

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
NÍVEL DOUTORADO**

ALEXSANDRO BOBSIN

**SÍNTESE DE NANOPARTICULAS METÁLICAS E USO DE GRAFENO PARA
TINTAS CONDUTIVAS APLICADAS A BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

São Leopoldo

2023

ALEXSANDRO BOBSIN

**SÍNTESE DE NANOPARTICULAS METÁLICAS E USO DE GRAFENO PARA
TINTAS CONDUTIVAS APLICADAS A BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

Tese apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Doutor em
Engenharia, pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Mecânica da
Universidade do Vale do Rio dos Sinos -
UNISINOS

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Iara Janaína Fernandes

São Leopoldo

2023

B663s Bobsin, Alessandro.

Síntese de nanopartículas metálicas e uso de grafeno para tintas condutivas aplicadas a blindagem eletromagnética / Alessandro Bobsin. – 2023.

146 f. : il. ; 30 cm.

Tese (doutorado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2023.

“Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes
Coorientadora: Profa. Dra. Iara Janaína Fernandes.”

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecária: Silvana Dornelles Studzinski – CRB 10/2524)

ALEXSANDRO BOBSIN

**SÍNTESE DE NANOPARTICULAS METÁLICAS E USO DE GRAFENO PARA
TINTAS CONDUTIVAS APLICADAS A BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

Tese apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Doutor em
Engenharia, pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Mecânica da
Universidade do Vale do Rio dos Sinos -
UNISINOS

Aprovado em (dia) (mês) (ano)

BANCA EXAMINADORA

Componente da Banca Examinadora – Instituição a que pertence

Componente da Banca Examinadora – Instituição a que pertence

Componente da Banca Examinadora – Instituição a que pertence

Para **Teses**, a banca examinadora é composta por **cinco membros**; nesse caso,
devem-se incluir mais duas linhas na folha de aprovação

AGRADECIMENTOS À CAPES

Parte deste presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) com financiamento do meu estágio doutoral na Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia, através do Programa Doutorado Sanduíche no Exterior 2022 (PDSE 2022) – Processo 88881.690444/2022-01.

Agradeço a Deus por completar este Doutorado e ao meu amor Karoline Dalla Rosa por toda a força. Gratidão aos meus pais Marco Aurélio, Vera Lucia e meus irmãos Marcelo e Michelle.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus professores doutores Carlos Moraes e Iara Fernandes pela orientação nesta pesquisa. Agradeço também os amigos do itt Chip e a Universidade do Vale do Rio dos Sinos por todo apoio nestes quatro anos. Meu obrigado pela oportunidade de estágio no exterior Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia com os doutores Paulo, Leander, Andrew e Prof. Dr. Jon Otto. Por fim, meu muito obrigado a HT Micron e ao povo brasileiro por financiar esta minha formação através do Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq).



RESUMO

O desenvolvimento de tintas condutivas vem aumentando nos últimos anos, em especial na indústria microeletrônica. Na composição das tintas, geralmente utilizam-se micro e nanopartículas de cobre ou prata, porém o elevado custo da prata e a oxidação do cobre, são desafios para utilização industrial. Uma outra opção é o uso de partículas com núcleo de cobre recoberto com prata (Cu-Ag), também chamada *core-shell*, uma vez que, supera ambas as limitações dos metais puros citados. O grafeno é outro nanomaterial condutivo que vem ganhando ênfase nos estudos científicos para formular novas tintas. A pintura com tinta de prata de chips *System in a Package* (SiP), é uma tecnologia que produz um filme condutivo que cobre estes dispositivos contra interferência eletromagnética (IEM). Esta é um método alternativo a utilização de capas metálicas empregadas nestes microchips para blindagem eletromagnética. Porém, o uso de tintas condutivas de Cu-Ag ou grafeno, podem reduzir a quantidade de prata, se tornando uma oportunidade de inovação. Além disso, reduz o custo produtivo e gera ganhos ambientais em relação ao uso de capas metálicas. Assim, esta pesquisa propõe uso de tintas com estes nanomateriais como alternativa para formação de filmes condutivos para blindagem eletromagnética e pintura de chips SiP. O objetivo foi sintetizar e dispersar partículas de Cu-Ag para formulação de tintas metálicas e uma suspensão de grafeno a base de água para blindagem eletromagnética. A morfologia, tamanho, composição química e fases cristalinas das partículas utilizaram técnicas de microscopia de força atômica (MFA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) difração de luz e difração de raios-x (DRX). Foram produzidos filmes por deposição e pintura aerossol (*spray*) para medição da resistividade, teste de adesão a substratos e blindagem eletromagnética, inclusive com avaliação da cobertura sobre chips SiP. As partículas de Cu-Ag apresentaram formato variados com cobertura completa e parcial da prata sobre o cobre. O grafeno usado foi do tipo de poucas camadas e multicamadas. A tinta de Cu-Ag apresentou uma resistividade elétrica na ordem de $10^{-04} \Omega \cdot \text{cm}$ a 200°C , enquanto a suspensão de grafeno $10^{-02} \Omega \cdot \text{cm}$ a 300°C . No teste em diferentes substratos, o PET apresentou melhor adesão de acordo com norma d3359. A eficiência de blindagem foi de -44 dB para tinta de CU-Ag e -9 dB para suspensão de grafeno de acordo com a norma ASTM d4935.

Palavras-chave: Blindagem Eletromagnética, tintas condutivas, core-shell, Grafeno.

ABSTRACT

The development of conductive inks has increased recently, especially in the microelectronics industry. Micro and nanoparticles of copper or silver are generally used in the composition of inks, but the high cost of silver and the oxidation of copper are challenges for industrial use. Another option is the use of particles with a copper core covered by silver (Cu-Ag), also called core-shell, as it overcomes both limitations of the pure metals mentioned. Graphene is another conductive nanomaterial emphasized in scientific studies to formulate new inks. A silver ink painting of the system in a package (SiP) chip is a technology that produces a conductive film covering these devices against electromagnetic interference (EMI). This is an alternative method to metal cans that have been used in the shielding of these microchips. Nevertheless, painting with Cu-Ag or graphene inks can reduce the amount of silver, becoming an opportunity for innovation. Furthermore, it reduces production costs and generates environmental gains through metal cans. Therefore, this research proposes using conductive inks with these nanomaterials as an alternative to forming films for electromagnetic shielding and painting SiP chips to cover it. The objective was to synthesize and disperse Cu-Ag particles for the formulation of metallic paints and a water-based graphene suspension for electromagnetic shielding. The morphology, size, chemical composition, and crystalline phases of the particles used techniques of atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), light diffraction, and X-ray diffraction (DRX). Films were produced by casting and spray painting to measure resistivity, test substrate adhesion, and electromagnetic shielding, including evaluating coverage on SiP chips. The Cu-Ag particles had different shapes with complete and partial coverage of silver on copper. The few-layer and multilayer graphene were used. The Cu-Ag ink showed an electrical resistivity of $10^{-04} \Omega \cdot \text{cm}$ at $200 \text{ }^\circ\text{C}$, while the graphene suspension $10^{-02} \Omega \cdot \text{cm}$ at 300°C . PET presented better adhesion in the test on different substrates according to standard d3359. The shielding efficiency was -44 dB for CU-Ag ink and -9 dB for graphene suspension, according to ASTM d4935.

Keywords: Electromagnetic Shielding, conductive paints, core-shell, Graphene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema para classificação de nanopartículas metálicas	26
Figura 2 – Mecanismos de crescimento (I) coalescência (II) <i>Ostwald ripening</i>	27
Figura 3 – Formas de partículas Cu (a) cúbica, (b) tetraédrica, (c) hexagonal.....	28
Figura 4 – Esquema da síntese de nanopartículas de core-shell.....	29
Figura 5 – Esquema de produção de nanopartículas de <i>core-shell</i>	29
Figura 6 – Distribuição granulométrica de acordo com a relação Cu:Ag.....	30
Figura 7 – Morfologia de partículas de Cu:Ag a) 1:1, b) 2:1, c) 3:1 d) 4:1	31
Figura 8 – Nanopartículas de Cu-Ag a) MEV b) TEM (1) Ag (2) misto (3) Cu	31
Figura 9 – a) Análise DRX variando-se a temperatura Cu:Ag de 4:1	32
Figura 10 – Ilustração esquemática a) Cu NP com óxido espesso, b) Cu NP com óxido fino, c) resistividade e temperatura de diferentes concentrações de PVP.	33
Figura 11 – a) Cadeias de PVP aderidas ao Cu em pH neutro b) PVP aderido ao Cu em pH básico c) Seta indicando filme de PVP sobre nanopartícula de cobre.....	33
Figura 12 – Formas alotrópicas do grafeno em nano tubo (1D), uma camada (2D) e multicamadas (3D).	34
Figura 13 – Análise de morfologia do grafeno a) MEV, b) MO, c) AFM	35
Figura 14 – Espectroscopia Ramam de grafeno	36
Figura 15 – XPS de folhas de grafeno de poucas camadas	36
Figura 16 – Ângulo de contato em função da concentração de grafeno.	37
Figura 17 – Filmes formados por tinta com solventes: a) Água e b) Etanol	39
Figura 18 – a) Deposição da tinta de grafeno, b) Filme com molhabilidade ruim (grafeno concentrado) e c) Filme com efeito de anéis de café.....	40
Figura 19 – Figura esquemática a) caminho condutivo, b) sinterização de partículas, c) resistividade e fração mássica de diferentes combinações de preenchimento.	41
Figura 20 – Resistência de folha por número de camadas.	43
Figura 21 – a) Resistividade por tempo de sinterização, b) MEV detalhe dos pescoços de fusão entre as partículas	44
Figura 22 – Proporção em peso Cu nanopartículas 40 e 100 nm e sua adesão.....	45
Figura 23 – Absorção e reflexão de campo elétrico em filme espesso e fino.....	49
Figura 24 – a) EB em função % Ag, b) EB em função da potência do pulso (J/cm^2)	51
Figura 25 – a) Situações de absorção de micro-ondas. a) alta impedância e baixa atenuação, b) boa absorção e impedância, c) baixa impedância e alta atenuação. .	52

Figura 26 – a) Chapa metálica, b) Galvanização c) Tinta condutiva.	53
Figura 27 – Etapas e análises da pesquisa de acordo com os objetivos específicos	55
Figura 28 – Esquema da síntese de micropartículas de Cu-Ag.	58
Figura 29 – Esquema da elaboração da suspensão de grafeno	59
Figura 30 – a) Método de aplicação, b) Classificação da adesão	65
Figura 31 – a) Dispositivo, b) Amostra referência, c) Amostra teste	66
Figura 32 – Imagens das partículas Cu-Ag via MFA a) lenticular (0,5x0,5 μm), b) angular (0,5x0,5 μm), c) espalhadas (3x3 μm), d) octaédricas (3x3 μm).	71
Figura 33 – Imagens de nanopartículas Cu-Ag via MFA (0,3x0,3 μm): a) da altura, b) ângulo de fase.....	71
Figura 34 – Imagens de micropartícula Cu-Ag via MFA (0,45x0,45 μm): a) da altura, b) amplitude, c) ângulo de fase, d) tridimensional, e) perfil de altura da figura (a). ...	72
Figura 35 – Imagens das partículas de Cu-Ag via MFA: a) síntese com PVP K10, b) síntese com PVP K360	73
Figura 36 – Imagens de micropartículas Cu-Ag via MFA produzidas com PVP K10: a) medição da altura em 1, 2 e 3 (3x3 μm), b) perfil de altura das partículas 1,2 e 3, c) ampliação da área amarela (0,5x0,5 μm), d) fases presentes (0,5x0,5 μm).	74
Figura 37 – Imagens de partículas de Cu-Ag via FE-MEV a) setas indicando micropartículas de cobre (65.000 x), b) micropartículas de Cu e Cu-Ag (200.000 x), c) micropartícula de Cu-Ag (50.000 x), d) aglomerado de Cu-Ag (20.000 x)	75
Figura 38 – Imagens de aglomerado via FE-MEV: a-c) elétrons secundários; d-f) elétrons retroespalhados (aumentos de 65.000 x, 120.000 x, 200.000 x).....	76
Figura 39 – Distribuição de tamanho em 3 medidas por DLS a) síntese PVP K360, b) síntese PVP K10.....	77
Figura 40 – Mapeamento químico de elementos (Si, O, Cu e Ag) via EDS.	78
Figura 41 – Imagem via FE-MEV partículas sub micrométricas com camada espessa (pontos 1) e refinada (ponto 2), b-c) EDS em linha de partículas.....	79
Figura 42 – Difractogramas da tinta: a) Cu-Ag ao ar, b) Cu-Ag a atmosfera redutora	80
Figura 43 – Imagem via MFA a) suspensão (10x10 μm), b) suspensão (2x2 μm), c) amostra em pó (1x1 μm) d) amostra em pó com espessos (1x1 μm)	82
Figura 44 – Imagem de grafeno da suspensão via MFA: a) medidas de altura 1,2,3 b) amplitude, c) ângulo de fase, d) tridimensional, e) perfil de altura da figura (a)	83
Figura 45 – Imagem do floco do pó de grafeno via MFA: a) medição da altura, b) amplitude, c) ângulo de fase, d) tridimensional, e) perfil de altura da figura (a)	84

