

Получена: 06 юни 2013
Редактирана: 17 юни 2013
Приета: 25 юни 2013
Излязла online: 1 юли 2013

Химично отлагане на мед и никел върху анодиран алуминий

СТАТИИ

Боряна Р. Цанева

Факултет по електронна техника и технологии, Технически университет – София, Бул. "Климент Охридски" №8, София 1000, България
Автор за кореспонденция. E-mail: borianatz@tu-sofia.bg

В работата са описани и използвани основните технологични схеми за безтоково химично отлагане на мед и никел върху диелектрична основа от анодно получен алуминиев оксид. Покритията, получени по тези схеми, обаче са с дендритна структура, а целостта на диелектричния оксиден слой е нарушена. Като основни причини за неприложимостта на широко използваните в практиката технологии за химично метализиране са посочени високата концентрация на хлоридни йони, съчетана с ниско рН, които водят до силно изразена питингова и галванична корозия на алуминиевата подложка още в първите етапи на подготовка на повърхността за метализиране. Предложен е алтернативен подход за избягване на установените проблеми, чрез използване на сулфатни разтвори с кисело и неутрално рН. Получените от тези разтвори покрития са равномерни и блестящи.

Ключови думи: Аноден алуминиев оксид; питингова корозия; сулфатен активиращ разтвор; химично отлагане.

1. Увод

Анодно полученият алуминиев оксид, използван в практиката повече от век, продължава да привлича научен интерес. Провеждат се задълбочени изследвания за практическото му приложение като защитно-декоративно покритие [1,2], мембрани със специфични оптични, механични или селективни пропускателни свойства [3-5] и за създаване на различни композитни материали на негова основа при запълване на порите с различни метали и неметали [4,6,7]. Изключително модерно направление е използването на наноструктурирания оксид в нанотехнологиите като матрица за получаване на 1D сво-

бодни или асамблирани наночастици [7-11], както и за получаване на силно развита каталитична повърхност на основата на Al_2O_3 [12,13].

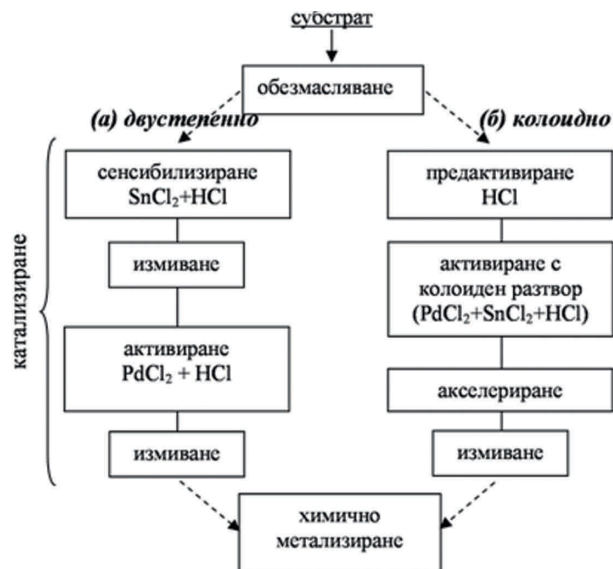
Един от възможните методи за получаване на композитни материали на основата на аноден алуминиев оксид (ААО) е отлагането на метален слой във вътрешността на порите или върху цялата повърхност на оксидния слой [7-10,14]. Тези процеси се използват широко за израстване на метали нанотелчета и при получаване на проводящо изображение върху диелектрична основа за електрониката. За разлика от първия случай, във втория електрическият контакт между отлагания метален слой и алуминиевата подложка е нежелан.

Алуминиевият оксид и керамики на негова основа

се използват в електрониката като основа за изработване на хибридни интегрални схеми и печатни платки. Нанасянето на проводящото изображение върху керамиката обикновено се осъществява чрез вакуумни методи - физично и химично отлагане от газова фаза (PVD и CVD). Най-евтиният и ефективен метод за метализиране повърхността на керамика обаче остава безтоковото химично отлагане. Този метод на метализиране на диелектрични повърхности има редица предимства пред останалите методи като прост технологичен процес, няма необходимост от сложна апаратура, позволява равномерно отлагане на метал върху силно профилирани повърхности. В случая на ААО с диаметър на порите над 100 μm , химично отлаганият метал запълва изцяло вътрешността на пората, което не може да се постигне с другите методи [14].

