

NGHIÊN CỨU, PHÁT TRIỂN PHƯƠNG PHÁP Mạ TIỀN TIẾN THÂN THIỆN VỚI MÔI TRƯỜNG TRÊN VẬT LIỆU KHÔNG DẪN ĐIỆN

Lý Việt Anh*

Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp – ĐH Thái Nguyên

TÓM TẮT

Trong bài viết này chúng tôi tập trung vào một cách tiếp cận hoàn toàn mới để mạ kim loại lên trên bề mặt vật liệu không dẫn điện. Phương pháp mạ trên vật liệu cách điện của chúng tôi giới thiệu sau đây chỉ yêu cầu nhúng chất nền trong dung dịch hóa học dạng lỏng, với điều kiện không khí hồ và nhiệt độ môi trường bình thường. Lớp mạ Niken (Ni) sẽ được mạ lên bề mặt tấm nhựa KMPR, với hiệu quả kinh tế cao và vô cùng thân thiện với môi trường. Quá trình hoạt hóa bề mặt được thực hiện bằng việc cấy ghép trực tiếp các nhóm phức hợp Palladi – Amin - Silicon trong môi trường dung dịch nước mà không cần tác dụng của A-xít Cromic. Các liên kết cộng hóa trị và đặc tính cơ lý của lớp mạ Ni trên nền KMPR được triển khai kiểm nghiệm bằng các kỹ thuật SEM, EDX, XPS... Độ bám dính của lớp mạ trên chất nền được kiểm tra theo tiêu chuẩn ASTM của Mỹ.

Từ khóa: Mạ trên nền nhựa; Mạ vật liệu cách điện; Liên kết cộng hóa trị; Chế tạo MEMS; Xúc tác Palladi; A-xít Cromic

GIỚI THIỆU

Hiện nay, nhựa là chất liệu nền được sử dụng phổ biến trong chế tạo các hệ thống vi cơ điện tử (Microelectromechanical systems–MEMS) [1]. Vật liệu nhựa thông thường sử dụng trong lĩnh vực MEMS như: PMMA, HSQ, SU-8 và KMPR [2], trong đó KMPR là vật liệu nhựa phổ biến nhất cho sản xuất vi mạch điện tử cũng như làm chất nền cho các điện cực [1,4], các hệ thống Chip đa lớp [5],... Vật liệu nhựa KMPR có những đặc điểm nổi bật như: bám dính mạnh trên các loại vật liệu khác nhau [6], khả năng hoạt động tốt trong môi trường dung dịch nước nặng (Tetramethylammonium hydroxide), dễ dàng tạo màng mỏng bám dính trên các loại bề mặt [3,7]. Tuy nhiên, việc mạ trên nền nhựa nói chung là một quá trình rất phức tạp, chủ yếu dựa trên các phương pháp truyền thống như phủ PVD và CVD hoặc mạ hóa học không điện (Chemical electroless plating) [7]. Đến nay, mới chỉ có rất ít các công bố khoa học về phủ PVD trên vật liệu KMPR [1,7]. Trong quá trình phủ PVD đòi hỏi phải tạo ra một lớp hạt nhỏ li ti (Crom hoặc Titan) nhằm tăng cường độ bám dính giữa chất nền với kim loại cần mạ. Phương pháp phủ này luôn luôn đòi hỏi sử dụng chất

hóa học Crom, đặc biệt là Cr^{6+} trong A-xít cromic – chất đã bị cấm sử dụng ở nhiều nước tiên tiến vì có khả năng gây ra hiện tượng quái thai ở trẻ sơ sinh nếu người mẹ bị nhiễm Crom trong quá trình mang thai [8]. Hơn nữa, phủ PVD cũng yêu cầu các thiết bị sản xuất phức tạp. Do vậy, việc nghiên cứu một phương pháp mạ đơn giản và hiệu quả hơn đồng thời thân thiện với môi trường luôn là một bài toán vô cùng cấp thiết.