Figura 46 – Imagens do grafeno via FE-MEV: a) folhas com CMC (50.000 x), b) floco após recozimento (10.000 x), c) partícula espessa (3500 x), d) floco do pó (65.000 x)	85
Figura 47 – a) Distribuição de área, b) Distribuição de tamanho lateral.....	86
Figura 48 – Espectroscopia por Micro Raman da suspensão vs pó de grafeno.....	88
Figura 49 – FTIR da suspensão de grafeno.....	89
Figura 50 – a) Espectros XPS da suspensão de grafeno a 600 K por 1 hora, b) Setas indicando redução na inclinação entre as curvas vermelha e azul.....	90
Figura 51 – a) Análise térmica por ATG pó da tinta vs pó de partículas após atmosfera redutora, b) Análise térmica diferencial pó da tinta (1ª derivada).....	91
Figura 52 – a) Análise térmica por ATG da suspensão seca vs pó de grafeno Análise térmica diferencial da suspensão seca (1ª derivada).....	92
Figura 53 – Curva tensão de cisalhamento vs taxa de deformação da tinta de Cu-Ag.	93
Figura 54 – Curva tensão de cisalhamento vs taxa de deformação para suspensão de grafeno	94
Figura 55 - Medição de resistividade as temperaturas de 100, 150, 175 e 200 °C: a) 0,5 hora, b) 1 hora.....	96
Figura 56 - Medição de resistividade em disco para teste de blindagem EMI: a) raio, b) meio raio, c) centro da amostra.....	97
Figura 57 – Imagem do filme Cu-Ag sobre epóxi via MEV. a) presença de aglomerados, b) presença de microtrincas	98
Figura 58 – Mapeamento químico via EDS: a) micrografia, b) distribuição do carbono, d) distribuição da prata, d) distribuição do cobre e) espectro de energia. ...	99
Figura 59 – Espectro de DRX do filme Cu-Ag na sinterização sob atmosfera redutora.....	100
Figura 60 – Medição da resistividade: a) suspensão 4.0 com teor grafeno 3,2%. 2,4 e 1,6%, b) suspensão 4.7 com teor grafeno 2,2%. 1,6 e 1,1%	101
Figura 61 – Medição da resistividade pela proporção de Grafeno:CMC em 1:1, 1:0,5 e 1:0,1	102
Figura 62 – Medição de resistividade vs Temperatura suspensão 4.7 – 1,1%	102
Figura 63 – Imagens via MEV dos filmes de grafeno sobre o epóxi. a) suspensão 4.0, b) porosidade na seta, c) suspensão 4.7, d) flocos depositados aleatoriamente.	104

Figura 64 – Mapeamento químico via EDS: a) micrografia, b) distribuição do oxigênio, c) distribuição do carbono.	104
Figura 65 – Mapeamento químico via EDS sobre epóxi: a) micrografia, b) distribuição do oxigênio, c) distribuição do carbono, d) espectro de energia.	105
Figura 66 – Eficiência de blindagem em função da frequência de 30 MHz a 4,0 GHz.	106
Figura 67 – Eficiência de blindagem em função da frequência de 30 MHz a 4,0 GHz.	108
Figura 68 – Imagem de topo via MEV: a) centro (4.7), b) lateral (4.7), c) centro (4.0), d) lateral (4.0).	109
Figura 69 – Imagens via MEV de topo chip: a-b) superior, c-d) centro, e-f) inferior.	110
Figura 70 – Imagem via MEV em corte transversal do chip: a) centro da peça com epóxi acima e filme Cu-Ag indicado na seta, b) medida de espessura.	111
Figura 71 – a) Imagem via MEV em corte transversal do chip: a) lateral direita (aumento 192 x), b) medida de espessura da lateral esquerda (aumento 500x). ...	112
Figura 72 – a) cobertura de filme condutivo sobre chip.....	117
Figura 73 – a) PCI com capa sobre chip, b) capa metálica comercial S03-10100300R.	118
Figura 74 – Chip com cobertura da tinta Cu-Ag	119

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 – Amostras produzidas por deposição para teste de resistividade a) tinta de Cu-Ag, b) suspensão de grafeno 4.0 e 4.7	65
Fotografia 2 – a) Disco pintado de Cu-Ag, b) Disco pintado com suspensão 4.0 e 4.7	67
Fotografia 3 – a) Amostra teste (<i>load</i>), b) Dispositivo com amostra teste e ARV	67
Fotografia 4 – Chip para aplicação de filme condutivo para blindagem	68
Fotografia 5 – a) Pintura de chips sobre adesivo, b) Estufa para sinterização ou cura	68
Fotografia 6 – Chips pintados: a) suspensão 4.7, b) suspensão 4.0	109
Fotografia 7 – Chip pintado por Cu-Ag	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Palavras-chave e número de artigos publicados (período de 2015 a 2022)	23
Tabela 2 – Condutividade de metais a temperatura ambiente	25
Tabela 3 – Etapas para elaboração de tintas condutivas industriais	38
Tabela 4 – Características da tinta Cu-Ag e a interferência na resistividade	45
Tabela 5 - Características da tinta de grafeno e a interferência na resistividade	46
Tabela 6 – Efeito pelicular de diferentes metais em diferentes frequências	48
Tabela 7 – Materiais usados na pesquisa.	56
Tabela 8 – Metodologias modificadas para síntese de Cu-Ag	57
Tabela 9 – Suspensões de grafeno.....	60
Tabela 10 – Caracterizações dos materiais da tinta Cu-Ag e suspensão de grafeno.	60
Tabela 11 – Preparação de amostras para caracterizações dos filmes condutivos .	63
Tabela 12 – Resumo de resultados da caracterização de partículas Cu-Ag	77
Tabela 13 – Identificação dos ângulos de Bragg no pó da tinta de Cu-Ag.	81
Tabela 14 – Resumo de resultados da caracterização das folhas/flocos de grafeno	87
Tabela 15 – Resultados de adesão da tinta em vidro, PET, papel fotográfico, epóxi de moldagem e poliimida.....	95
Tabela 16 – Resumo das variáveis de teste e influência na resistividade.....	103
Tabela 17 – Comparativo de diferentes métodos de <i>conformal shielding</i>	112
Tabela 18 – Consumo de energia elétrica por equipamento para tinta de Cu-Ag..	114
Tabela 19 – Consumo de energia elétrica por equipamento para suspensão de grafeno.	114
Tabela 20 – Custo dos reagentes usados na síntese, dispersão e formulação.....	115
Tabela 21 – Custo para elaboração da tinta de Cu-Ag.....	116
Tabela 22 – Custo para elaboração da suspensão de grafeno	116

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 TEMA	20
1.2 DELIMITAÇÃO DO TEMA	20
1.3 PROBLEMA	20
1.4 OBJETIVOS	21
1.4.1 Objetivo Geral	21
1.4.2 Objetivos Específicos	21
1.5 JUSTIFICATIVA	22
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1 PRODUÇÃO DE NANO MATERIAIS CONDUTIVOS	25
2.1.1 Síntese e caracterização de micro e nanopartículas de Cu e Cu-Ag	27
2.1.2 Fatores que influenciam na síntese e dispersão de micro e nanopartículas metálicas	32
2.1.3 Grafeno	34
2.1.4 Fatores que influenciam na dispersão do grafeno	37
2.2 ELABORAÇÃO DA TINTA E FORMAÇÃO DOS FILMES CONDUTIVOS	37
2.2.1 Tintas e filmes de micro e nanopartículas metálicas	38
2.2.2 Tintas e filmes de grafeno	39
2.2.3 Sinterização e fatores que influenciam a resistividade de filmes metálicos	40
2.2.4 Tratamento térmico e fatores que influenciam a resistividade de filmes de grafeno	42
2.2.5. Influência do tempo e temperatura na resistividade	43
2.2.6 Adesão de filmes condutivos	44
2.3 BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA	47
2.3.1 Eficiência de blindagem	47
2.3.2 Eficiência de Blindagem em filmes condutivos	51
2.3.3 Blindagem eletromagnética em chips	52
3 MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1. ETAPA 1 – SÍNTESE E DISPERSÃO DOS MATERIAIS CONDUTIVOS	56
3.1.1 Síntese e formulação da tinta de cobre e prata	57

3.1.2 Suspensão de grafeno.....	58
3.2 ETAPA 2 – CARACTERIZAÇÕES DOS NANOMATERIAIS DA TINTA.....	60
3.3 ETAPA 3 – APLICAÇÕES DAS TINTAS E CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES	63
3.3.1 Viscosidade	64
3.3.2 Teste de adesão.....	64
3.3.3 Caracterização elétrica	65
3.3.4 Caracterização microestrutural, química e de fases cristalinas	66
3.3.5 Teste de eficiência de blindagem	66
3.3.6 Caracterização da cobertura condutiva sobre o chip.....	67
3.4 ETAPA 4 – AVALIAÇÃO DE CUSTO PRODUTIVO.....	68
3.4.1 Avaliação do consumo de energia elétrica	69
3.4.2 Estimativa de custo.....	69
4 DISCUSSÃO E RESULTADOS OBTIDOS	70
4.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS	70
4.1.1 Morfologia e distribuição de tamanho das partículas da tinta de Cu-Ag.....	70
4.1.2 Análise química elementar das partículas da tinta de Cu-Ag	78
4.1.3 Análise cristalina das partículas da tinta de Cu-Ag.....	80
4.1.4 Análise da morfologia e distribuição de tamanho da suspensão de grafeno ...	82
4.1.5 Caracterização química e estrutural do grafeno	87
4.1.6 Análise térmica dos materiais condutivos.....	90
4.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES CONDUTIVOS	93
4.2.1 Viscosidade da tinta Cu-Ag e suspensão de grafeno	93
4.2.2 Teste de adesão dos filmes condutivos.....	94
4.2.3 Resistividade dos filmes de Cu-Ag	96
4.2.4 Caracterização microestrutural dos filmes de Cu-Ag.....	98
4.2.5 Resistividade dos filmes de grafeno	100
4.2.6 Caracterização microestrutural dos filmes de grafeno.....	103
4.2.7 Testes de blindagem eletromagnética dos filmes de Cu-Ag.....	105
4.2.8 Testes de blindagem eletromagnética dos filmes de grafeno.....	107
4.2.9 Pintura para cobertura do chip SiP.....	108
4.3 AVALIAÇÃO DE CUSTO PRODUTIVO.....	113
4.3.1 Avaliação de consumo de energia elétrica.	113
4.3.2 Avaliação de custos das tintas de Cu-Ag e suspensão de grafeno.	114

4.3.2 Redução de material e ganho ambiental	118
5. CONCLUSÕES	120
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	123
7. REFERÊNCIAS.....	124
APÊNDICE 1	132
APÊNDICE 2.....	140
APÊNDICE 3.....	143
ANEXOS	145

LISTA DE SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
ARV	Analisador de Rede Vetorial
ATG	Análise Termogravimétrica
CMC	Carboximetilcelulose
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
Cu-Ag	Nanopartículas de Cobre coberto por Prata
DAI	Doutorado Acadêmico para Inovação
DRX	Difração de Raios-X
EB	Eficiência de Blindagem
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
EMC	<i>Epoxy Molding Compound</i>
FLG	<i>Few-layer Graphene</i> (grafeno poucas camadas)
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
OG	Óxido de grafeno (<i>Graphene oxide</i>)
OGr	Óxido de grafeno reduzido (<i>Reduced oxide Graphene</i>)
IEM	Interferência Eletromagnética
IPA	Álcool isopropílico
IoT	Internet of Things
itt Chip	Instituto de Tecnológico de Semicondutores
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
MLG	<i>Multilayer graphene</i> (grafeno multicamadas)
NPG	<i>Nanopalets Graphene</i> (nano paletes de grafeno)
NTNU	Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia
NucMat	Núcleo de Caracterização de Materiais
pH	Potencial Hidrogeniônico
PPGEM	Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Unisinos
PVP	Polivinil pirrolidona
SiP	System in Package
UNISINOS	Universidade do Vale do Rio dos Sinos
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons por raios-X

1. INTRODUÇÃO

O uso de tintas contendo nanopartículas metálicas ou grafeno vem crescendo na indústria eletrônica, devido a suas propriedades de alta condutividade, baixa temperatura de processo, boa resiliência a tração e baixo custo de produção (MO *et al.*, 2019). A pintura pode ser realizada por métodos como aerossol (*spray*) ou jato de tinta; por menor investimento em equipamentos, evita o uso de sala limpa e a perda de materiais no processo tradicional de produção eletrônica (SEIFERT *et al.*, 2015). A aplicação das tintas tem avançado nas áreas têxtil, saúde, moda, esportes e segurança, produzindo produtos inovadores e criando novos mercados consumidores (SAIDINA *et al.*, 2019). Nestas inovações eletrônicas, destaca-se os chips internet das coisas. Esses dispositivos precisam ter baixo consumo energético, ótima dissipação de calor e atenuação de frequências para telecomunicação cada vez maiores, passando pelo UHF, Wi-Fi, e principalmente, pela chegada do 5G na telefonia móvel (J. Li *et al.*, 2020). Assim, dependendo da aplicação, podem necessitar de uma proteção denominada blindagem contra interferência eletromagnética (IEM). O método mais comum para blindagem usado na indústria é recobrimento do epóxi, que recobre os componentes eletrônicos do chip, por uma capa metálica (LIAO *et al.*, 2012). Porém, isto tem custo elevado pela quantidade de material metálico empregada, pois tem massa e o volume consideráveis nos dispositivos eletrônicos, além de gerar um passivo ambiental. A fim de reduzir estes aspectos, novas tecnologias são implementadas no processo encapsulamento. Nesta parte, ocorre o recobrimento dos componentes eletrônicos do chip por um epóxi especial. A blindagem deve ser aplicada sobre esta cobertura com o uso de materiais compósitos (MXENES), pulverização catódica (J. Li *et al.*, 2020), galvanoplastia (MUKAI *et al.*, 2016). No entanto, cada uma delas apresenta limitações de aplicação. Por isso, a pintura aerossol dos chips com tintas de prata é uma tecnologia nova, pois forma um filme condutivo com baixo consumo do material e menor investimento de equipamento (ERICKSON *et al.*, 2020). Comercialmente as tintas de prata são mais utilizadas, mas elas possuem um custo elevado. Por isso, o uso de tintas com nanopartículas de cobre coberto por prata (Cu-Ag), chamadas também de *core-shell*, podem ser desenvolvidas como opção. A partícula tem um núcleo de cobre, substituindo em parte, a quantidade a prata, o que reduz o custo do material. Além do mais, cobertura da prata, na superfície, protege o núcleo de cobre da oxidação, mantendo a alta condutividade (C.