Безтоковото химично метализиране по своята същност е окислително-редукционна реакция с обмен на електрони между метални йони на отлагания метал и редуктор. За това разтворите за химично отлагане на метал съдържат освен окислената форма на метала и редуктор, задължително и стабилизатор, който да стопира реакцията. Така, на практика, стабилните във времето разтвори за химично метализиране позволяват бързо протичане на окислително-редукционната реакция на отлагане на метал само върху каталитично активна повърхност – метална основа или диелектрична повърхност, равномерно покрита с каталитични центрове, най-често от благороден метал. Най-широко практическо приложение като катализатор за химично метализиране е намерил паладият, който се нанася или чрез последователно сенсibiliзиране и активиране, или чрез отлагане от колоиден разтвор по технологичните схеми, показани на Фиг. 1. И при двете технологии се използват разтвори на основата на солна киселина, SnCl_2 и PdCl_2 . В литературата се срещат разработки, използващи разтвори на други паладиеви съединения, но те не са намерили широко практическо приложение [15,16].

В повечето научни разработки за метализиране на алуминиев оксид е използвана високо температурната модификация $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, която съществено се различава по химична устойчивост от анодно получения алуминиев оксид. Поради тази причина описаните технологии за химичното метализиране не са директно приложими за ААО. Освен това, в работите посветени на химично метализиране не се поставя въпросът за химичната устойчивост на субстрата, подложен на ме-



Фигура 1. Класически технологични схеми за химично метализиране на керамика.

тализиране. Явлението корозия също бива рядко споменавано, и то само във връзка с корозионната устойчивост на вече полученото метално покритие. Когато трябва да се отложи метал върху диелектричен слой като ААО, който има нехомогенна структура и ограничена устойчивост в кисели и алкални разтвори, определящият фактор при избор на работни разтвори трябва да бъде именно химичната устойчивост на оксида в тях.

Основната цел на тази работа е нанасяне по химичен път на метален слой върху анодиран алуминий, като се оценят основните причини за неприложимост на класическата технология за химично метализиране и на тази основа да се предложат алтернативни подходи за тяхното избягване.

2. Експериментална част

Образци от алуминиево фолио с дебелина 0,1 mm и чистота 99% (сплав I100) са байцвани в 1M NaOH, обезмаслени в ацетон и изсушени на въздух. Така почистената повърхност е подложена на електрохимично полиране в смесен разтвор на HClO_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в съотношение 1:4 и анодиране в разтвор на 0.3 M оксалова киселина при 15 °C. Анодирането е извършено при комбиниран потенциодинамичен-потенциостатичен режим с компютърно регулируемо

лабораторно захранване Voltcraft DPS-4005PFC в термостатирана клетка с обем 200 mL и противоелектрод от Pt-мрежа. Комбинираният режим се състои в първоначално линейно увеличаване на напрежението със скорост 0.5 V/s до достигане на напрежение 40 V и задържането му за време между 1 и 3 часа. За хомогенизиране на структурата на оксидния слой, както и за отстраняване на основните количества вода в него, анодираните образци са сушени при 200 °C за 1 час.

Така подготвените повърхности са катализирани с индустриално използван колоиден разтвор, разработен в ТУ-София [17] или последователно потопени в разтвори съдържащи SnSO_4 и PdSO_4 с междинно измиване.

Използвани са три разтвора за химично метализиране – меден разтвор с редуктор формалдехид и рН 12.5, който се използва в индустрията при производство на печатни платки [18], вторият меден разтвор е с редуктор фосфориста киселина (рН 6.4) [19] и трети разтвор за химичен никел с редуктор натриев хипофосфит (рН 4.6) [20].