Trong bài báo này, chúng tôi đề xuất một quá trình mạ hóa học hoàn toàn thực hiện trong môi trường dung dịch lỏng, sử dụng Ni để tạo lớp mạ mỏng trên tấm nhựa KMPR. Phương pháp mới này dựa trên cơ sở liên kết cộng hóa trị giữa lớp bề mặt KMPR với chất xúc tác Pd, nó cho phép giảm thiểu hàm lượng các chất xúc tác bằng kim loại quý như Pd, Au, Ag,... qua đó hạ giá thành quá trình mạ. Việc cấy ghép liên kết cộng hóa trị của phức hợp Palladi (Pd) – Silicon giữa chất nền KMPR và lớp mạ cũng được nghiên cứu và chứng minh. Qua đó cho phép điều khiển số lượng các Cation Pd^{2+} và tạo ra sự gắn kết rất tốt giữa KMPR và Ni.

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Chuẩn bị chất nền

Chất nền KMPR được tráng trên chi tiết dạng đĩa làm bằng Silicon có đường kính 200mm

* Tel: 0978 626955; Email: Vietanh.ly4@gmail.com

tương tự như trong thông cáo khoa học [1,7] và sau đó được làm sạch bằng bể siêu âm. Độ dày của lớp màng mỏng KMPR khoảng 10 μm . Tiếp theo, đĩa Silicon tráng nhựa KMPR được cắt thành những tấm hình chữ nhật có kích thước 3cm x 5 cm, từ đây gọi là tấm KMPR. Các tấm KMPR được rửa sạch trong nước cất, cồn Propanol và làm khô bằng máy sấy thổi khí Ni-tơ.

Tiền xử lý bề mặt bằng hỗn hợp dung dịch A-xít+Ô-xi già

Nhúng tấm KMPR ngập trong dung dịch A-xít + Ô-xi già bao gồm: HCl nồng độ 37%; H_2O_2 nồng độ 50% và nước cất với tỉ lệ thể tích 1:1:5 trong vòng 20 phút. Điều chỉnh độ pH trong dung dịch là sấp xỉ 1,0. Quá trình làm sạch được thực hiện ở 60°C, rồi rửa sạch bằng nước cất sau đó sấy khô bằng dòng khí Ni-tơ.

Cấy ghép nhóm phức hợp Pd – Amin – Silicon

Cho 88,7 mg PdCl_2 vào dung dịch 100 mL HCl 0,1 M (Sigma Aldrich) để tạo ra dung dịch PdCl_2 5mMol. Dung dịch này được gia nhiệt lên 65°C cho tới khi PdCl_2 tan hoàn toàn và chuyển hóa thành H_2PdCl_4 . Hòa tan 1,12 mL $\text{N}[(\text{trimethoxysilyl})\text{propyl}]\text{ethylenediamine}$ (Sigma Aldrich, 97%, khối lượng riêng là 1,028 g/mL) vào 49 mL nước cất để được một lượng dung dịch khoảng 50 mL. Toàn bộ dung dịch này được rót từ từ vào 100mL dung dịch H_2PdCl_4 . Tiếp tục thêm vào 25 mL NH_4OH để trung hòa hỗn hợp dung dịch và tạo ra phức hợp Pd – Amin – Silicon $[(\text{OH})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2]\text{PdX}_2$ với X là Cl^- hoặc OH^- . Sau khi nhúng trong dung dịch phức hợp 30 phút, tấm KMPR được rửa sạch trong nước cất rồi sấy ở 150°C cũng trong khoảng 30 phút bằng lò khí trơ (Ni-tơ).

Mạ Ni lên tấm KMPR

Quá trình mạ Ni lên KMPR được thực hiện trong bể siêu âm (Cole Parmer, model 08895-91) trong 7 phút ở nhiệt độ 65°C- được thực hiện tại Trung tâm nghiên cứu MiQro -

C2MI/ Teledyne Dalsa – Canada. Hỗn hợp dung dịch mạ bao gồm: Nickel sulfat 0,1M; A-xít Nitric 0,2M, Dimethylamine borane (DMAB) 0,05M được sử dụng để duy trì dung dịch ở độ pH 9. Sau khi mạ Ni, tấm KMPR được rửa sạch bằng nước cất trong bể siêu âm và sấy khô bằng dòng khí Ni-tơ.