LEE *et al.*, 2015). Outra opção é o uso do grafeno para eficiência de blindagem, principalmente porque ajuda a absorver ondas eletromagnéticas em frequências acima de 8 GHz (WANG *et al.*, 2018).

O conceito de blindagem usa o princípio da gaiola de *Faraday*, o qual os campos elétricos e magnéticos produzidos por ondas de diferentes frequências são reduzidos ou anulados na superfície. A eficiência de blindagem (EB) é a soma da atenuação da IEM por absorção (A), reflexão (R) e multi-reflexão (M), de acordo com Ott (1988). No caso da eficiência de blindagem por reflexão, é muito importante a alta condutividade do material, pois a corrente tende a se acumular na superfície com aumento da frequência, criando o chamado efeito pelicular que é a espessura necessária para atenuar 37% da intensidade inicial da onda eletromagnética (SIM *et al.*, 2019). Quanto maior a condutividade, menor a resistividade e a espessura de película. Sendo assim, para um ótimo desempenho de EB, é essencial que o filme composto por nanomateriais tenha ótimas propriedades elétricas, como apresenta as nanopartículas Cu-Ag e o grafeno.

Portanto, há uma oportunidade para inovação com a síntese de partículas bimetalicas de Cu-Ag, para a produção de tintas com menor teor de prata. Por sua vez, o grafeno apresenta a vantagem de menor custo que as partículas metálicas, pois é necessário um baixo teor deste nas tintas. Ambos podem ser empregados nas coberturas de chips com espessuras micrométricas (<10 μm). O objetivo deste trabalho foi realizar a síntese micro e nanopartículas de Cu-Ag, para formulação de uma tinta. Também foi produzir uma suspensão de pó de grafeno em de água, ambos para formarem um filme, para blindagem eletromagnética. Estes nanomateriais foram caracterizados em sua microestrutura, análise química e cristalográfica. Foi realizada a deposição da tinta, seguido de tratamento térmico, para que as partículas de Cu-Ag fundissem (sinterização), formando um filme metálico. No caso da suspensão de grafeno, o uso do tratamento térmico ajuda na evaporação de voláteis e a degradar agentes suspensivos na formação do filme, sendo denominado cura. Estes filmes foram testados suas propriedades de adesão e resistividade. Também foram pintadas amostras com uso de um aerógrafo (*spray*) para o teste de blindagem de acordo com a norma ASTM d3945, usando os mesmos tratamentos térmicos de sinterização e cura. As amostras que obtiveram menor resistividade e blindagem foram usadas para pintura de chips SiP, visando obter uma cobertura em todo o dispositivo, avaliando sua espessura no topo e laterais. Além disso, esta pesquisa usou insumos com menor

impacto ambiental, buscando reduzir o custo, quantidade de material para blindagem e consumo de energia elétrica. Esta pesquisa faz parte do Programa DAI – Doutorado Acadêmico em Inovação, através da Chamada Pública Nº 23/2018 do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq com projeto de Desenvolvimento de Soluções Tecnológicas para Indústria de Semicondutores em parceria com a empresa HT Micron e o Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Unisinos (PPGEM).

1.1 TEMA

Este trabalho versou sobre o estudo de tintas condutivas com nanopartículas metálicas e suspensões de grafeno aplicadas para blindagem contra interferência eletromagnética.

1.2 DELIMITAÇÃO DO TEMA

O tema de pesquisa foi delimitado ao desenvolvimento de uma tinta de nanopartículas metálicas e suspensões de grafeno, ambas à base de água, aplicadas por *spray* para produção de filmes para blindagem contra interferência eletromagnética de componentes eletrônicos. O dispositivo que foi aplicado é do tipo SiP, que tem limites de emissão de ondas eletromagnéticas e necessita de proteção contra estas interferências. Além disso, maiores frequências de comunicação, como algumas usadas no 5G, exigem que esses dispositivos tenham proteção para evitar problemas de operação (LIAO *et al.*, 2012). Portanto, este estudo propõe desenvolver um produto denominado tinta condutiva com pintura por *spray*, para formar uma cobertura protetora contra IEM. O produto será desenvolvido em escala laboratorial, mas visa processo industrial, em que se pretende alcançar atenuação mínima de -20 dB, limitado a frequências até 4,0 GHz, usando a norma ASTM d4935 como referência.

1.3 PROBLEMA

Na revisão da literatura, uma parte dos estudos científicos, tem se dedicado a produção de nanopartículas de prata para elaboração de pastas ou tintas condutivas

para aplicações eletrônicas, inclusive blindagem eletromagnética. No entanto, o elevado custo da prata, a oxidação do cobre ou a menor condutividade de materiais como alumínio e zinco, limitam as alternativas, para produção de tintas condutivas metálicas. O grafeno vem ganhando destaque como material condutivo para o mesmo objetivo. Porém, a maioria das referências usam o material em filmes espessos (>1 mm) e altas frequências, acima de 8 GHz (Su *et al.* 2019), o que dificulta sua aplicação em blindagem de chips eletrônicos, dada a limitação de espaço. Além disso, métodos tradicionais de blindagem de chips como capas metálicas geram um passivo ambiental, e a deposição catódica requer alto investimento em equipamentos e galvanoplastia tem problemas de homogeneidade e adesão do filme.

1.4 OBJETIVOS

Objetivo geral e específicos foram propostos com base no tema e problema a ser desenvolvido nesta pesquisa.

1.4.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma tinta condutiva a base de água com uso de partículas de Cu-Ag ou grafeno para blindagem contra interferências eletromagnéticas.

1.4.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos consideram-se:

- a) Sintetizar e dispersar nanopartículas de cobre coberto com prata em água e outros solventes;
- b) Dispersar pó de grafeno com agentes estabilizantes em água;
- c) Caracterizar os nanomateriais de (a) e (b) em sua morfologia, a distribuição de tamanho, a análise química elementar e fases cristalográficas,
- d) Analisar a adesão, resistividade, microestrutura, blindagem eletromagnética e cobertura sobre o SiP dos filmes produzidos de (a) e (b);
- e) Verificar o consumo de energia elétrica (a) e (b);
- f) Estimar os custos de produção de (a) e (b) em nível laboratorial.

1.5 JUSTIFICATIVA

A indústria de semicondutores vem desenvolvendo a aplicação de tintas comerciais de nanopartículas de prata para blindagem de chips. Esta solução tecnológica forma uma cobertura metálica, após sinterizar a temperatura controlada, com baixa resistividade (inferior a $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$), ótima adesão, excelente atenuação das ondas eletromagnéticas (acima de 50 dB a 1,0 GHz) e espessura micrométrica (inferior a 3 μm) (ERICKSON *et al.*, 2020). No entanto, devido à escassez da prata como mineral, essas tintas tem um preço elevado pelo custo do material além de problemas de eletromigração (J. LIU *et al.*, 2019). Uma alternativa é o uso de nanopartículas comerciais em forma de pó, porém sua dispersão é complexa para concentrações usadas em tintas condutivas (>20%), além da deposição do nanomaterial. Outro aspecto a ser considerado é que alguns solventes orgânicos e agentes redutores usados na síntese, como a hidrazina, geram impacto ambiental negativo, pois o descarte destes reagentes, requer tratamento especial. Estes resíduos produzem um impacto ambiental, custo econômico, além da toxicidade para a saúde humana (SCHRAND *et al.*, 2010). Assim, a substituição ou redução no teor prata, gera ganhos econômicos e ambientais. A utilização de nanopartículas de cobre tem menor custo e mantém a alta condutividade, porém esse material é facilmente oxidado, o que aumenta a resistência elétrica e reduz a eficiência da blindagem. Com o intuito de superar ambas as desvantagens, os artigos científicos apresentam o uso de partículas de cobre recobertas pela prata, pois um baixo teor desta, evita sua oxidação do núcleo (SHANG *et al.*, 2018). Além do mais, promove a diminuição do custo, quando comparado uma tinta apenas de partículas de prata. Outra opção é o uso do grafeno, devido suas excelentes propriedades elétricas. Tintas à base de grafeno usam pouco teor de sólidos, reduzindo seu custo, além do uso de partículas metálicas vem despertando o interesse por seu caráter inovador (ZHANG *et al.*, 2016). Portanto, essas tintas com nanomateriais bimetálicos, além do grafeno, se tornaram uma alternativa para tintas condutivas, pois ao verificar na literatura, há diversos trabalhos dedicados o uso destas para eletrônica flexível, eletrodos e sensores. Porém, ao se verificar o uso destas para blindagem de chips, a quantidade de artigos reduz consideravelmente, no processo de encapsulamento. Isso pode ser evidenciado com número de publicações mostrados na Tabela 1, no período de 2017 a 2022, em procura na base Portal de Periódicos da Capes e Base Scopus:

Tabela 1 – Palavras-chave e número de artigos publicados (período de 2015 a 2022)

Palavras-chave	N° Capes	N° Scopus
<i>Conductive ink AND EMI shielding</i>	100	342
<i>Graphene ink AND EMI shielding</i>	83	306
<i>Silver ink AND EMI shielding</i>	65	232
<i>Silver ink AND Conformal shielding</i>	38	137

Fonte: do Autor (2023)

As vantagens do uso de tintas de Cu-Ag são a produção de filmes de baixa resistividade, espessura micrométrica e blindagem contra IEM. No caso do uso de grafeno, os mecanismos de absorção e multi-reflexão são representativos, contribuindo na eficiência da blindagem com filmes em espessuras superiores a 1 mm e altas frequências (acima de 8 GHz).

Por isso, esta pesquisa se interessou em sintetizar partículas de Cu-Ag como alternativa ao uso da prata, reduzir o teor deste elemento químico e também diminuir a quantidade de metal empegado em relação a capas metálicas. A contribuição da dispersão do grafeno em água é a formação de filmes mais finos que encontrados na literatura, além da redução de custos e impacto ambiental. A primeira solução foi denominada tinta de Cu-Ag, por possuir uma formulação com solventes e surfactantes, enquanto a segunda foi chamada suspensão de grafeno, pois para se obter a máxima condutividade, não se utilizaram estes agentes para adesão (*binder*) ou resina. O método de pintura escolhido foi o *spray*, dada a produtividade de aplicação por pintar áreas maiores e formar a cobertura condutiva após tratamento térmico. A eficiência de blindagem foi avaliada em baixa frequência (inferior a 5 GHz) porque é o protocolo de comunicação usados por chips SiP e os limites de mensuração do dispositivo coaxial descrito na norma ASTM d3945.

Uma pesquisa com uso de tintas de prata para blindagem de um chip com tecnologia SiP, envolvendo a empresa HT Micron e o Instituto de Tecnológico de Semicondutores (itt Chip) estava em estágio avançado de desenvolvimento. Foi através do programa DAI-CNPq, junto ao PPGEM, Núcleo de Materiais (NucMat) da Unisinos, que foi montado um grupo de trabalho com HT Micron como financiadora. O objetivo foi desenvolver uma aplicação por *spray* que fosse opção as tintas comerciais de prata. Assim, esta pesquisa apresentou uma opção de produto, abrindo um diferencial tecnológico, para redução do custo de material, agregando conhecimento científico e possibilitando o uso em aplicações de eletrônica flexível.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O uso de blindagem contra interferência eletromagnética para semicondutores é um desafio tecnológico que evolui de acordo com os novos dispositivos lançados pela indústria eletrônica. O desenvolvimento passa também pelo estudo de novos materiais ou adaptação de existentes para esta aplicação. Neste caso, a revisão da literatura envolveu a síntese química em meio aquoso, para obtenção das nanopartículas de Cu-Ag e dispersão destas, para formulação da tinta. Também foi estudada, a dispersão do grafeno, em água, com uso de agentes estabilizantes, para formação de uma suspensão. A aplicação de ambas por *spray* envolveu o estudo da viscosidade adequada, além de referências para formação do filme por tratamento térmico, sua adesão ao substrato e resistividade elétrica. A teoria sobre blindagem eletromagnética foi revisada para entender os mecanismos de redução da IEM, e posteriormente, verificar os métodos de cobertura sobre os chips eletrônicos. Posto assim, a revisão bibliográfica foi multidisciplinar, mas o enfoque principal foi entender como as características dos nanomateriais, a aplicação da tinta e formação do filme interferem na resistividade do material. Como foi comentado, o efeito de película que depende do aumento da condutividade ou redução da resistividade do filme. Esta pesquisa dividiu a revisão em três áreas relacionadas com os objetivos específicos.

