

FERNANDO TREVISAN SAEZ PARRA

**Fabricação e Caracterização de Termopares Cu/CuNi_xP_y Obtidos por
Deposição Eletroquímica**

São Paulo

2008

FERNANDO TREVISAN SAEZ PARRA

**Fabricação e Caracterização de Termopares Cu/CuNi_xP_y Obtidos por
Deposição Eletroquímica**

Dissertação apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Elétrica.

São Paulo

2008

FERNANDO TREVISAN SAEZ PARRA

**Fabricação e Caracterização de Termopares Cu/CuNi_xP_y Obtidos por
Deposição Eletroquímica.**

Dissertação apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Elétrica

Orientador: Prof. Livre Docente
Sebastião Gomes dos Santos Filho

São Paulo

2008

Agradecimentos

Em primeiro lugar, ao professor Sebastião Gomes dos Santos Filho pela orientação, seus constantes ensinamentos e por sempre acreditar em mim.

Ao professor Ângelo Eduardo Battistini Marques pela inestimável ajuda ao longo de todo o trabalho.

Aos professores Sandro Martini, Julio Cesar Lucchi e Vladimir Chvojka Jr. da Universidade São Judas Tadeu pelos conselhos no início do trabalho.

Ao pessoal técnico do Laboratório de Análise de Materiais por Feixe Iônico (LAMFI) do Instituto de Física da USP pelas medidas em RBS.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas deposições químicas de ligas CuNi_xP_y e foram fabricados termopares $\text{Cu}/\text{CuNi}_x\text{P}_y$ sobre superfícies de lâminas de silício. Inicialmente, as superfícies foram pré-ativadas em uma solução diluída de ácido fluorídrico contendo PdCl_2 . Em seguida, foi empregado um banho químico alcalino diluído em água deionizada contendo 15 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,1 a 0,3 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 15 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 60 g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na temperatura de 80°C sendo que NH_4OH foi adicionado até que o pH do banho atingisse o valor de 8,0. Verificamos que a concentração do sal de cobre na solução de deposição afeta substancialmente a quantidade de cobre nos depósitos de CuNi_xP_y . As concentrações planares e as composições dos filmes depositados foram obtidas através da técnica de espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS) e a morfologia superficial foi caracterizada através da técnica de microscopia de força atômica (AFM). A solução: 15 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + **0,3 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$** + 15 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 60 g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + NH_4OH (pH \cong 8,0) na temperatura de 80°C foi a escolhida na obtenção da liga $\text{CuNiP}_{0,5}$ para a construção de termopares $\text{Cu}/\text{CuNiP}_{0,5}$ os quais apresentaram potência termoelétrica de aproximadamente $(86 \pm 6) \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ semelhante aos valores típicos apresentados na literatura para Cu/CuNi .

Palavras-chave: deposição química, termopar, potência termoelétrica.

ABSTRACT

In this work, it was studied chemical depositions of CuNi_xP_y alloys and it was fabricated $\text{Cu}/\text{CuNi}_x\text{P}_y$ thermocouples onto silicon wafer surfaces. Initially, surfaces were pre-activated in a diluted hydrofluoric acid solution containing PdCl_2 . Following, it was used a de-ionized-water-diluted alkaline chemical bath containing 15 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,1-0,3 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 15 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and 60 g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at temperature of 80°C where NH_4OH was added until ph was 8.0. The concentration of copper salt in the deposition solution greatly affected the Cu content of the CuNi_xP_y deposits. Areal concentration and composition were measured by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) and surface morphology was characterized by Atomic Force Microscopy (AFM). The solution: 15 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; **0.3 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$** ; 15 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 60 g/l $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; NH_4OH ($\text{pH} \cong 8.0$) at the temperature of 80°C was chosen to obtain the $\text{CuNiP}_{0.5}$ alloy to fabricate $\text{Cu}/\text{CuNiP}_{0.5}$ thermocouples with thermoelectric power of about $(86 \pm 6) \mu\text{V}/^\circ\text{C}$, which is similar to the typical values reported in literature for Cu/CuNi .