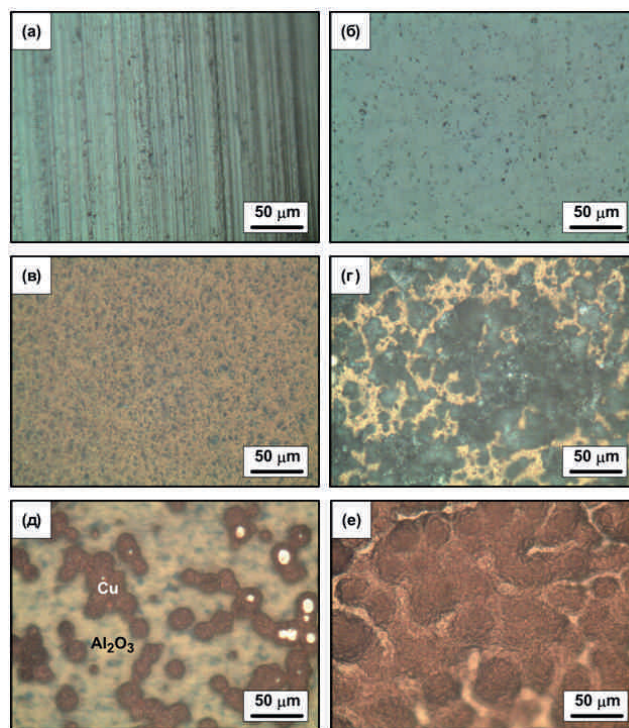
Обработваните повърхности са наблюдавани под микроскоп след престой във всеки разтвор, а след получаване на металното покритие е правен лом за определяне на дебелината на оксидния слой и проникването на метал в порите. За целта е използван оптичен металографски микроскоп Optika XDS-3MET с увеличение до 500x, оборудван с камера за заснемане на наблюдаваното изображение.

3. Опитни резултати

3.1. Получаване на алуминиев оксид за химично метализиране

На Фиг. 2а и 2б се вижда изходната повърхност на пробните образци съответно преди и след електрохимично полиране. Полученият след анодиране в 0.3 M оксалова киселина при 40 V слой от Al_2O_3 има равномерен матов сив цвят. Дебелината му нараства линейно с времето на оксидация със скорост около 0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$ и за три часа достига до около 18-20 μm . Порите на формираната при тези условия клетъчна структура са със среден диаметър 50 nm при всички дебелини на оксидния слой.

Според литературни данни така формираният слой е аморфен, изграден от $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$ и Al_2O_3 , с



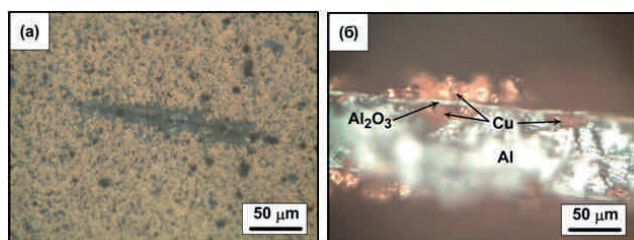
Фигура 2. Микроскопски снимки на различни етапи от обработката на алуминиев образец; (а) изходна повърхност; (б) полирана повърхност; (в) оксидирана повърхност 1h до 10 микрона; (г) след катализиране; (д) начално отлагане на мед; (е) медно покритие.

известно количество адсорбирана вода и аниони от електролита [21,22]. При увеличаване на дебелината на оксидния слой над 15 микрона, цветът му придобива златисти отенъци (Фиг. 2в), които се дължат на включването на оксалатни групи във външния му слой.

3.2. Колоидно активиране за химично отлагане на метал

Нанасянето на катализатор върху анодиран алуминий е извършено по технологичната схема с колоидно активиране (Фиг. 1б). Приложената в случая класическа схема се използва масово при метализиране на керамика и при производството на печатни платки. Тя включва преактивиране в HCl за 1 минута, активиране в колоиден разтвор на базата на SnCl_2 , PdCl_2 и HCl до 5 минути, измиване с вода и акселериране в кисел разтвор (солна или оксалова киселина) за 5 минути. При престоя на алуминиевата пластинка в преактивацията и активацията разтвор от повърхността и се наблюдава интензивно отделяне на

мехурчета водород. При визуални наблюдения с невъоръжено око, повърхността на образците след престоя им в активатора е по-тъмна и зърнеста. При микроскопските наблюдения се виждат отделни потъмни зрънца паладий, които с увеличаване на времето на престой в активирания разтвор от 1 до 5 минути се разрастват и образуват отделни по-големи къстери и сраствания покриващи част от повърхността (Фиг. 2г). При наблюдаване на напречен лом на така обработена повърхност се вижда, че паладиевите зародиши израстват от алуминия в местата с локално прекъсване на ААО. Съществуването на отделни малки участъци от повърхността без отложен паладий показва липса на достъпност до вътрешността на порите, най-ве-



Фигура 3. Дефекти при отлагане: (а) преимуществено отлагане на паладий от колоиден активиращ разтвор върху пукнатини в оксидния слой; (б) лом на образец с медно покритие с дендритна структура и контактно запълнени с мед питинги.