Sử dụng kỹ thuật quang phổ hồng ngoại FTIR xác định các hợp chất hóa học trên lớp mạ

Quang phổ hồng ngoại của tấm KMPR được ghi lại bằng thiết bị quang phổ kế Bruker Vertex 70 nhằm xác định các hợp chất hóa học trên lớp mạ. Thí nghiệm được thực hiện tại Trung tâm nghiên cứu MiQro - C2MI/ Teledyne Dalsa – Canada.

Sử dụng kỹ thuật Phổ huỳnh quang tia X (XPS) xác định xác định năng lượng liên kết giữa các nguyên tử trên lớp mạ

XPS được thực hiện với nguồn quang phổ tia X đơn sắc (K Alpha, Thermo Scientific), thiết bị tia chiếu có nguồn năng lượng 1486,6 eV. Điều chỉnh nguồn điện ở mức độ trung bình nhằm tránh các tác dụng xấu về hình ảnh trong quá trình XPS. Thí nghiệm này cũng được thực hiện tại Trung tâm nghiên cứu MiQro - C2MI/ Teledyne Dalsa – Canada.

Phân tích mặt cắt ngang và cấu trúc tế vi lớp mạ bằng hiển vi điện tử quét SEM

Hình ảnh mặt cắt ngang của tấm Ni-KMPR-Si được ghi lại bởi kính hiển vi điện tử quét Hitachi SU3500 ở 10kV.

Kiểm tra độ bám dính lớp mạ theo tiêu chuẩn ASTM

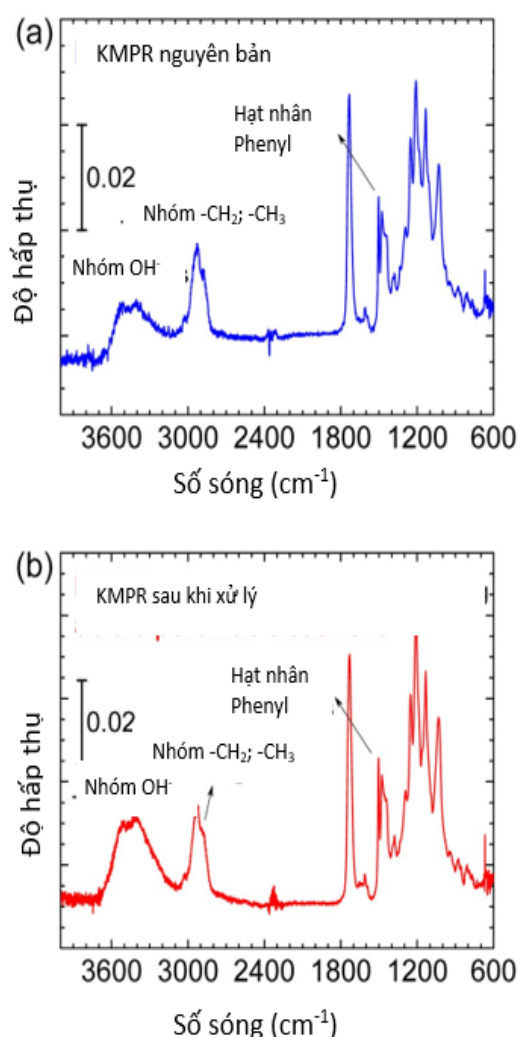
Độ bám dính giữa lớp mạ Ni và nền KMPR được đánh giá theo tiêu chuẩn bám dính ASTM. Thí nghiệm được thực hiện ba lần để kiểm chứng.

KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Mạ Ni lên tấm KMPR thông qua cấy ghép phức hợp phức hợp Pd

Hầu hết các loại A-xít được sử dụng trong quá trình làm sạch Ankal và hữu cơ trên bề

mặt chất nền không những loại bỏ các hữu cơ mà còn làm tan cả các kim loại trên bề mặt chất nền, ngoài ra chúng còn gây ảnh hưởng rất tiêu cực đến môi trường. Trong nghiên cứu này việc sử dụng hỗn hợp bao gồm HCl, H₂O₂ và H₂O (được gọi là dung dịch SC₂) đã chứng minh được những hiệu quả rất tích cực trong quá trình Hidro hóa bề mặt chất nền.

