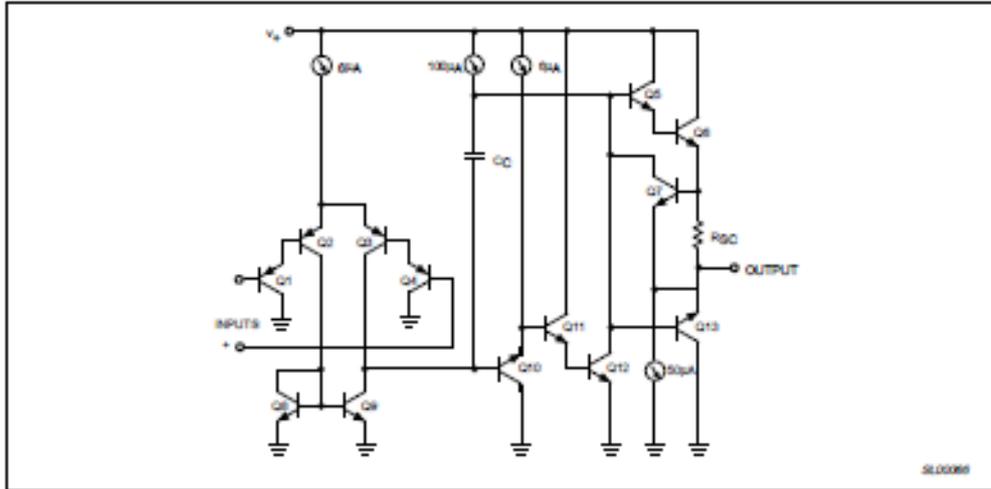


Figure 2. Equivalent Circuit

Low power quad op amps

LM124/224/324/324A/
SA534/LM2902

TYPICAL PERFORMANCE CHARACTERISTICS

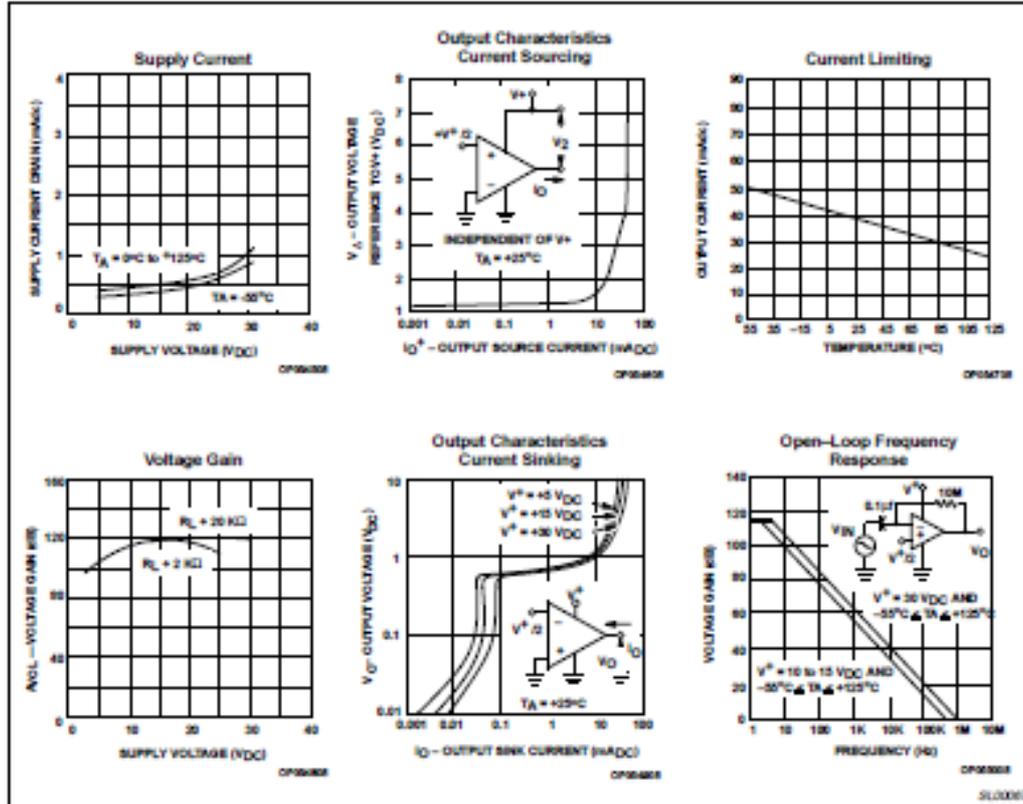


Figure 3. Typical Performance Characteristics

Low power quad op amps

LM124/224/324/324A/
SA534/LM2902

TYPICAL PERFORMANCE CHARACTERISTICS (Continued)