роятно поради задържане на газ в тях. Паладий се отлага с предимство и във всички дефектни области на оксида като пукнатини и драскотини (Фиг. 3).

В киселия разтвор за акселериране отново се наблюдава отделяне на мехурчета водород, което показва наличие на все още активни участъци в алуминиевата подложка. Следователно, паладиевите зародиши не блокират напълно пробивите в оксидния слой на алуминиевия оксид и евентуално задържалите се в порите активни хлоридни йони продължават локалното си корозионно действие.

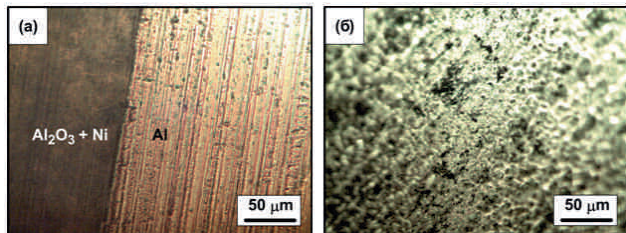
Анодираните и катализирани образци се потапят в разтвора за химично помедяване или никелиране. Отложените слоеве метал повтарят зърнестата структура, получена след активирането (Фиг. 2д). Първоначално, през първите 2-5 минути, с метал (Cu, Ni) се покриват само паладиевите зрънца. От напречния лом на Фиг. 2д може да се види, че мед се отлага и контактно в някои каверни под оксидния слой, получени в предходните операции. При престой в електролита за химична мед над 15 минути, отделните медни островчета нарастват и се обединяват до ця-

лостно медно покритие, което обаче запазва първоначалната зърнеста структура (Фиг. 2е). Подобни резултати са наблюдавани и при химично никелиране, но поради близкия цвят на металите Al, Pd и Ni, дефектите са по-трудни за представяне със снимки от оптична микроскопия.

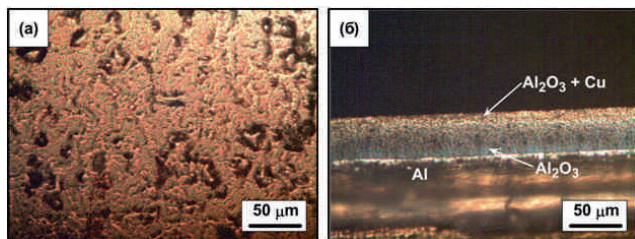
3.3. Нанасяне на катализатор чрез сенсibiliзиране за химично отлагане на метал

Основната причина за наблюдаваните дефекти в алуминиевия оксид и нанасяното върху него метално покритие описани в т. 3.2 е ниското рН и високото съдържание на хлорид в разтворите за колоидно катализиране на диелектрична повърхност. Въпреки голямата агресивност на използваните разтвори по отношение на ААО, дебелината на оксидния слой се запазва. Това показва, че корозионната атака в тези разтвори има силно изразен локален характер. Поради това е предложена технологична схема за катализиране на повърхността с разтвори със слабо кисело рН и пълно отсъствие на хлорид. Анодирани алуминиеви образци се потапят последователно в сенсibiliзиращ разтвор на SnSO_4 и в разтвор за катализиране на основата на PdSO_4 . Върху така обработената повърхност не се наблюдават промени нито визуално, нито при увеличение 500x. Слабо потъмняване на повърхността се наблюдава само при по-дебелите оксидни слоеве. Тези резултати показват равномерно проникване и задържане на активните вещества във вътрешността на порите, както и субмикроскопичните размери на каталитичните зародиши.

При потапяне за 1-2 минути на така подготвените образци в неутрален разтвор за химично помедяване или никелиране се наблюдава почерняване на повърхността (Фиг. 4а). Наблюдаваният ефект се дължи на равномерно отлагане на метал във вътрешността на порите, което прави алуминиевия оксид непрозрачен и черен поради големия брой нарастващи в порите метални зародиши, но не излизачи на повърхността. След третата минута обработваната повърхност рязко става блестяща. Тази промяна показва завършване на запълването на повърхностните отвори на порите и начало на формиране на равномерен плътен слой върху алуминиевия оксид (Фиг. 4б и 5а). Пробивното напрежение на оксиден слой с дебелина 20 μm между получен по този начин метален слой никел и алуминиевата подложка е над 600 V.