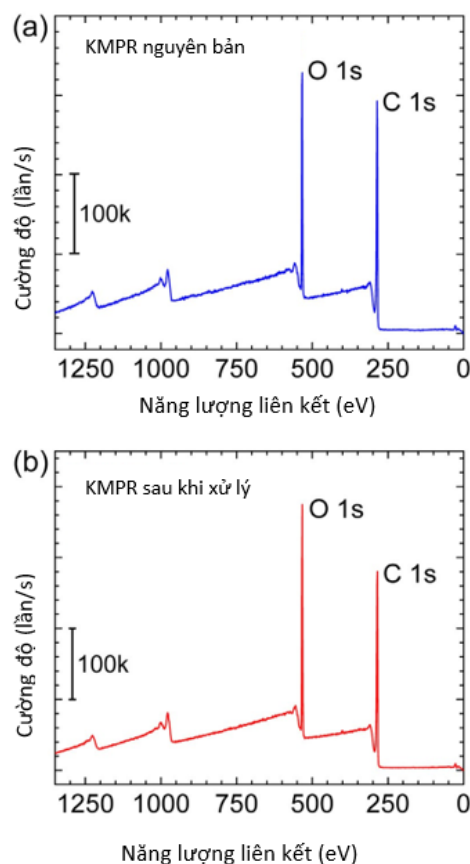


Hình 1. Hình ảnh phân tích FTIR của bề mặt KMPR nguyên bản (a); và bề mặt KMPR đã được xử lý (b)

Quan sát trên Hình 1 nhận thấy ở số sóng 1000 – 1275 (cm⁻¹) có sự xuất hiện của các Phenyl; hạt nhân Phenyl xuất hiện ở số sóng 1500 (cm⁻¹); nhóm -CH₃ và -CH₂ xuất hiện ở số sóng giữa 2850÷3000 (cm⁻¹); và đáng chú ý nhất là trong khoảng số sóng 3000–3500

(cm⁻¹) xuất hiện đặc trưng của các nhóm Hidroxit (-OH)

Các thống kê XPS trên KMPR đã được xử lý bởi H₂O₂ được thể hiện trên Hình 2 cho thấy tỉ lệ nguyên tử O/C của KMPR tăng từ 0,31% lên 0,34%, điều này lý giải cho việc hình thành các nhóm Oxygen trên bề mặt KMPR. Điều này là rất quan trọng cho việc khám phá tính chất hóa học của các nhóm Oxygen trên tấm KMPR thông qua khảo sát XPS mức độ quang phổ của hạt nhân Cacbon.

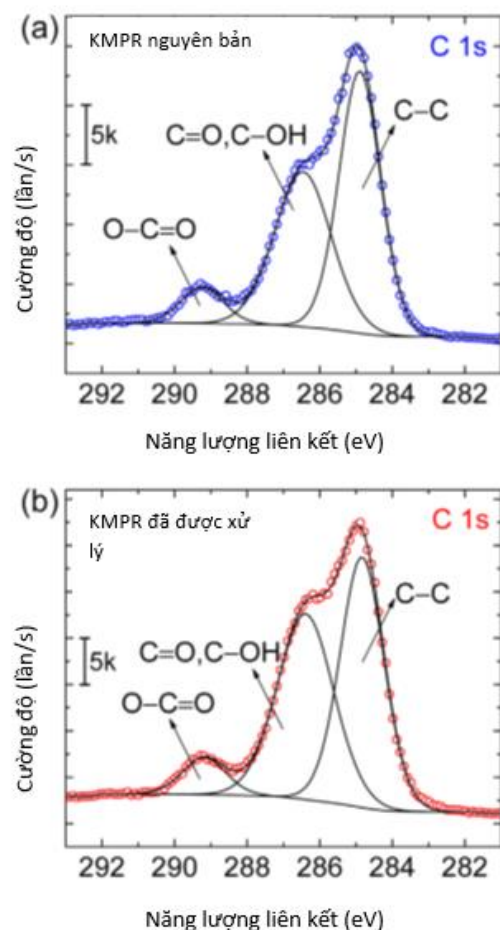


Hình 2. Hình ảnh phân tích XPS của bề mặt KMPR nguyên bản (a); và bề mặt KMPR đã được xử lý (b)

Phổ huỳnh quang tia X (XPS) trên Hình 3 đã cung cấp thêm cho chúng ta 3 đặc trưng của tấm: vị trí khi năng lượng liên kết 284,8 eV hiện thị liên kết C=C; vị trí 286,4 eV hiện thị liên kết C=O và C-OH và tại vị trí có năng lượng liên kết 289,2 eV hiện thị liên kết O-C=O.