1. O capítulo 2.1 apresenta o estudo da síntese de partículas de Cu-Ag, sua morfologia, tamanho, composição química, assim como os tipos de grafeno. A dispersão destes nanomateriais condutivos, incluindo a influência dos solventes, encapsulantes e dispersantes para formulação da tinta. Fundamenta os objetivos a - c;
2. O capítulo 2.2 verifica a formulação da tinta e suspensão, aplicação por *spray* para formar o filme condutivo por tratamento térmico. Avaliação de sua adesão e resistividade. A revisão para embasar objetivo d;
3. O capítulo 2.3 contempla os conceitos e mecanismos de blindagem eletromagnética e métodos aplicados aos chips. Atende objetivo d.

Portanto, essa revisão da literatura relacionou diferentes áreas de conhecimento, a fim de dar embasamento para a metodologia, para aplicação das tintas para blindagem eletromagnética.

2.1 PRODUÇÃO DE NANO MATERIAIS CONDUTIVOS

A produção dos nanomateriais, empregados nesta pesquisa, depende das suas propriedades físico-químicas, com intuito de alcançar uma baixa resistividade no filme condutivo (TSAI *et al.*, 2019). Assim, a morfologia destes materiais, distribuição de tamanho, área superficial, composição química, concentração, relação de aspecto em conjunto com as características dos meios líquidos usados, determinarão as características elétricas da tinta condutiva (NAGHDI *et al.*, 2018). As condutividades de alguns materiais puros encontrados na revisão da literatura são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Condutividade de metais a temperatura ambiente

Metal	Condutividade (S/m)
Prata	$6,8 \times 10^7$
Cobre	$6,0 \times 10^7$
Ouro	$4,3 \times 10^7$
Alumínio	$3,8 \times 10^7$
Latão (70Cu-30Zn)	$1,6 \times 10^7$
Ferro	$1,0 \times 10^7$
Aço carbono	$6,0 \times 10^6$
Aço inox	$2,0 \times 10^6$

Fonte: Callister (p.496, 2008)

Outros mecanismos, como a absorção e multi-reflexão, das interferências eletromagnéticas, dependem das propriedades dielétricas, magnéticas dos nanomateriais, além da maior espessura do filme em que estes estão contidos (WANG *et al.*, 2018).

A produção de micro e nanomateriais podem ser realizadas através de duas abordagens: de cima para baixo (*top-down*) ou de baixo para cima (*bottom-up*). O primeiro caso, o material base é reduzindo até ao tamanho nanométrico. Este método tem custo maior, consome mais energia, tem variação de tamanho, é mais difícil de ser colocado em suspensão ou tintas (CANO-RAYA *et al.*, 2019). O segundo caso é mais usado para produzir nanomateriais através de reações via síntese química, geralmente associado a um agente redutor em solução. A vantagem é produzir nanopartículas metálicas em meio líquido, usando-se solventes polares e apolares,

ou mesmo líquidos iônicos. Essa revisão deu enfoque ao segundo método para produção de partículas metálicas via síntese química (CANO-RAYA *et al.*, 2019). A Figura 1 mostra a classificação de nanopartículas metálicas, de acordo com seu tamanho, morfologia, resistência a oxidação e teor de sólidos, para uso em tintas. Como pode ser verificado, as partículas com até 200 nm são consideradas nanométricas; sub-micrométricas entre 200 e 1000 nm e micrométricas acima disso. O teor metálico (massa /volume) varia de 20 a 60% para tintas de impressão.

Figura 1 – Esquema para classificação de nanopartículas metálicas



Fonte: Adaptado de Cano-*raya et al.* (2019, p. 419)

As nanopartículas metálicas podem ser preparadas e estabilizadas através de métodos químicos, físicos e biológicos. O processo de síntese química usa um agente redutor na presença de um encapsulante. Este último envolve os cristais metálicos para homogeneizar as suas formas e estabilizar seus tamanhos, de acordo com Milardović *et al.* (2018). A redução metálica mais frequente, segundo os referidos autores, ocorre pela doação de elétrons dos agentes que reduzem os íons a forma metálica. A redução por via úmida é muitas vezes diluída, por isso, estudou-se métodos com maior rendimento metálico, com intuito de alcançar o nível industrial.

O tamanho das partículas é importante, porque influencia na sinterização e consequente densidade do filme condutivo; quanto mais coeso, maior a capacidade de transmissão de corrente elétrica, menor resistividade e melhor a eficiência da blindagem. A respeito disso, Tang *et al.* 2014 elucidaram que o crescimento do tamanho dos nano cristais, ocorre pelo processo de coalescimento, o qual dois núcleos menores aglutinam, para formar um cristal maior. Este mecanismo ocorre devido a uma alta energia superficial dos cristais ou uma fonte externa, como o calor. Outro mecanismo é o *Ostwald ripening*, em que partículas menores, por sua maior energia superficial, são adsorvidas por partículas maiores para reduzir a energia da

superfície. A Figura 2 mostra os dois mecanismos (I) coalescência e (II) *Ostwald ripening*, assim como, a influência do encapsulante. Neste caso, o polivinil pirrolidona (PVP) evita a formação de agregados de partículas e impede estes mecanismos de crescimento. Pode-se observar que partículas maiores tem uma menor superfície de contato. Isto será um fator importante durante a sinterização, já que um maior contato entre os cristais, reduz a temperatura para formação do filme, pois ocorre a fusão pontual entre os cristais. Portanto, a redução do tamanho melhora consumo energético pela redução da temperatura de fusão e aumenta a densidade de material, elevando também a condutividade do sinterizado.

Figura 2 – Mecanismos de crescimento (I) coalescência (II) *Ostwald ripening*



Fonte: Adaptado de Tang *et al.* (2014, p. 4437)

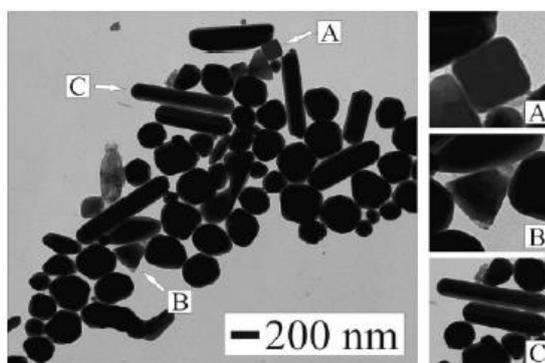
2.1.1 Síntese e caracterização de micro e nanopartículas de Cu e Cu-Ag

A síntese das nanopartículas de Cu-Ag inicia pelo núcleo de cobre, por isso, será apresentado a formação do núcleo, a formação da camada e oxidação e os mecanismos para evitá-la. O cobre é o segundo mais condutivo da Tabela 2, tendo um custo de 1/100 da prata. Um dos métodos de produção do núcleo é com uso de sais como sulfato de cobre (CuSO_4), reduzido geralmente por ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), borohidreto de sódio (NaBH_4) ou hidrazina (N_2H_4) (MILARDOVIĆ *et al.*, 2018). Porém, pode ocorrer oxidação superficial destas nanopartículas, sendo que o CuO e Cu_2O formados tem maior temperatura de fusão. Isto aumenta a resistência elétrica, pois se torna mais difícil a fusão entre as nanopartículas para formar o filme sinterizado (PENG *et al.*, 2012). Controlar esta oxidação é importante, e por isso, muitos artigos propõem diferentes formas de evitá-la, usando desde agentes encapsulantes, atmosferas redutoras e uso da prata. Um artigo de Chandran *et al.* (2020) propôs redução de sulfato de cobre com borohidreto de sódio e ácido cítrico

para obter núcleos de Cu sem a presença de óxidos CuO e Cu₂O, pois quanto maior a quantidade de borohidreto, menor a possibilidade da formação destes. Já o trabalho apresentado por Yokoyama *et al.* (2014) usou o PVP porque não só evita as aglomerações e coalescências descritas na Figura 2, mas também protege o núcleo da oxidação. Outro fator importante é o tamanho das partículas para evitar a oxidação, porque quanto menor o diâmetro delas, maior a superfície exposta para a formação do óxido. Assim, a granulometria é determinante neste aspecto. (LI *et al.*, 2018).

Referente a morfologia, foi apresentado no artigo de Mott *et al.* (2007) que a forma depende de como as cadeias do encapsulante, no caso o PVP, envolvem os nano cristais metálicos para formar a partícula. A velocidade e direção de crescimento do cristal dependem das faces em que o encapsulante adsorve, permitindo que este aumente em determinadas orientações e estabilize em outras. Por consequência, são sintetizadas formas cúbicas, octaédricas ou alongadas. Os resultados das diferentes formas por microscopia eletrônica de varredura de micropartículas de cobre são mostrados na Figura 3.

Figura 3 – Formas de partículas Cu (a) cúbica, (b) tetraédrica, (c) hexagonal

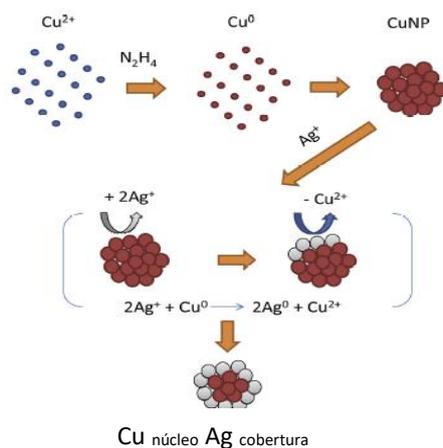


Fonte: Mott *et al.* (2007, p. 5744)

Como foi visto, o núcleo de cobre é muito suscetível a oxidar, sendo assim, este trabalho optou pela cobertura da prata para evitar esta formação. O mecanismo de produção de partículas de Cu-Ag ocorre em duas etapas: uma com a síntese da nanopartícula de cobre, seguido da deposição da prata por substituição galvânica, como na Figura 4 (TITKOV *et al.*, 2019). As reações de formação do núcleo de Cu (Reação 2.1) e da camada de Ag (Reação 2.2) são:



Figura 4 – Esquema da síntese de nanopartículas de core-shell



Fonte: Adaptado Titkov *et al.* (2019, p. 501)

Um exemplo de síntese foi proposto por Shang *et al.* (2018). Primeiro misturou uma solução aquosa de sulfato de cobre com solução de hipossulfito de sódio para formar nanopartículas de Cu. Em seguida secou as partículas e adicionou uma solução de nitrato de prata, (AgNO_3) com amônia, para formar a camada de prata, como na Figura 5. A reação acontece porque os íons de prata com maior potencial de redução ($\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,76 \text{ V}$ eletrodo padrão de hidrogênio) reduzam os íons de cobre ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$ eletrodo padrão de hidrogênio), fazendo a deposição sobre a superfície do núcleo.

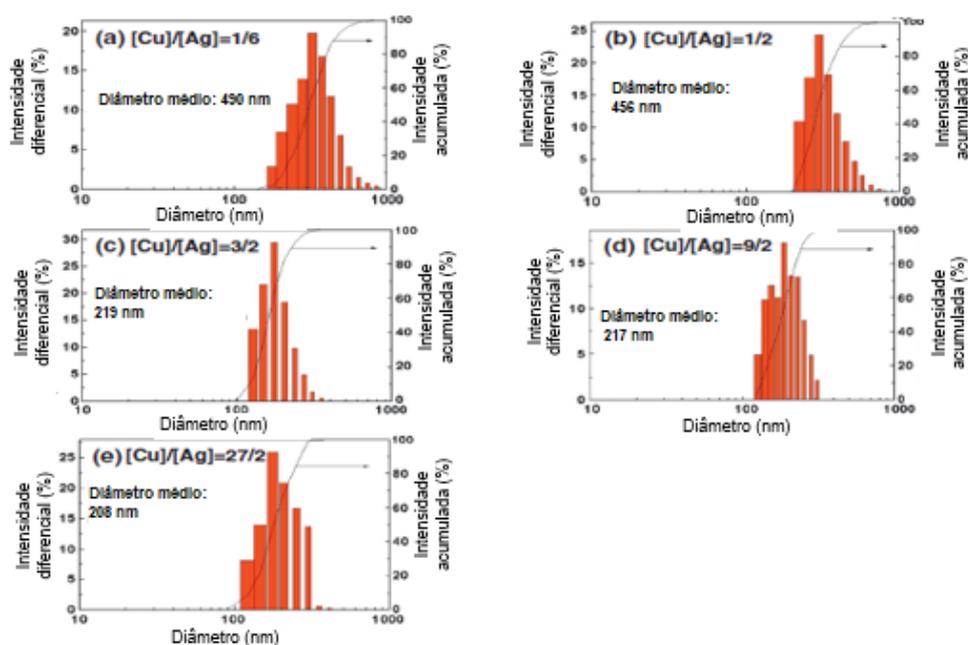
Figura 5 – Esquema de produção de nanopartículas de *core-shell*.