Фигура 4. Химичен никел върху катализиран чрез сенсibiliзиране и активиране от сулфатни разтвори аноден алуминиев оксид отложен за (а) 2 минути; (б) 10 минути.



Фигура 5. Химична мед върху катализиран чрез сенсibiliзиране и активиране от сулфатни разтвори аноден алуминиев оксид; (а) 10 минути на отлагане; (б) напречен лом на образца.

4. Обсъждане на резултатите

Химичното отлагане на метал върху анодиран алуминий може да се извърши единствено след предварително катализиране на оксидния слой, което не се различава по същество от широко използваните в практиката техники за други диелектрични повърхности като полимери, керамики и тъкани. Въпреки това операциите свързани с нанасяне на катализатор трябва да се проведат в електролити, в които полученият чрез електролиза алуминиев оксид има достатъчно висока химична устойчивост. Изборът на разтвор за безтоково метализиране трябва да бъде направен с повишено внимание, тъй като алуминиевият оксид получен чрез анодиране е с аморфна структура, с повишено съдържание на свързана и абсорбирана вода. Поради тези причини ААО е със значително по-ниска химична устойчивост в алкални или силнокисели среди в сравнение с високотемпературните модификации на оксида като α - Al_2O_3 , използван като керамика. Термичното, преобразуване на аморфния аноден оксид в кристална структура на α - Al_2O_3 се извършва при температури, превишаващи със стотици градуси температурата на топене на алуминия (660°C), поради което е неприложимо за оксид върху

алуминиева подложка. Според автори, изследвали мембрани от анодно получен алуминиев оксид, нагряването на оксида до 200°C отделя само адсорбираната вода, а до 800°C се отделя и голямо количество от свързаната вода, без да се променя аморфната структура на оксида [21,22]. Това показва, че при допълнителна обработка на ААО задължително трябва да се отчита химичната му устойчивост във всеки конкретен разтвор, за да не се допусне локалното му нарушаване, тъй като алуминият, върху който израства оксида, е чувствителен към локални форми на корозия в хлоридни среди.

Първият етап в класическите технологии за метализиране на керамика, свързан с почистване на повърхността, се извършва в алкални разтвори и е неприложим в случая на ААО поради високата скорост на разтварянето му при рН над 10. Така също не се налага извършване и на операцията “награпавяване”, която е задължителна за пластмаси, тъй като текстурата, необходима за добрата адхезия на металното покритие към оксида, се получава още при анодирането. Следователно, като първи етап от предварителната обработка на ААО остава единствено обезмасляване на повърхността в органични разтворители.

Към втория етап на химичното метализиране, свързан с катализиране на повърхността, се предявяват същите изисквания. Кисели разтвори на основата на калаен и паладиев хлорид са категорично неприложими, поради развитие на питингова корозия върху алуминия. Хлоридните йони са известни с агресивното си локално действие към пасивни метални системи [23]. При контакт с оксидния слой, тези йони изместват кислородните атоми в областите с повишена концентрация на дефекти, а образуваните с металните йони хлориди са разтворими съединения и преминават в разтвора. Резултатът на това действие е поява на точкови дефекти в оксидния слой, в които незащитения метал контактува директно с електролита. Агресивното действие на хлоридите в използваните за катализиране на повърхността разтвори е изключително силно поради високата им концентрация, съчетана с ниско рН. Проникналите през оксида до металния слой хлоридни йони поддържат отделни точки от алуминиевата основа в активно състояние.

За теоретично прогнозиране на възможните реакции, извършващи се в разглежданата електрохимична система алуминий/алуминиев оксид/електролит могат да се използват стойностите на

стандартните потенциали на основните окислително-редукционни двойки, влизащи в контакт при класическите технологии за катализиране на алуминиев оксид върху алуминий.

$$E^{\circ}(\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}) = -2.33 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.66 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.14 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{2H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V в кисела среда}$$

$$E^{\circ}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}) = 0.99 \text{ V}$$

Като се вземат под внимание тези стандартни потенциали става очевидно, че локалните точкови пробиви в оксидния слой осигуряват достъп на относително силни окислители като Pd^{2+} , H^+ и Sn^{2+} до един активен метал, какъвто е алуминият. Протичащите реакции могат да се разделят най-общо в следните две групи според пораженията, които нанасят.