Với bề mặt KMPR nguyên bản tỉ lệ nguyên tử C-C;C=O/C-OH và O=C-O lần lượt là

51,4%; 41,4% và 7,2%. Sau khi tẩy KMPR được làm sạch bằng SC_2 tỉ lệ này được thay đổi lần lượt là 47,7%; 43,3% và 7,0%. Rõ ràng là trong khi tỉ lệ của nhóm Cacboxyl hầu như không có sự thay đổi ($\approx 7\%$) thì việc làm sạch dẫn đến sự thay đổi tương đối đáng kể của các nhóm C-C và C-OH (Hình 3).

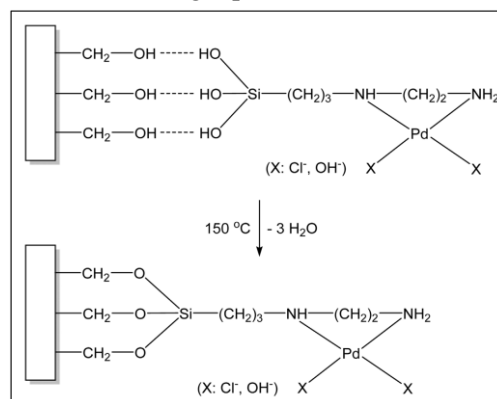


Hình 3. Độ phân giải quang phổ Cacbon của bề mặt KMPR nguyên bản (a) và bề mặt KMPR đã được xử lý (b)

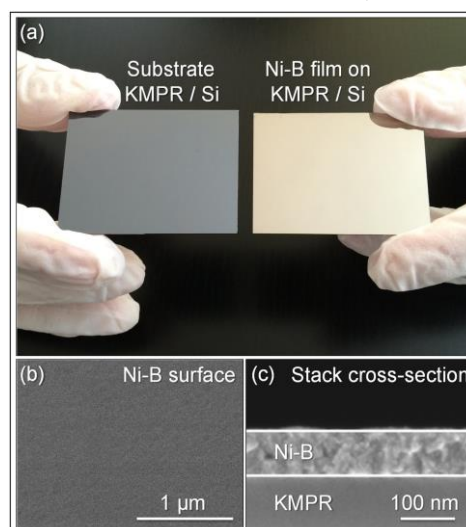
Bước tiếp theo các nhóm Amin của 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), sẽ tiến tới liên kết với các Cation kim loại quý Pd^{2+} tạo ra liên kết phức hợp cực kỳ bền chặt Pd – Amin – Silicon như mô tả trên Hình 4.

Giai đoạn cuối cùng của quá trình là sự liên kết giữa các phân tử Ni lên nhóm phức hợp Silicon – Amin – Pd. Bản chất của quá trình này là quá trình mạ Ni lên bề mặt tấm nhựa thông qua xúc tác Pd như là một quá trình Ô-

xi hóa khử, nó giống như là mạ Ni lên vật cần mạ là Pd. Trong giai đoạn này các Cation Pd^{2+} giảm hóa trị trở thành các kim loại Pd trong dung dịch mạ, chúng trở thành các hạt nhân xúc tác cho các Cation Ni^{2+} . Các phân tử Ni bám đều lên bề mặt chất nền KMPR tạo thành tấm KMPR mạ Ni-B như trên hình 5. Quá trình mạ Ni lên tấm KMPR đã được xử lý bề mặt bằng các hợp chất hữu cơ và Pd được diễn ra trong 7 phút và nhiệt độ $65^{\circ}C$.