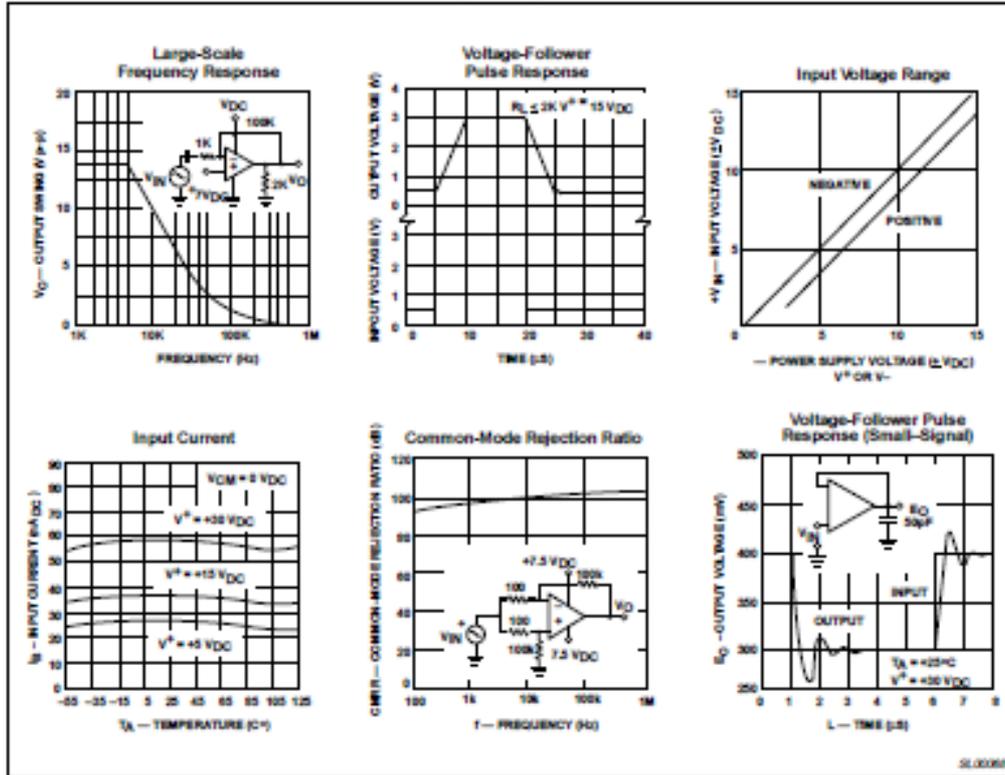


Figure 4. Typical Performance Characteristics (cont.)

TYPICAL APPLICATIONS

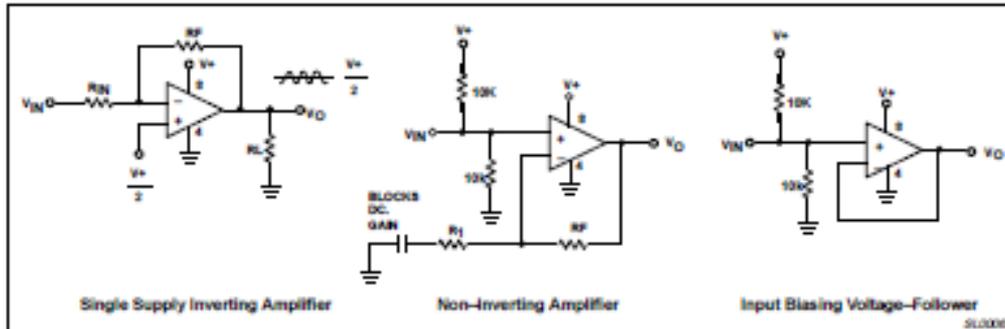


Figure 5. Typical Applications