Key-words: electroless deposition, thermocouple, thermoelectric power.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Comparação entre processos eletroquímicos; a) deposição química ou autocatalítica (electroless); b) eletrodeposição.	16
Figura 1.2 - Ciclos de tratamento térmico para diversas etapas de processo de um forno RTP.	18
Figura 2.1 - Comparação esquemática do crescimento dos filmes: (a) deslocamento direto ou indireto b) e redução dentro da própria solução junto à superfície de deposição.	24
Figura 2.2 - Curva do comportamento da taxa de deposição pela concentração de estabilizantes.	25
Figura 2.3 - Descrição da deposição por deslocamento a) e por agente redutor b).	26
Figura 3.1 - Junção Cu/NiCu.	27
Figura 3.2 - Curva padrão de resposta do termopar tipo T.	32
Figura 3.3 - Coeficiente Termoelétrico ou potência termoelétrica x Espessura.	33
Figura 4.1 - Área delimitada para deposição do cobre.	38
Figura 4.2 - Área delimitada para deposição da liga níquel-cobre.	39
Figura 4.3 - Termopar montado sobre silício.	39
Figura 4.4 - Diagrama do sensor e da montagem para caracterização elétrica.	40
Figura 4.5 - Diagrama do sensor e da montagem para caracterização elétrica posicionando junção e contatos sobre o prato quente.	41
Figura 5.1 - Espectro RBS do filme obtido pela utilizando-se a solução 4 (curva vermelha) juntamente com a curva simulada (curva azul); ($E=3,2$ MeV).	42

Figura 5.2 - Espectro RBS após deposição utilizando a solução 1 (a); solução 2 (b) e solução 3 (b) (curvas vermelhas) juntamente com as respectivas simulações ajustadas; (E= 3,2 MeV).	44
Figura 5.3 - Porcentagens de Ni e Cu para uma solução de deposição química com diferentes concentrações de cobre [15 g/l NiSO ₄ .6H ₂ O, 0.1,0.2 e 0.3 g/l CuSO ₄ .5H ₂ O, 15 g/l Na ₂ HPO ₂ .H ₂ O, 60 g/l Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O, NH ₄ OH (pH = 8.0), 80°C].	47
Figura 5.4a - Imagem AFM 3D da superfície do filme obtido com a solução 1.	48
Figura 5.4b - Imagem AFM 3D da superfície do filme obtido com a solução 2.	48
Figura 5.4c - Imagem AFM 3D da superfície do filme obtido com a solução 3.	49
Figura 5.5 - Diagrama esquemático do termopar e da instrumentação para caracterização elétrica.	50
Figura 5.6 - Curva de resposta do termopar tipo T para ciclos de aquecimento e resfriamento.	51
Figura 5.7 - Diagrama esquemático do par termoelétrico e da montagem para caracterização elétrica.	53
Figura 5.8 - Curva de resposta do termopar tipo T para aquecimento e resfriamento.	54
Figura 5.9 - Comparativo da potência termoelétrica em relação a temperatura entre as duas montagens.	56

Figura 6.1 - Uma proposta de arquitetura para a matriz de termopares.	58
Figura 6.2 - Geometria de um pirômetro óptico.	59
Figura 7.1 - Diagrama esquemático de análise por RBS.	64
Figura 7.2 - Elementos na superfície detectadas por RBS.	65
Figura 7.3 - Espectro RBS mostrando a distribuição de As em uma camada implantada em um substrato de Si.	66
Figura 7.4 - Espectro de RBS mostrando diferentes espessuras.	67
Figura 7.5 - Espectro RBS de um filme fino.	68
Figura 7.6 - Espectro de uma amostra espessa.	69
Figura B.1 - Tela da análise RBS.	70
Figura B.2 - Simulação da análise RBS e exemplo de configuração de camada.	71
Figura B.3 - Simulação da análise RBS e exemplo de configuração.	73
Figura B.4 - Leitura e simulação da análise RBS.	74
Figura C.1 - Forças entre a ponteira e a amostra em função da distância entre elas.	76
Figura C.2 - <i>Cantilever</i> com ponteira.	78
Figura C.3 - Curva típica de deflexão de um <i>cantilever</i> .	78
Figura C.4 - Método de detecção sem modulação.	80
Figura C.5: "Loop" de realimentação sem oscilação.	81
Figura C.6 - Circuito de realimentação para o <i>cantilever</i> oscilante.	81
Figura C.7 - Deflexão do <i>cantilever</i> operando em não-contato e em contato.	82
Figura C.8 - Regimes de operação.	82