(а) отделяне на газ



Мехурчетата газ действат изключително неблагоприятно. От една страна отделянето на газ запълва порите с по-малък диаметър и ги екранира за по-нататъшна обработка. От друга страна, натрупването на водород допълнително повишава вътрешните напрежения в оксида генерирани още при анодирането. Като резултат е възможна поява на пукнатини и увеличаване площта на незащитен метален алуминий. Всички тези процеси водят до увеличаване на електрохимичната нееднородност на повърхността.

(б) контактно отлагане на Sn и Pd по следните основни реакции:



Последните две реакции са възможни при двуетапната технология на катализиране (Фиг. 1а) от хлоридни електролити на диелектрична повърхност, където има свободни паладиеви йони. В този случай вредните странични реакции се извършват теоретично с предимство, като делът на основната реакция



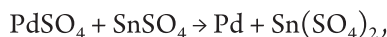
вероятно е пренебрежимо малък поради най-малката стойност на електродвижещото напрежение на реакцията в сравнение с предходните четири. Процесът на контактно отлагане на метал (калай или паладий) и разтваряне на алуминиевата подложка се ускорява значително и поради получаване на множество корозионни галванични елементи в точките на пробив в оксидния слой. Резултатът е скоростно нарастване на отделни къстери, впоследствие обединяващи се в дендритни структури (Фиг. 2г). Контактното отлагане на калай и паладий влошава както адхезията на покритието, така и еднородността му.

Последният стадий на колоидното катализиране – обработка в разтвори с ниско или високо рН при процеса акселериране, допълнително нарушава и ограпява и без това силно пострадалия слой от алуминиев оксид.

Химичното отлагане на метал (Cu или Ni) върху така обработената повърхност не може да изравни дендритната структура (Фиг. 2д и 2е). Резултатът е покритие с висока грапавост, а в някои случаи и с влошена адхезия.

Решаването на изложените проблеми е използване само на електролити с неутрално или слабо кисело рН, без хлорид или други стимулиращи питингообразуването вещества. В етапа за катализиране на повърхността, много подходяща се оказва например схемата сенсibiliзиране с SnSO_4 , активиране с PdSO_4 и химично никелиране в кисел електролит (рН - 4.6). Полученото по тази схема покритие е изключително равномерно, блестящо с много добра адхезия към оксидния слой при запазване на слоестата структура метал/ диелектрик/метал (Фиг. 4).

След потапяне в сенсibiliзиращия разтвор, в порите на оксида навлизат и се адсорбират калаени йони. При следващата операция активиране, върху повърхността протича окислително-редукционната реакция на формиране на катализатора:



в резултат на която върху повърхността се образуват фини паладиеви зародиши, върху които започва отделяне на метал от разтворите за химично метализиране.

Химичната устойчивост на ААО поставя специфични изисквания и към разтвора за безтоково метализиране и основно към неговото рН, което трябва да е в границите 2-9. Това веднага отхвърля най-популярните разтвори за химично помедяване с редуктор формалдехид, чието работно рН се поддържа над 12.5.

5. Заключение

В работата е изследвано влиянието на химичния състав на разтвори за катализиране и химично отлагане на мед и никел върху качеството на крайното метално покритие. Установено е, че директното приложение на класическата схема за катализиране от колоиден паладиево-калаен разтвор и последващата операция акселериране са неподходящи поради засягане на алуминиевата подложка от питингова и галванична корозия. За запазване целостта на оксида и избягване на контакт между алуминия и отлаганото метално покритие, анодираната повърхност трябва да се обработва в неутрални или слабокисели разтвори, несъдържащи агресивни за алуминиевия оксид йони като хлоридните. Предложената в работата като подходяща за катализиране на аноден алуминиев оксид технологичната схема е последователна обработка в разтвор на калаен и паладиев сулфат. Получените върху така подготвена повърхност никелови и медни слоеве са равномерни и блестящи.