Hình 4. Liên kết cộng hóa trị của phức hợp Silicon – Amin – Pd trên tấm nhựa KMPR

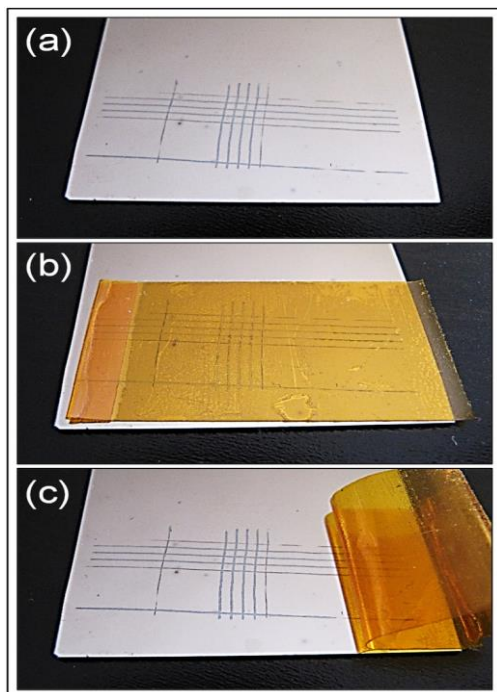


Hình 5. (a) Ảnh chụp tấm KMPR nguyên bản (bên trái) và tấm KMPR được mạ Ni sau khi đã được xử lý bề mặt bằng phức hợp Pd Poliamin Si (bên phải); (b) Hình ảnh SEM của bề mặt tấm mỏng Ni-B; (c) Hình ảnh SEM mặt cắt ngang lớp mạ Ni-B và nền KMPR

Kiểm tra độ bám dính của lớp mạ Ni trên bề mặt tấm KMPR

Độ bám dính của lớp mạ Ni lên tấm KMPR có thể nói là yếu tố quan trọng nhất để có thể

kết luận phương pháp mạ mới của chúng tôi có thể được chấp nhận hay không. Độ bám dính của lớp mạ được kiểm tra bằng tấm băng dính mang tiêu chuẩn thử nghiệm (ASTMD3359-09). Thử nghiệm về độ bám dính lớp mạ được thực hiện bởi băng dính mang tiêu chuẩn thử nghiệm (ASTMD3359-09) của Hoa Kỳ được thực hiện ở cả Trung tâm nghiên cứu MiQro - C2MI/ Teledyne Dalsa – Canada và Trường Đại học KTCN – Đại học Thái Nguyên. Theo tiêu chuẩn này, độ bám dính của lớp mạ coi như đảm bảo khi nó đạt được mức 5B, khi có 0% diện tích lớp mạ bị giật lên bởi tấm băng dính. Hình 6 thể hiện quá trình thử nghiệm độ bám dính của lớp mạ với băng dính kiểm tra theo tiêu chuẩn ASTMD3359-09. Một tấm lưới 4 dòng x 4 dòng được cắt lên trên tấm KMPR đã được mạ Ni, mỗi dòng cắt cách nhau 1mm như trên hình 6a. Dán tấm băng dính kiểm tra này lên tấm KMPR đã cào xước như trên hình 6b, hình 6c thể hiện sau khi bóc tấm băng dính ra không có bất cứ ô vuông nào bị bóc ra khỏi tấm. Rõ ràng theo thử nghiệm trên hình 6 lớp mạ Ni đã thỏa mãn độ bám dính theo yêu cầu lên trên tấm KMPR.



Hình 6. Kiểm tra độ bám dính của Ni trên tấm KMPR; (a) lưới cắt 4x4; (b) dán băng dính kiểm tra trên lưới cắt; (c) gỡ tấm băng dính và đánh giá độ bám dính

Tuy nhiên với các nền nhựa có độ đồng nhất không cao, lớp mạ bám dính kém hơn nhiều, đây là thách thức không nhỏ đối với đề tài. Trên Hình 7 là Logo Trường Đại học Kỹ thuật công nghiệp bằng chất liệu nhựa được mạ Ni. Có thể nhận thấy với các vật liệu nhựa khác nhau việc mạ Ni bị hạn chế khá nhiều, do quy trình mạ trên mới chỉ thử nghiệm trên vật liệu nhựa KMPR tiêu chuẩn.