Fonte: Adaptado de Shang *et al.* (2018, p. 492)

A formação das nanopartículas Cu-Ag pode ser caracterizada também pela distribuição de tamanho, morfologia, análise química elementar, fases cristalográficas porque influenciam nas propriedades elétricas do filme condutivo. Sendo assim, a cobertura de prata pode ser total, parcial e incompleta sobre o núcleo de cobre. Isso

foi testado por Kim *et al.* (2014) que mostrou que a proporção entre cobre e prata (Cu:Ag) nas sínteses, influencia na distribuição de tamanho das partículas ou granulometria (Figura 6). Quando o teor de Ag foi menor que o de Cu, houve redução no tamanho das partículas na distribuição. Além disso, a redução da quantidade de solução de AgNO_3 presente na síntese, diminui a presença da prata ao ponto de ser detectada a formação de óxidos nas proporções 1:6 e 3:2. Quando a relação de Cu:Ag foi de 3:2, a superfície do núcleo foi parcialmente coberta pela formação de pequenas ilhas de prata. Em semelhante análise, o trabalho de Dai *et al.* (2019), concluiu que um teor de 15% em mol de prata cobria parcialmente as partículas de cobre, deixando exposto a oxidação, no entanto, ao chegar a 20%, o recobrimento foi total do núcleo. Portanto, a proporção entre a cobre e prata na síntese nanopartículas é fundamental para evitar que o núcleo fique exposto a formação do CuO e Cu_2O .

Figura 6 – Distribuição granulométrica de acordo com a relação Cu:Ag.

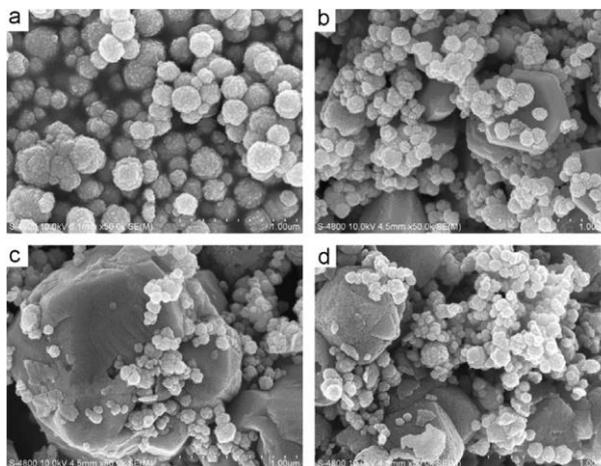


Fonte: Adaptado de Kim *et al.* (2014, p. 5)

Outra consequência da má distribuição da camada de Ag é o crescimento de nanopartículas de cobre que ocorrem devido ao excesso de íons de Cu^+ na solução. Estes íons voltam a reduzir, produzindo crescimento de grão por *Ostwald ripening*. As Figuras 7 (a) a 7 (d) do artigo de Zhao *et al.* (2011) mostram a morfologia a diferentes relações Cu:Ag. A Figura 7 (c) mostra a deposição de aglomerados de prata sobre as partículas de cobre. Este é um dos motivos da dificuldade na dispersão de partículas em suspensão para tintas, pois estes aglomerados sedimentam e se concentram em

determinadas áreas da pintura. Além disso, partículas maiores tem maior temperatura de fusão na formação do filme.

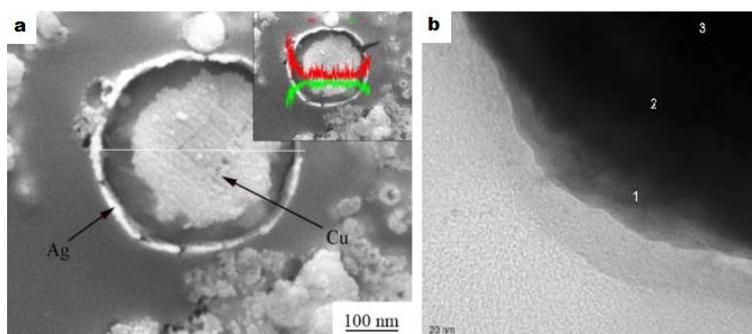
Figura 7 – Morfologia de partículas de Cu:Ag a) 1:1, b) 2:1, c) 3:1 d) 4:1



Fonte: Zhao *et al.* (2011, p. 2340)

O trabalho de Zhao *et al.* (2011) mostrou que a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X em linha (Figura 8 a), há maior teor de prata nas bordas que no centro. Porém, o teor de cobre aumenta na parte central devido sua maior presença no núcleo. Outro exemplo é a micrografia de transmissão de Zhao *et al.* (2011) da Figura 8 (b): o ponto 1 há uma concentração maior de Ag, no ponto 2 uma concentração mista (intermetálico) e no ponto 3 um teor maior de Cu.

Figura 8 – Nanopartículas de Cu-Ag a) MEV b) TEM (1) Ag (2) misto (3) Cu

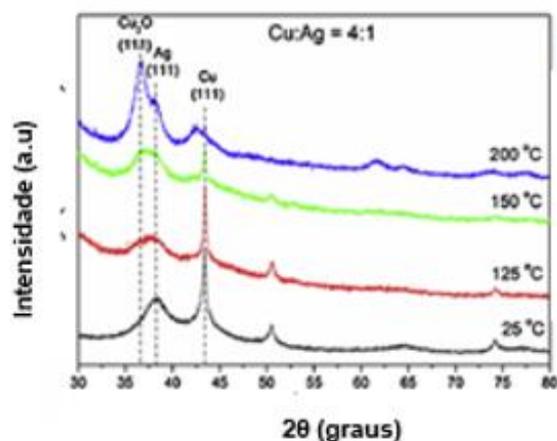


Fonte: Adaptado de Zhao *et al.* (2017, p. 1500) e Zhao *et al.* (2011, p. 2342)

Por fim, a avaliação das fases cristalográficas por difração de Raios-X (DRX) quantificaram a presença da prata e do cobre. Esta avaliação detecta a presença de óxidos de cobre nas partículas de Cu-Ag. O trabalho de Titkov *et al.* (2019) mostrou

que o aumento da temperatura torna mais intenso o pico de Cu_2O na Figura 9. Esta informação é importante para o tratamento térmico para evitar a formação desta fase cristalina na sinterização.

Figura 9 – a) Análise DRX variando-se a temperatura Cu:Ag de 4:1

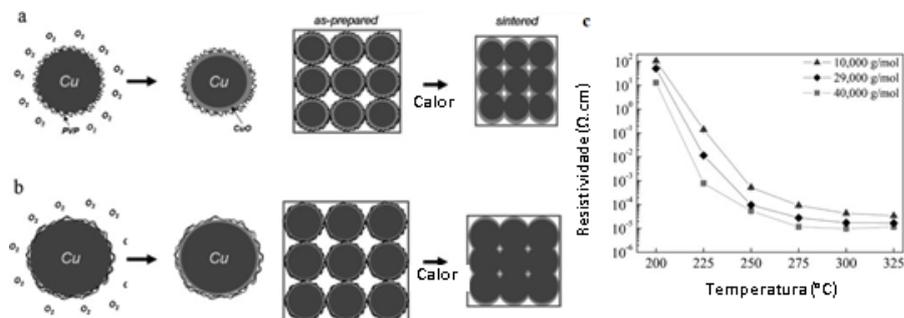


Fonte: Adaptado de a) Titkov, *et al.* (2019, p. 501)

2.1.2 Fatores que influenciam na síntese e dispersão de micro e nanopartículas metálicas

Os agentes protetivos são usados na formação da nanopartícula metálica, evitando sua aglomeração como mostrou a Figura 2. Um dos mais usados é o PVP, e sua massa molar, assim como o pH da solução, interferem na sua estrutura. Por consequência, a estrutura da cadeia do PVP influencia na forma e tamanho da partícula. A respeito disso, Jeong *et al.* (2008) fizeram um comparativo e mostraram que o aumento das massas molares do PVP, incrementa o tamanho das nanopartículas de cobre. Foram testadas nos valores de 10.000, 29.000 e 40.000 (g/mol), cujos tamanhos médios resultantes foram de 35, 45 e 60 nm. Também foi constatado que as partículas menores tem uma camada de óxido mais espessa, devido a maior energia superficial, o que eleva a temperatura de sinterização e a resistividade dos filmes, como apresenta a Figura 10.

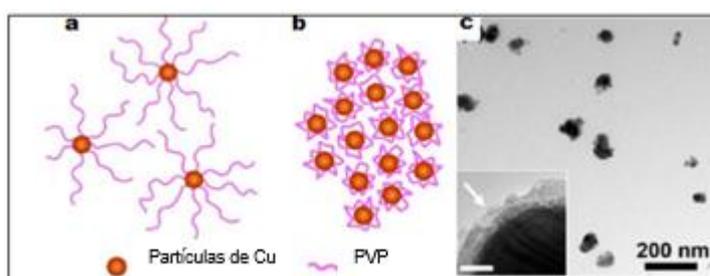
Figura 10 – Ilustração esquemática a) Cu NP com óxido espesso, b) Cu NP com óxido fino, c) resistividade e temperatura de diferentes concentrações de PVP.



Fonte: Adaptado de Jeong *et al.* (2008, p.682)

Em relação ao pH, Liu *et al.* (2019) mostrou que pH neutro provoca um alongamento das moléculas do PVP (Figura 11 a) o que interfere na distribuição das partículas em meio líquido. Já em pH alcalinos, essas moléculas se enrolam, aproximando as partículas de cobre, produzindo aglomerados como mostrado na Figura 11 (b). Isso é importante, pois dependendo do pH da solução, haverá aglomeração, prejudicando a dispersão e aplicação da tinta. Porém, o aumento do pH também reduz a oxidação no cobre (ENGELS *et al.*, 2010). Salienta-se que a presença do PVP também forma um filme que evita a oxidação, mas pode aumentar a temperatura de sinterização, porque interfere nas ligações entre as partículas (Figura 11 c), já que sua temperatura de degradação é cerca de 400 °C.

Figura 11 – a) Cadeias de PVP aderidas ao Cu em pH neutro b) PVP aderido ao Cu em pH básico c) Seta indicando filme de PVP sobre nanopartícula de cobre.



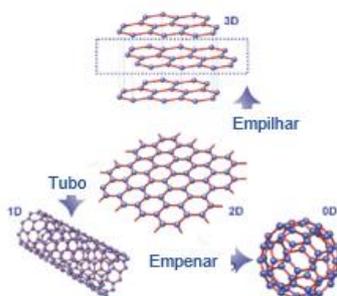
Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2019, p. 3)

Segundo o estudo de Zhao *et al.* (2017), o PVP em excesso também prejudica a formação de nanopartículas de Cu-Ag, pois reduz o tamanho do núcleo de cobre, favorecendo a aglomeração das partículas, o que torna difícil a deposição da prata dispersar depois.

2.1.3 Grafeno

O grafeno é um material relativamente novo, usado para aplicações em diversas áreas de nanotecnologia por suas excelentes propriedades térmicas, resistência mecânica e condutividade elétrica. Ele foi descoberto por Andre Geim e Konstantin Novoselov na Universidade de Manchester em 2004, recebendo o Nobel de Física em 2010. Seu nome vem do prefixo Graph- do grafite e -ene das ligações duplas C=C (SAIDINA *et al.*, 2019). Sua forma alotrópica pode ser monodimensional como um tubo, bidimensional tipo uma folha, tridimensional em forma de floco (empilhamento das folhas) ou esférica, como apresenta Figura 12 (WAN; HUANG; CHEN, 2012). O material é classificado como bidimensional, devido a sua grande área superficial e espessura nanométrica, isto é, elevada razão de aspecto. O número de camadas determina o tipo de material, podendo ser monocamada, poucas camadas (até 4) e multicamadas com até 10 camadas. As estruturas que possuem mais de 10 camadas, são chamadas de grafeno espesso. Além disso, a qualidade do material depende do método de produção, que pode ser de cima para baixo (esfoliação), ou de baixo para cima (CVD). Neste caso o grafeno puro (*pristine*) é apolar e possui propriedades elétricas superiores ao óxido de grafeno (OG) ou óxido de grafeno reduzido (OGr). Também são importantes as ligações atômicas destes materiais que podem ser muito fortes, do tipo hibridizada sp^2 , chamadas σ na estrutura hexagonal e π entre as camadas (CHOI *et al.*, 2010).

Figura 12 – Formas alotrópicas do grafeno em nano tubo (1D), uma camada (2D) e multicamadas (3D).



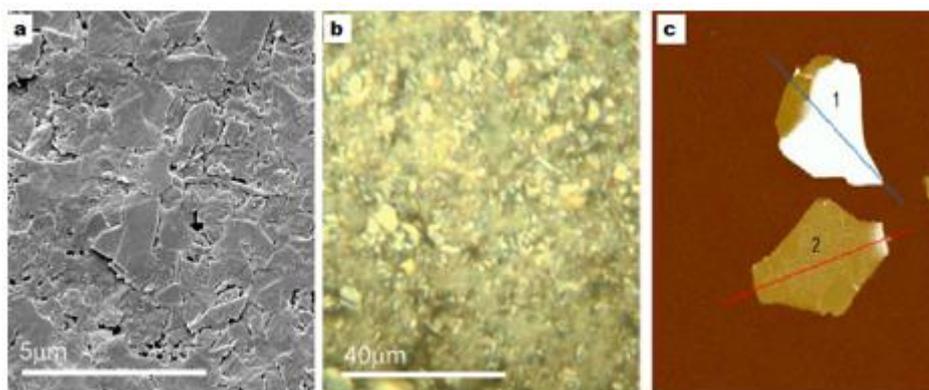
Fonte: Adaptado de Wan *et al.* (2012, p. 599)

Uma das alternativas ao uso do grafeno puro é o óxido de grafeno reduzido, apesar de ter propriedades elétricas inferiores ao primeiro, devido a defeitos na rede

cristalina e a presença de grupos funcionais. Porém, sua forma de produzir pode ser feito por esfoliação química. Um método disso foi realizado por Yang e Wang (2016) em duas etapas. A primeira uma oxidação do grafite usando método *Staudenmaier* ou *Hummers*, seguido de esfoliação usando o ultrassom, para gerar óxido de grafeno. Depois ocorreu a redução por diferentes agentes, como borohidreto de sódio, hidrazina, ácido sulfúrico e ácido clorídrico, finalizando a produção das folhas de óxido de grafeno reduzido, que apresentou ótimo rendimento. Esta redução produz adesão de grupos funcionais, como hidroxilas e carboxilas nos defeitos ou extremidades do OGr, facilitando a dispersão em água, já que, o grafeno puro é hidrofóbico (YANG; WANG, 2016). Além do mais, estes grupos funcionais ajudam no ancoramento de nanopartículas metálicas de ouro, prata, platina, que garantem propriedades elétricas diferenciadas, assim como, modificações químicas com uso de nano materiais ferromagnéticos que alteram as propriedades magnéticas e na eficiência de blindagem (WANG *et al.*, 2018).