Цитирана литература

- [1] M. Aroyo, B. Tzaneva, N. Tzonev, *J. Appl. Surf. Finish.* 2 (2007) 198-203.
- [2] R. George, S. Venkatachalam, K. N. Ninan, *British Corrosion Journal* 37 (2002) 37-42.
- [3] S. Stojadinovic, R. Vasilic, I. Belca, M. Tadic, B. Kasalica, Lj. Zekovic, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2845-2850.
- [4] B.-Ch. Lau, C.-Y. Liu, H.-Y. Lin, C.-H. Huang, C.-W. Huang, H.-C. Chui, Y. Tzeng, Proc 10th IEEE International Conference on Nanotechnology, August 17-20, KINTEX, Korea, 281-284.
- [5] K. Kasi, J. K. Kasi, M.W. Ashraf, S. Tayyaba, N. Afzulpurkar, 2nd International Conference on Mechanical and Electronics Engineering (ICMEE 2010), V2 (2010) 11-13.
- [6] Il Seo, Chang-Woo Kwon, Hyun Ho Lee, Yong-Sang Kim, Ki-Bum Kim, and Tae-Sik Yoon, "Assembly of Colloidal Nanoparticles into Anodic Aluminum Oxide Templates by Dip-Coating Process", *IEEE Transactions on nanotechnology* 8 (2009) 707-712.
- [7] Chi-Wei Hsu, Zhong-De Chou, and Gou-Jen Wang, *J. Microelectromechanical systems* 19 (2010) 849-853.
- [8] S. Thongmee, H.L. Pang, J. Ding, J.B. Yi, J.Y. Lin, Proc 2th IEEE International Nanoelectronics Conference (INEC 2008) (2008) 1116-1120.
- [9] Jiewu Cui, Yucheng Wu, Yan Wang, Hongmei Zheng, Guangqing Xu, Xinyi Zhang, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5305-5311.
- [10] Grzegorz D. Sulka, Agnieszka Brzozka, Leszek Zaraska, Marian Jaskula, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4368-4376.
- [11] Soo-Hwan Jeong, Hee-Young Hwang, Kun-Hong Lee, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2052-2054.
- [12] Fabiola N. Aguero, Bibiana P. Barbero, Oihane Sanz, Francisco J. Echave Lozano, Mario Montes, Luis E. Cadus, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 1663-1668.
- [13] Oihane Sanz, F. Javier Echave, Jose Antonio Odriozola, Mario Montes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 2117-2125.
- [14] Nazila Dadvand, Georges J. Kipouros, *J. Nanomater.* 2007 (2007) 1-6.
- [15] P.B. Shrivastva, C. Hartevelde, C.A. Boose, V.H. Kolster, *Appl. Surf. Sci.* 51 (1991) 165-169.
- [16] Mettaya Kitiwan and Duangduen Atong, *J. Mater. Sci. Technol.* 26 (2010) 1148-1152.
- [17] Хр. Петров, Ел Добрева, А. Лирков, А. Пиндева, *BG 61112* (1997).
- [18] Е. Добрева, М. Петрова-Николова, Хр. Петров, *BG 65604* (2009).
- [19] F. Matsui, Y. Yamamoto, *US 5298058* (1994).
- [20] Е. Добрева, Хр. Петров, *BG 31021* (1994).
- [21] I. Vrublevsky, K. Chernyakova, A. Bund, A. Ispas, U. Schmidt, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5394-5398.
- [22] M.E. Mata-Zamora and J.M. Saniger, *Revista Mexicana de Fisica* 51 (2005) 502-509.
- [23] E. Van Gheem, J. Vereecken, C. Le Pen, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 1193-1200.

Electroless deposition of copper and nickel on anodized aluminum

Boriana R. Tzaneva

Faculty of Electronic Engineering and Technologies, Technical University – Sofia, 8 Kliment Ohridsky Blvd., 1000 Sofia, Bulgaria

Corresponding author. E-mail: borianatz@tu-sofia.bg

Article history:

Received: 06 June 2012

Revised: 17 June 2012

Accepted: 25 June 2012

Available online: 1 July 2012

The main technological schemes for electroless deposition of copper and nickel on a dielectric layer of anodic alumina have been described. However, the obtained in these schemes coatings have a dendritic structure and the dielectric oxide layer is impaired. Furthermore, it was found that severe pitting and galvanic corrosion concerns the aluminum substrate still in the conventional solutions for activation. The high concentration of chloride ions and low pH of these solutions was accused as the main reason for the negative results. They lead to the inapplicability of the most commonly used in practice technologies for electroless deposition of metals on anodic aluminium oxide. The alternative approach was proposed to avoid these problems through the use of sulphate pretreatment solutions and neutral electrolytes for electroless plating. Thus obtained coatings are uniform and light.

Keywords: alumina; anodic aluminium oxide; electroless deposition; pitting corrosion; sulphate activation solution.