Figura D.1 - Área delimitada para deposição do cobre.	84
Figura D.2 - Área delimitada para deposição da liga níquel-cobre.	85
Figura D.3 - Termopar montado sobre silício.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Coeficiente “Seebeck” (P) de vários materiais em combinação com Platina em 0°C (32°F).	29
Tabela 3.2 - Faixa de operação e tensão de saída para vários tipos de termopares.	30
Tabela 3.3 - Pontos da curva padrão do termopar tipo T.	32
Tabela 4.1 - Soluções químicas para deposição da liga CuNi _x P _y .	36
Tabela 5.1: Soluções químicas para deposição da liga CuNi _x P _y .	43
Tabela 5.2 - Concentrações de Ni,Cu e P.	46
Tabela 5.3 - Valores medidos na leitura do termopar na montagem 1.	52
Tabela 5.4 - Valores medidos na leitura do termopar na montagem 2.	55
Tabela 6 - Características da cera “Apiezon”.	83

LISTA DE ABREVIATURAS

- AFM: Atomic Force Microscope (Microscópio de Força Atômica).
- RTP: Rapid Thermal Processing (Processamento Térmico Rápido).
- RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry (Espectrometria por retroespalhamento de Rutherford).

LISTA DE SÍMBOLOS

- P_A : coeficiente de “Seebeck”
- P_B : coeficiente do material B.
- P_S : coeficiente “Seebeck” para dois materiais.
- σ_{Si} : condutividade elétrica do silício.
- σ_{CuNi} : condutividade elétrica da liga Cobre – Níquel.
- ΔV : diferença de potencial entre as junções.
- ΔT : diferença de temperatura entre T_A e T_B .
- T_A : temperatura na junção de dois materiais.
- T_B : temperatura de referência.
- h_{Si} : espessura do silício.
- h_{CuNi} : espessura do filme da liga $CuNi_xP_y$.- T_B : temperatura de referência.
- F.e.m: força eletromotriz.
- ΔV : força eletro-motriz gerada por um termopar.
- ω_0 : frequência de ressonância do sistema da mola.
- S_{eq} : potência termoelétrica equivalente do sistema substrato de silício/liga Cu-Ni.
- S_{Si} : potência termoelétrica do silício.
- S_{CuNi} : potência termoelétrica da liga cobre-níquel.

SUMÁRIO

1. Introdução, Objetivos, Justificativas e Organização do Trabalho.....	15
1.1 Introdução.....	15
1.2 Objetivos e Justificativas.....	17
1.3 Estrutura do trabalho.....	19
2. DEPOSIÇÃO QUÍMICA.....	20
2.1. Deposição Química de Ligas.....	21
2.2. Evolução do Hipofosfito na Reação.....	22
2.3. Deposição Química sobre Superfícies de Silício.....	23
2.4. O Papel dos Aditivos.....	24
2.5. Deposição de Paládio como Ativador da Superfície.....	25
3. TERMOPARES.....	27
3.1. Funcionamento do Termopar.....	27
3.2. Termopar Tipo T (Cobre – Constantan).....	30
3.2.1. Tipo T.....	31
3.3. Influência do substrato de silício no funcionamento do termopar.	33
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	35
4.1. Procedimentos de Limpeza das Lâminas de Silício.....	35
4.2. Receitas de Deposição.....	36
4.3. Construção do par termoelétrico.....	37
4.4. Caracterização do Par Termoelétrico.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
5.1. Caracterização da deposição química de Cu e da liga $CuNi_xP_y$..	42
5.2. Medidas Termoelétricas.....	50
6. Conclusões.....	57
6.1. Perspectivas Futuras.....	58

Referências Bibliograficas.....	61
APÊNDICES.....	64
A. Técnica de análise RBS.....	64
B. Simulações RBS Utilizando o Programa SIMNRA.....	71
C. Técnica de análise AFM.....	76
D. Técnicas de Mascaramento.....	84
E. Trabalhos Publicados.....	87