Outras características é o tamanho e espessura do grafeno que são fundamentais para garantir boas propriedades elétricas. Quanto maior o tamanho lateral, menor a quantidade de material necessária para formar o filme, reduzindo a resistência de contato entre as folhas (WAN *et al.*, 2017). Por ser um material de poucos nanômetros de espessura (<1 nm), as técnicas de caracterização precisam ser adequadas. Assim, a microscopia de força atômica e espectroscopia de Raman são usadas para avaliar a superfície e as ligações químicas da rede cristalina (CHOI *et al.*, 2010). As Figuras 13 (a) e (b) mostram imagens de MEV e microscopia óptica (MO) de um filme de 150 nm de espessura com folhas que variam de 1 a 5 μm (LOTYA *et al.*, 2009). A Figura 13 (c) mostra uma análise por MFA da altura das camadas.

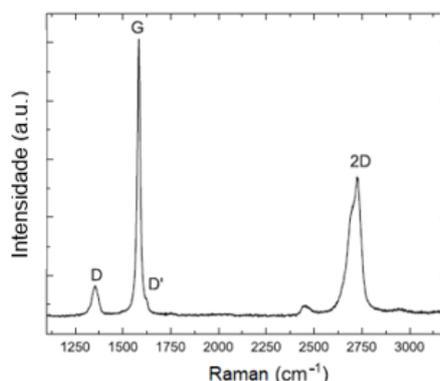
Figura 13 – Análise de morfologia do grafeno a) MEV, b) MO, c) AFM



Fonte: adaptado de a) e b) Lotya (2009, p. 3617) c) Karagiannidis *et al.* (2017, p. 2244)

A espectroscopia Raman é uma análise que ajuda a avaliar a qualidade do grafeno, pois a intensidade do pico D mostra o número de defeitos na rede, enquanto o pico G identifica a vibração dos átomos de carbono. Uma baixa relação D/G indica menos defeitos do grafeno (GODOY *et al.*, 2021). Além disso, também pode-se verificar se a esfoliação do grafite foi bem realizada pela baixa intensidade na relação dos picos 2D, mostrada na Figura 14 (JAAKKOLA *et al.*, 2020).

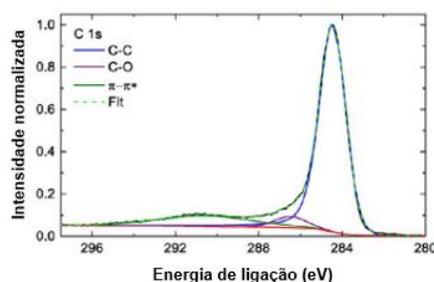
Figura 14 – Espectroscopia Raman de grafeno



Fonte: Adaptado de Jaakkola *et al.* (2020, p. 3)

Outra técnica usada para avaliar a qualidade da superfície do grafeno é Espectroscopia de Fotoelétrons por raios-X (XPS). Uma destas análises foi feita por Karagiannidis *et al.* (2017) que apresentou a relação intensidade carbono e oxigênio (C_{s1}/O_{s1}) de 25,9, o que indica poucos defeitos na rede cristalina. Este valor é melhor que óxido de grafeno que não excedeu 15. O primeiro foi produzido por esfoliação microfluídica e o segundo por esfoliação química. Além disso, pode-se verificar a qualidade do grafeno pela quantidade das C=C e C-C através área do gráfico mostrado na Figura 15. A área abaixo das linhas indica a quantidade das ligações Sp², ligações Sp³ e outros grupos funcionais aderidos a falhas na rede cristalina. A redução destas diminui a oxidação que prejudica a condutividade da superfície.

Figura 15 – XPS de folhas de grafeno de poucas camadas



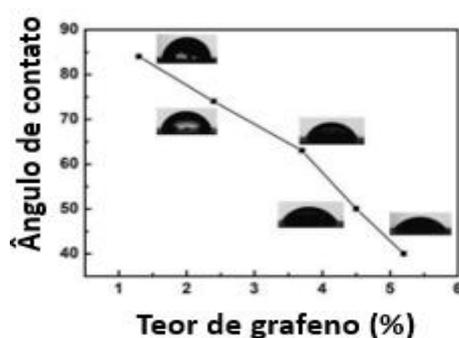
Fonte: Adaptado de Karagiannidis *et al.* (2017, p. 2746)

2.1.4 Fatores que influenciam na dispersão do grafeno

O grafeno, produzido por diferentes métodos, pode ficar em suspensão no solvente com uso ou não de surfactantes e agentes suspensivos. Um destes é a carboximetilcelulose (CMC), um derivativo da celulose usado para suspender grafeno em líquidos polares, pois possui característica hidrofílicas. As macromoléculas deste composto são intercaladas entre camadas de grafeno, solevantando-as pelas moléculas de água, o que expande o espaço entre as folhas (PEROTTI *et al.*, 2021). O CMC não é tóxico e o material decorrente pode ser separado por centrifugação ou tratado com cloreto de sódio (NaCl), para flocular e depositar. Além do mais, o CMC modifica a reologia do solvente com aumento de sua viscosidade. (KARAGIANNIDIS *et al.*, 2017)

A quantidade de grafeno também interfere na dispersão, pois aumenta as forças de Wan der Walls com maior teor de partículas, tornando instável a suspensão, além da sedimentação pela gravidade e movimento Browniano. Por isso, Chang *et al.* (2018) avaliou a variação ângulo de contato de gotas contendo pelo teor de grafeno em água. Os autores mostram que o aumento da quantidade da dispersão de grafeno reduz o ângulo de contato, como mostra a Figura 16. Esta característica é importante para pintura por spray ou jato de tinta, pois interfere na área de pintura das gotículas e como a tinta se espalha sobre o substrato para formar o filme.

Figura 16 – Ângulo de contato em função da concentração de grafeno.



Fonte: adaptado de Chang *et al.* (2018, p.3)

2.2 ELABORAÇÃO DA TINTA E FORMAÇÃO DOS FILMES CONDUTIVOS

Tipicamente é considerado uma tinta comercial industrial aquela que possui uma resistividade em torno $10^{-5} \Omega.m$. Algumas das tintas industriais tem até 60% em

massa de sólida /volume líquido. As tintas condutivas foram divididas em 4 etapas e serviram de referência para esta pesquisa. Elas são mostradas na Tabela 3 (MOŚCICKI *et al.*, 2017)

Tabela 3 – Etapas para elaboração de tintas condutivas industriais

Grupo	Parâmetros
1	Dispersões que contenham o líquido (meio dispersante) e partículas condutivas sólidas.
2	Dispersões usadas em sistemas de impressão por jato de tinta ou pintura aerossol que ao sair do cabeçote de pintura, mantenha a estrutura até o substrato, sem aglomeração ou falhas na deposição
3	Estabilidade de suas propriedades reológicas ao longo do tempo, isto é, não haja separação de fases (deposição do sólido). A estabilidade se deve a forças eletrostáticas e agentes estabilizantes. A eletrostática ocorre devido a repulsão das cargas elétricas da superfície das nanopartículas. A histórica se faz pelas cadeias de polímeros presas aos particulados e possuem polaridade diferente do solvente, promovendo uma separação espacial daquelas.
4	São aquelas passam por um tratamento térmico, pulso de luz ou laser para remoção do solvente e degradação do encapsulante, promovendo a ligação entre os nano materiais por formação de pescoços (sinterizado) ou contato entre as folhas de grafeno. Assim, forma-se o filme condutivo pelo contato entre os nanomateriais condutivos.

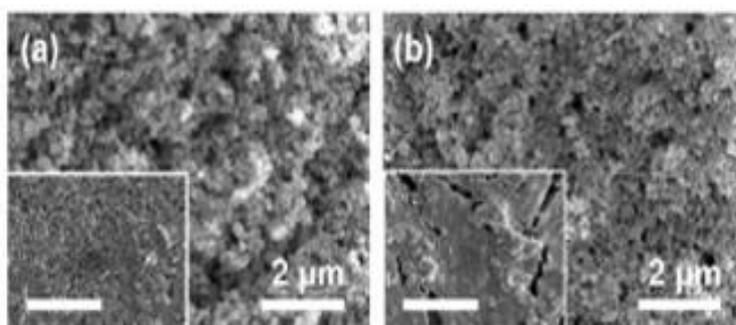
A viscosidade, a tensão superficial e o substrato determinam a forma como a tinta é depositada. Estes parâmetros são fundamentais para o tipo de equipamento e qualidade da aplicação por *spray*. Esta forma de pulverizar tem a vantagem de ser usada em uma série de substratos com pinturas precisas, velozes e de qualidade. As tintas com viscosidade abaixo de 2000 cP podem ser usadas de acordo com *Tao et al.* (2018). Sua molhabilidade vai depender de propriedades reológicas adequadas para formar gotículas a serem pulverizadas na pintura (CAREY *et al.*, 2018).

2.2.1 Tintas e filmes de micro e nanopartículas metálicas

O trabalho de Fernandes *et al.* (2020) desenvolveu tintas à base de nanopartículas de prata, e sua formulação tipo I, foi usada neste trabalho. Os

solventes, além da água, foram o etanol para reduzir a tensão superficial e o etileno glicol para evitar a secagem rápida e controle da viscosidade, após a deposição das gotas. O PDOT:PSS é um polímero condutivo em meio aquoso obtido pelo método proposto Rodrigues *et al.* (2019) e contribui na condutividade do filme sinterizado. A etanolamina é um dispersante que evita a aglomeração do material sólido, junto com o Solsperse 2000 como estabilizante. Porém, o trabalho de Liu *et al.* (2019) constatou que tintas que usaram água como solvente tiveram alta resistividade, assim como que usaram etanol. A explicação para isso é a presença da oxidação das nanopartículas de cobre na Figura 17 (a) devido a água. A formação de trincas pela evaporação do etanol mostrada na Figura 17 (b), compromete a condutividade do filme condutivo, porque interrompe a ligação das partículas. Portanto, os solventes interferem na deposição e formação do material condutivo, e por consequência, terá influência na eficiência de blindagem gerada.

Figura 17 – Filmes formados por tinta com solventes: a) Água e b) Etanol



Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2019, p. 6)

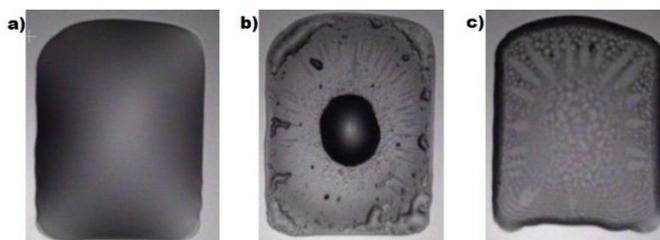
2.2.2 Tintas e filmes de grafeno

Geralmente as tintas de grafeno são compostas por mais de um solvente, sendo um para dispersão e outro para reduzir a temperatura de ebulição. Também são empregados surfactantes para reduzir a tensão superficial e polímeros para adesão ao substrato (TRAN *et al.*, 2018).

A relação de solventes também influencia a formação de filmes de grafeno. O estudo realizado por Li *et al.* (2013) mostrou uma boa relação entre solvente e soluto na deposição da tinta (Figura 18 a). Porém, se o solvente usado for volátil, como o álcool, haverá a evaporação rápida deste, e concentração do grafeno no centro, como mostra a Figura 18 (b). Ao contrário, se o solvente não for volátil como terpineol,

haverá uma melhor dispersão do grafeno, porém o filme não será homogêneo, formando o efeito de anéis de café na Figura 18 (c).

Figura 18 – a) Deposição da tinta de grafeno, b) Filme com molhabilidade ruim (grafeno concentrado) e c) Filme com efeito de anéis de café



Fonte: Adaptado de Li *et al.* (2013, p. 6)

Foi verificado que a alta tensão superficial, dependendo do teor de grafeno, reduz a área de contato entre a gota e o substrato, fazendo com que o material depositado se concentre em determinado local. A variação do tamanho da área depende da reologia da tinta, a temperatura do substrato e o nanomaterial condutivo. Pode haver tratamento da superfície para espalhar a tinta (molhabilidade) e melhorar o contato entre as folhas de grafeno. Neste sentido, o estudo conduzido por Zhao *et al.* (2018) demonstrou que uso de pressão hidráulica organizou as folhas de grafeno melhorando a condutividade do filme porque aumentou o contato entre elas. Assim, as propriedades reológicas influenciam na dispersão do sólido sobre o substrato, o que interfere na condutividade elétrica do material.