Hình 7. Logo TNUT bằng nhựa được mạ Ni

KẾT LUẬN

Trong báo cáo này chúng tôi đã nghiên cứu, thiết kế và chứng minh được tính đúng đắn của một phương pháp mạ tiên tiến thân thiện với môi trường và có những hiệu quả nhất định về kinh tế và chất lượng. Phương pháp mới thay thế việc sử dụng dung dịch Cromic bằng dung dịch chứa các phức chất hữu cơ Pd-Amin-Silane qua đó giảm được độc tố. Quá trình mạ Ni lên chất nền KMPR diễn ra trong 7 phút ở nhiệt độ 65°C. Sau mạ tấm KMPR được kiểm tra theo tiêu chuẩn ASTMD3359-09, đã hoàn toàn chứng minh được chất lượng rất tốt về độ bám dính của lớp mạ.

LỜI CẢM ƠN

Tác giả xin gửi lời cảm ơn chân thành đến những giúp đỡ quý báu của trường Đại học KTCN – Đại học Thái Nguyên về cơ sở hạ tầng và tài chính cho bài báo này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. B. Zhang, "Chapter 2 - Electroless Plating Baths of Metals, Binary Alloys, and Multicomponent Alloys," in *Amorphous and Nano Alloys Electroless Depositions*, B. Zhang, Ed., ed Oxford: Elsevier, 2016, pp. 51-106.
2. K. De Bruyn, M. Van Stappen, H. De Deurwaerder, L. Rouxhet, and J. P. Celis, "Study

of pretreatment methods for vacuum metallization of plastics," *Surface and Coatings Technology*, vol. 163-164, pp. 710-715, 2003.

3. A. Yli-Pentti, "4.11 - Electroplating and Electroless Plating," in *Comprehensive Materials Processing*, S. H. F. B. J. V. T. Yilbas, Ed., ed Oxford: Elsevier, 2014, pp. 277-306.

4. M. Proust, F. Judong, J. M. Gilet, L. Liauzu, and R. Madar, "CVD and PVD copper integration for dual damascene metallization in a 0.18 μm process," *Microelectronic Engineering*, vol. 55, pp. 269-275, 2001.

5. J. A. T. Norman, M. Perez, S. E. Schulz, and T. Waechtler, "New precursors for CVD copper metallization," *Microelectronic Engineering*, vol. 85, pp. 2159-2163, 2008.

6. S. Faraji and F. N. Ani, "The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating—A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 42, pp. 823-834, 2015.

7. L.-p. Wu, J.-j. Zhao, Y.-p. Xie, and Z.-d. Yang, "Progress of electroplating and electroless plating on magnesium alloy," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 20, Supplement 2, pp. s630-s637, 2010.

8. E. union, "European parliament and the council," Official Journal of the European Union, vol. 2005/90/EC (EC) No 907/2006 pp. (OJ L 168, 21.6.2006, p. 5). 2006.

SUMMARY

RESEARCH, DEVELOPMENT AN ENVIRONMENT-FRIENDLY COATING METHOD ON INSULATING SUBSTRATES

Ly Viet Anh*

University of Technology – TNU

In this paper, we demonstrate here that electroless deposition can be considered as an alternate efficient approach to metallize the surface of insulating substrates. Our electroless nickel plating requires only immersing the substrates into aqueous solutions in open air at low temperatures. Thin films of nickel alloy have been deposited electrolessly on KMPR surface, through a cost-effective and environmental chromium-free process, mediated through direct grafting of Palladium - Amine – Silicon complexes in aqueous medium, without Acid Chromic. Covalent grafting and characterization of the deposited have been carried out by means of SEM, EDX, XPS techniques. The nickel film's adhesion was tested in accordance with ASTM standard of US.

Keywords: Metallization of polymers; Electroless deposition; Covalent grafting; MEMS fabrication ; Acid Chromic

Ngày nhận bài: 01/11/2017; Ngày phản biện: 24/11/2017; Ngày duyệt đăng: 05/01/2018

* Tel: 0978 626955; Email: Vietanh.ly4@gmail.com