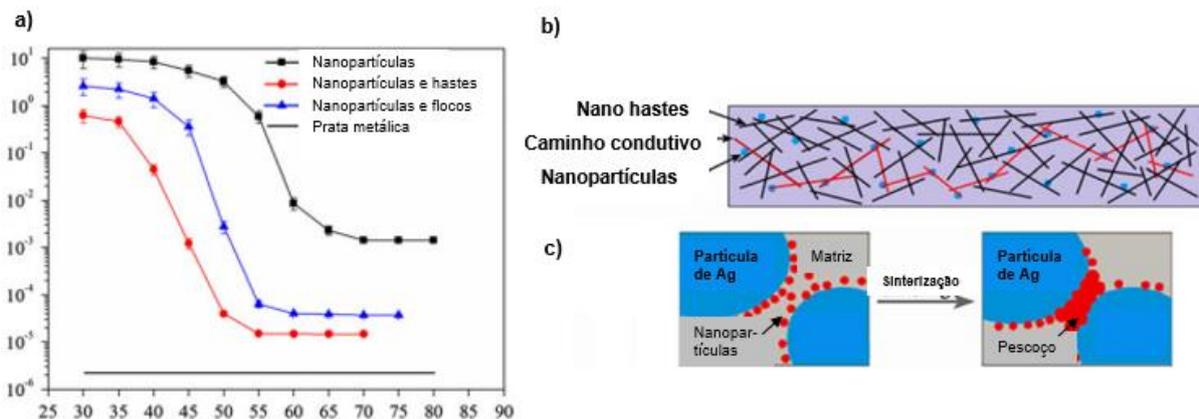
2.2.3 Sinterização e fatores que influenciam a resistividade de filmes metálicos

As nanopartículas metálicas tem menor temperatura de fusão que a do material bruto. Por exemplo, a prata pura funde a 960 °C, enquanto nanopartículas com diâmetro de 2 nm, essa temperatura cai para 150 °C. Isso ocorre graças aos mecanismos de difusão térmica, que devido ao aumento da área superficial, forma-se fusão pontual (pescoços) entre as partículas, produzindo uma rede de condução elétrica (percolação), após a sinterização do filme (MO *et al.*, 2019). A ligação entre as nanopartículas metálicas pode ser a baixa temperatura (< 100 °C) ou alta temperatura (>200 °C). A condutividade vai depender da densidade de material interligado, pois quanto maior o número de pescoços, maior a capacidade para transmitir corrente elétrica (WU, 2017). No entanto, a presença de solventes orgânicos

e agentes suspensivos presentes na tinta, a exemplo do PVP da Figura 11 (c), pode formar uma camada isolante entre os nanomateriais, aumentando a resistência elétrica (WU 2017). Assim, dependendo do tempo e temperatura de processo, o tratamento térmico permite a evaporação dos voláteis, degrada os solventes orgânicos e agentes suspensivos.

A morfologia e tamanho também interferem na sinterização, pois dependendo do arranjo espacial das nanopartículas, contribuirá para percolação. Isso foi verificado no artigo Yang *et al.* (2012) que usou nanopartículas de prata, além de nano flocos e nano barras do mesmo material distribuídas em uma matriz polimérica. Os experimentos mostraram que a mistura de diferentes morfologias permite diferentes configurações geométricas que aumentam a percolação, diminuindo a resistividade como mostra a Figura 19 (a). As nanopartículas tem temperatura de fusão menor e ocupam o espaço entre as partículas maiores, unindo o material como se fosse uma solda (Figura 19 b). É importante observar que o aumento da fração mássica do material condutor, contribui para redução da resistividade, pois aumenta a quantidade de conexões para condução da corrente elétrica (Figura 19 c).

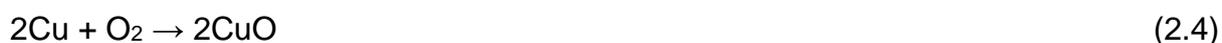
Figura 19 – Figura esquemática a) caminho condutivo, b) sinterização de partículas, c) resistividade e fração mássica de diferentes combinações de preenchimento.



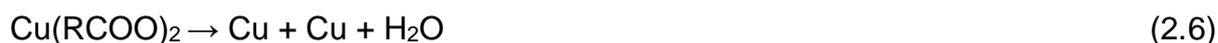
Fonte: Adaptado de Yang *et al.* (2012, p.1984)

Foi mostrado no subcapítulo 2.1.2 que a camada de óxido sobre nanopartículas de cobre aumenta a resistividade, pois dificulta a sinterização por ter maior temperatura de fusão, menor região de contato, o que reduz a densidade metálica do filme. Uma análise térmica realizada por Zhao *et al.* (2012) mostrou que a formação dos óxidos de cobre ocorre por volta de 244,5 °C, com o Cu_2O correspondendo ao

ganho de 12,5% em massa. No caso do CuO, cerca de a 25% do ganho de massa foi atribuído a este. As Reações 2.3 e 2.4 mostram a formação dos dois tipos de óxidos chamados de cuprito (Cu₂O) e tenorito (CuO)



Assim, a fim de evitar ou mitigar a oxidação do cobre, são usadas de atmosferas no tratamento térmico que reduzem a camada oxidada, através do uso de gases como hidrogênio ou ácidos carboxílicos. Esse método foi estudado por Woo *et al.* (2011) que comparou ácido fórmico, acético, propanoico e oxálico, para sinterizar filmes, com nanopartículas de cobre. As Reações 2.5 e 2.6 que definem o processo de redução são dadas por:



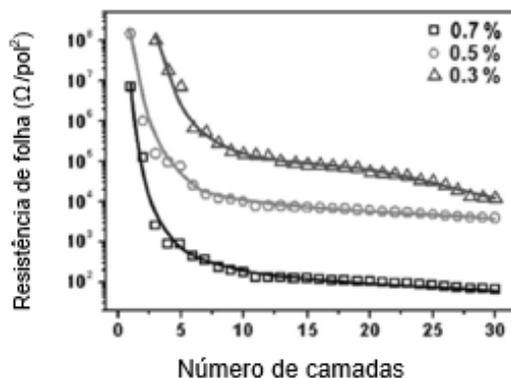
Verificou-se que o ácido fórmico teve um potencial redutor maior em relação ao cítrico e acético, removendo a oxidação do cobre que contribui para reduzir a resistividade.

2.2.4 Tratamento térmico e fatores que influenciam a resistividade de filmes de grafeno

O grafeno por ser um material extremamente fino, exige uma quantidade maior de camadas de pintura, pois precisa do contato entre as folhas de grafeno para atingir uma condutividade representativa, mas essa não aumenta a partir de uma quantidade de camadas. Foi assim que Yang e Wang (2016) mostraram que o aumento do número de camadas (demãos de tinta) a quantidade de grafeno/área reduz a resistência de folha, como indica a Figura 20. Este comportamento acontece pelo maior contato entre as folhas e flocos no filme condutivo. Da mesma maneira, um maior teor de grafeno faz que um maior número de folhas e flocos sejam depositados em uma mesma área, aumentando a percolação elétrica. É importante salientar que os elétrons na superfície da folha tem melhor mobilidade eletrônica que os que estão nas camadas internas, portanto, quanto mais fino o material, melhor condutividade. Isto explica o motivo dos filmes formados por várias camadas de pintura, não diminuir a resistividade com aumento destas. Porém, uma maior quantidade de

tinta pode aumentar a quantidade de material isolante dos dispersantes e agentes suspensivos. Este é o caso do CMC, cujo tratamento térmico contribui para sua degradação a partir de 300 °C (SINAR e KNOPF, 2018).

Figura 20 – Resistência de folha por número de camadas.



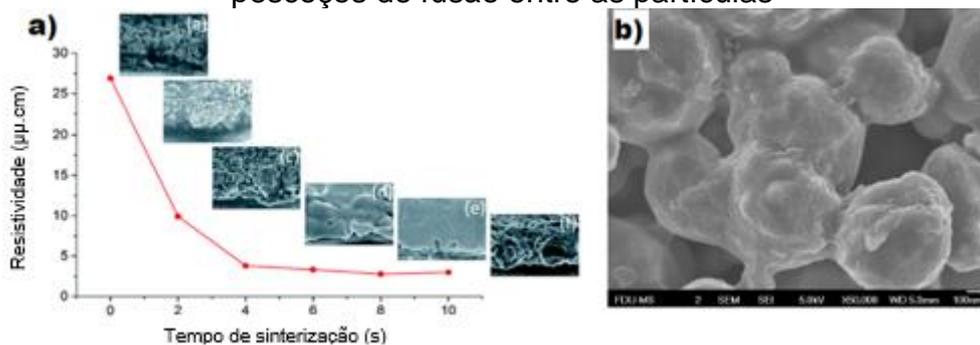
Fonte: Adaptado de Yang e Wang (2016, p.7201)

2.2.5. Influência do tempo e temperatura na resistividade

Temperatura e tempo são fatores fundamentais para formação dos filmes. Dessa forma, Zacharatos *et al.* (2018) testou a formação do filme com tinta de nanopartículas de prata em diferentes temperaturas durante 4h em forno. Ficou constatado que a resistividade mínima ocorreu com maior tempo e temperatura, sendo 300 °C o melhor resultado. Isso acontece porque há mais tempo e temperatura para fusão entre as partículas, tornando o filme mais denso e homogêneo.

O trabalho de Mo *et al.* (2019) usou sinterização a laser para mostrar que maior tempo de aplicação, a resistividade cai. Porém, estabiliza a partir de 8 segundos sob ação do raio laser indicado na Figura 21 (a). Pode se ver também que há redução da rugosidade, deixando o filme mais liso. A formação de pescoços pela sinterização entre as nanopartículas pode ser vista no MEV da Figura 21 (b). Esses são os contatos por onde passa a corrente elétrica. Quanto maior a quantidade de interligação entre as nanopartículas, maior a densidade do material condutor e menor a resistividade.

Figura 21 – a) Resistividade por tempo de sinterização, b) MEV detalhe dos pescoços de fusão entre as partículas



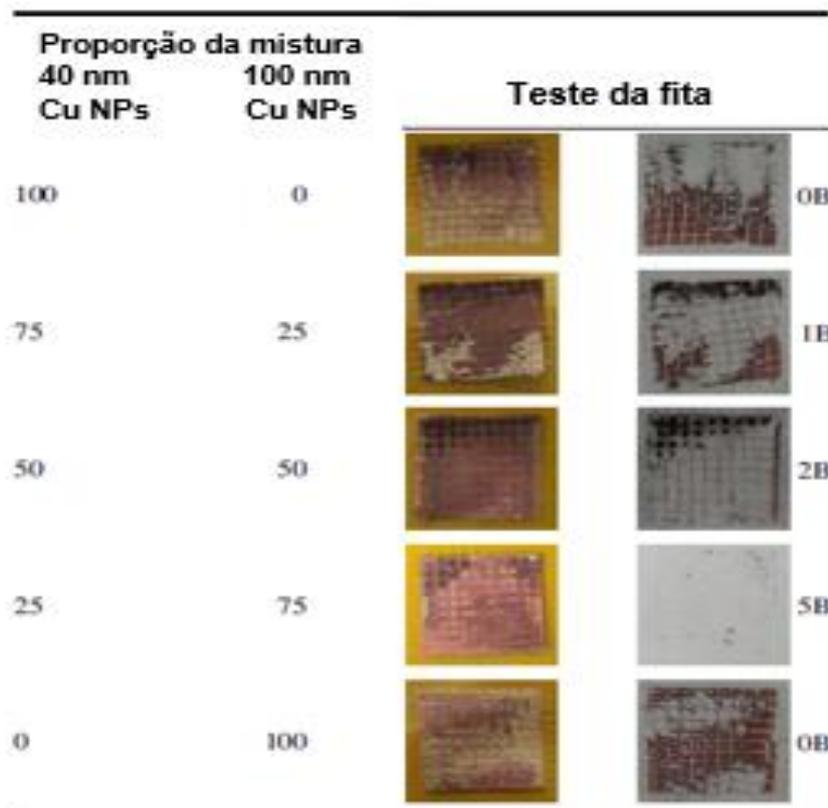
Fonte: Adaptado de a) Mo *et al.*, (2019), b) Qi *et al.*, (p.12673, 2019)

2.2.6 Adesão de filmes condutivos

Esta pesquisa usou vidro para testes de resistividade, blindagem e adesão ao substrato, mas também as tintas foram testadas sobre epóxi usado nos chips. A rugosidade do substrato interfere na aderência, uma vez que é necessário a fusão nanopartículas sobre este para a ancoragem. No caso do grafeno, geralmente são usados polímeros (*binder*) que prendem as folhas na superfície. Um trabalho avaliou a adesão de nanopartículas de cobre após a sinterização foi apresentado por Mukai *et al.* (2016). Neste realizou-se uma limpeza com plasma sobre o epóxi para melhorar a superfície de contato, seguido da aplicação de uma resina para reduzir a tensão superficial do substrato para aplicação da tinta de cobre. De acordo com os autores, foi necessário reduzir a rugosidade para evitar que o filme se desprendesse. Outro estudo proposto por Yu *et al.* (2017) usou o teste de adesão de acordo com a norma ASTM d3359. Resumidamente, no teste é aplicado uma fita adesiva sobre o filme, e quando esta é retirada, a quantidade de material presa a fita é avaliada em escala de que vai de ruim 0B (muito material aderido) a excelente 5B (nenhum material aderido). Os experimentos usaram pulsos de luz, para fazer a sinterização do filme. Os resultados indicaram que a adesão foi ruim quando se usou um tamanho único de nanopartícula de cobre. Todavia, uma mistura de tamanhos gerou uma melhora na adesão, sendo que o melhor resultado foi com os diâmetros de 40 nm (25%) e 100 nm (25%) com potência do pulso de luz de 6 J/cm². Os melhores resultados de aderência também apresentaram menor resistividade. Foi verificado que os resultados ruins ocorreram devido a não remoção da oxidação das nanopartículas pelos pulsos

de luz, além da evaporação indadequada do PVP. Os resultados podem ser vistos na Figura 22.

Figura 22 – Proporção em peso Cu nanopartículas 40 e 100 nm e sua adesão.



Fonte: Adaptado de Yu *et al.*, (p. 4, 2017).

A revisão da literatura sobre nanomateriais, elaboração de tinta, sua aplicação e o tratamento térmico apresentou diversas características que podem variar e interferir na resistividade elétrica dos filmes condutivos, uma vez que alta condutividade aumenta a eficiência de blindagem. Por isso, as Tabelas 4 e 5 mostram as relações entre estas características mais importantes e suas influências sobre a resistividade.

Tabela 4 – Características da tinta Cu-Ag e a interferência na resistividade

Característica	Alteração	Explicação	Resistividade
Morfologia	Encapsulante	Encapsulantes direcionam o crescimento do cristal em forma cúbica e alongada. Mott <i>et al.</i> (2007). Pág. 27	Diversificar o as formas em hastes, nanopartículas e flocos, melhoram a condutividade. Yang <i>et al.</i> (2012) Página 42
Tamanho	Encapsulante	Agentes como PVP com concentração molar maior, aumenta o tamanho da NP. Jeong <i>et al.</i> (2008). Pág 31	Redução do tamanho contribui na temperatura de síntese, melhorando a condutividade. Li <i>et al.</i> (2018). Pag 31

Característica	Alteração	Explicação	Resistividade
	Encapsulante	O PVP forma um filme que evita a oxidação da nanopartícula. Liu <i>et al.</i> , (2019). Pág. 33	
	pH	O aumento do pH reduz a oxidação do cobre Engels <i>et al.</i> (2010)). Pág. 32	
Concentração	% massa	Maior fração mássica, aumenta a condutividade. Yang <i>et al.</i> (2012). Pág 43	Aumento da percolação reduz a resistividade Yang <i>et al.</i> (2012) Pávia 42
Dispersão	Encapsulante	Excesso de PVP provoca aglomeração das nanopartículas. Zhao <i>et al.</i> (2017). Pág. 23	Aglomerados aumenta o risco de entupimento do método de aplicação e dificulta a sinterização Liu <i>et al.</i> (2019)
	pH	Aumento do pH interfere no alongamento de polímeros permitindo formação de aglomerados (PVP) Liu <i>et al.</i> (2019). Pág 33.	
Tempo e temperatura	Solventes	Os solventes voláteis evaporam a determinada temperatura. Wu (2017). Pág 42	Um maior tempo e temperatura melhoram a sinterização e condutividade (MO <i>et al.</i> , 2019). Pág 42
	Encapsulante	Agentes suspensivos são degradados a determinada temperatura. Wu (2017). Pág 42	

Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Tabela 5 - Características da tinta de grafeno e a interferência na resistividade

Característica	Alteração	Explicação	Resistividade
Qualidade	Tipo	Grafeno puro é hidrofóbico, mas GOR tem dispersão em solventes polares, devido aos grupos funcionais. Yang e Wang (2016) Pág. 33.	Grafeno puro tem melhor condutividade que OG e OGr (CHOI <i>et al.</i> , 2010). Pág. 33
	Espessura	Grafenos mono camadas ou poucas camadas têm melhor condutividade.	A mobilidade dos elétrons ocorre nas camadas superficiais, reduzindo a resistividade (HAN <i>et al.</i> , 2013).
Tamanho lateral	Comprimento	Grafeno com maior razão de aspecto necessita uma quantidade menor de deposição (WAN <i>et al.</i> , 2017).	A redução do número de folhas reduz a espessura do filme e a resistência entre elas.
Concentração	% em massa	O aumento no teor aumenta a percolação. Yang e Wang (2016). Pág. 41. Porém, maior teor gera descontinuidade Shen <i>et al.</i> (2020) Pág. 36	A maior concentração reduz a resistividade. Yang e Wang (2016). Pág. 41.
Dispersão	Estabilizantes	CMC facilita a dispersão em água. Sinar e Knopf (2018) Pág. 36	CMC é isolante e aumenta a resistividade Sinar e Knopf (2018) Pág. 36
	Solventes	Relação dos solventes altera a molhabilidade da dispersão. Li <i>et al.</i> (2013). Pág. 39	A deposição homogênea e bem espalhada das folhas reduz a resistividade (ZHAO <i>et al.</i> , 2018). Pág 39
	Dispersantes	Dispersantes altera a tensão superficial da dispersão. Shen <i>et al.</i> (2020) Pág 39	

Fonte: Elaborado pelo autor 2023

2.3 BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA

A interferência eletromagnética é a geração de uma energia transmitida por radiação ou condução de um dispositivo (gerador) que pode interferir no funcionamento de outro (receptor). Essa energia pode produzir uma interferência ou falha do equipamento ou sistema. A blindagem é o mecanismo utilizado para que a fonte geradora do ruído seja isolada do meio, de forma a reduzir ou eliminar esta perturbação. Este fenômeno pode ocorrer entre os componentes de um mesmo dispositivo, como um chip, chamado (intra-sistema) ou em componentes externos, como uma placa de circuito impresso (inter-sistema). Também é necessário entender o comportamento do campo elétrico (E) e o magnético (H) da onda eletromagnética, pois para cada um destes, haverá um mecanismo de atenuação. A blindagem para campo elétrico da onda, se dá pelo princípio da gaiola de Faraday, em que um campo elétrico externo, ao passar por uma caixa condutora fechada, produzirá um campo elétrico interno que anulará o primeiro, tornando nulo ($E=0$). Portanto, é importante que o material tenha alta condutividade (σ), pois a intensidade do campo elétrico é refletida. Este mecanismo é chamado de perda ou atenuação por reflexão que também atua na componente magnética (OTTO, 1988). Já o campo magnético da onda, a blindagem depende da permeabilidade magnética (μ), contribuindo para que a perda ou atenuação por absorção. Dependendo da espessura e da frequência de oscilação, pode haver a perda por multi-reflexão dos campos. (OTTO, 1988). A revisão da literatura desta pesquisa foi direcionada ao mecanismo de perda por reflexão. A ótima condutividade é a principal propriedade a ser alcançada. Por isso, o embasamento de fatores como a produção de nanomaterias, elaboração da tinta, formação dos filmes foram mostrados nos subcapítulos anteriores.

2.3.1 Eficiência de blindagem

A blindagem pode ser realizada por placas metálicas em baixas frequências ou filmes finos metálicos em altas frequências (acima 30 MHz). Segundo Williams (2016), a diferença de amplitude do campo elétrico incidente (E_0) e o refletido (E_r) em um material condutor de espessura fina, é chamado de perda ou atenuação por reflexão (Figura 23 b). A onda eletromagnética induz uma corrente superficial que tende a acumular os portadores de carga com aumento da frequência, criando o chamado

efeito pelicular (δ). Esta camada condutiva é a espessura necessária para atenuar 37% da intensidade do campo elétrico inicial da onda, cuja fórmula é apresentada na Equação 2.1 (SIM *et al.*, 2019). O princípio da reflexão semelhante a um espelho e depende somente da condutividade superficial.

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi f \mu \sigma}} \text{ (m)} \quad (2.1)$$

Onde f a frequência, μ é a permeabilidade no vácuo e σ é a condutividade elétrica. A Tabela 6 mostra o efeito pelicular de diferentes materiais, por isso a importância do material empregado nos filmes condutivos, sua alta condutividade ou baixa resistividade são fundamentais para perda por reflexão.

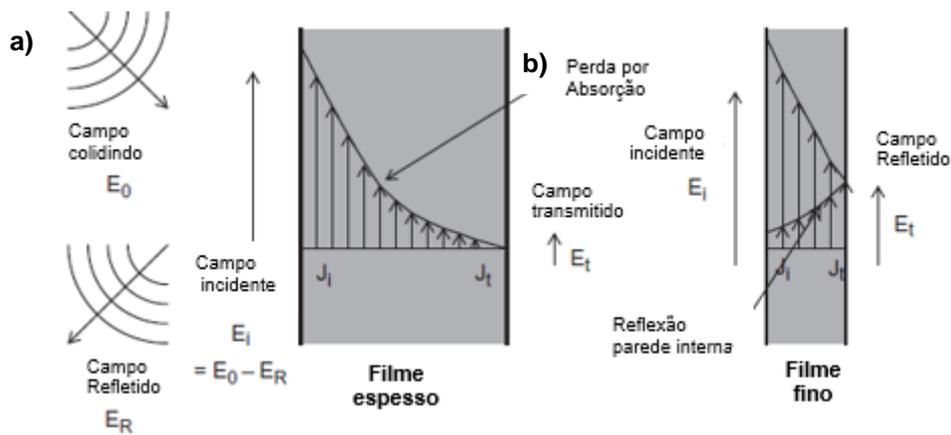
Tabela 6 – Efeito pelicular de diferentes metais em diferentes frequências

Frequência	Cobre (pol.)	Alumínio (pol.)	Aço (pol.)	Mumetal (pol.)
60 Hz	0,335	0,429	0,034	0,014
1 KHz	0,082	0,105	0,008	0,011
100 KHz	0,008	0,011	0,0008	-
1MHz	0,003	0,003	0,0003	-
10 MHz	0,0008	0,001	0,0001	-
100 MHz	0,00026	0,0003	0,00008	-
1000 MHz	0,00008	0,00001	0,00004	-

Fonte: adaptado de Otto (p.167, 1988)

A perda ou atenuação por absorção é mostrada na Figura 23 (a). Na atenuação apresentada, uma corrente gerada por um campo elétrico incidente (E_0) provoca uma série de correntes internas (J_i) ao longo da cobertura espessa, pois quanto maior a espessura e impedância do material, melhor a atenuação pela atenuação destas correntes ao longo deste filme. Além do mais, corrente induzida que atravessa o material até o outro lado da cobertura é chamada corrente transmitida (J_t). Ela gera um campo transmitido (E_t). A razão entre componente da onda do campo elétrico incidente e a transmitida (E_0/E_t) é chamada de eficiência de blindagem por absorção (WILLIAMS, 2016).

Figura 23 – Absorção e reflexão de campo elétrico em filme espesso e fino.



Fonte: Adaptado de Williams (2016, p. 436)

De acordo com Otto (1988), a blindagem é dada pela atenuação das intensidades dos campos elétrico, magnético ou potência, expressa de acordo com as Equações 2.2, 2.3 e 2.4:

$$EB_E = T = 20 \text{ Log} \left(\frac{E_0}{E_1} \right) \text{ (dB)} \quad (2.2)$$

$$EB_H = A = 20 \text{ Log} \left(\frac{H_0}{H_1} \right) \text{ (dB)} \quad (2.3)$$

$$EB_P = 10 \text{ Log} \left(\frac{P_0}{P_1} \right) \text{ (dB)} \quad (2.4)$$

Onde (E_0) e (H_0) são os campos incidentes (E_1) e (H_1) são os campos transmitidos. No caso (P_0) potência incidente e (P_1) potência transmitida. Outra maneira de medir a eficiência de blindagem é dada pela Equação 2.5:

$$EB = A + R + M \text{ (dB)} \quad (2.5)$$

A componente A é referente a perda por absorção que depende da espessura do material, da permissividade elétrica e permeabilidade magnética do material (WILLIAMS, 2016). À medida que aumenta a frequência da onda eletromagnética no espectro, aumenta também o domínio de A na eficiência de blindagem (WILLIAMS, 2016). A componente R é a perda por reflexão da Equação 2.5 e está condicionada diferença entre a impedância do meio de transmissão e do material a ser medido, neste caso, o filme condutivo. Esta componente R depende da condutividade e permeabilidade do material, além da frequência da onda. Segundo Otto (1988) a perda por reflexão ocorre pela diferença de impedância dos meios. Além do mais, considera-

se que a componente do campo elétrico é dominante para reflexão e vai diminuindo com o aumento da frequência, ao contrário da componente magnética da onda, que aumenta. O fator M é usado para medir multi-reflexões internas quando uma onda incide em filmes finos. Esta onda fica refletindo internamente no filme e frequências acima de 10 GHz. Este fator é desconsiderado para filmes espessos, cuja perda por absorção (A) é acima de 9 (dB) (WANG *et al*, 2018).

Durante o desenvolvimento do projeto para blindagem, é importante escolher o método adequado para medição da eficiência na atenuação da onda eletromagnética. O método precisa ter confiabilidade, repetibilidade, redução de erros de medida, além de garantir comparativo entre diferentes materiais planares (filmes). Assim, Geetha *et al.* (2009) fez uma revisão e mostrou que o método de transmissão coaxial é o mais preciso pela repetibilidade e confiança. Essa pesquisa adotou esse método de acordo com norma ASTM d4935, usado para testar a atenuação de ondas planas em materiais planares.

A medição da blindagem pode ser realizada por fonte geradora de sinais que testam a potência refletida e a transmitida em uma linha de transmissão. O primeiro pode ser um osciloscópio, o segundo pode usar um analisador de rede vetorial ou (ARV) que é mais preciso para determinar comprimentos de ondas com pequenas incertezas (SHAN *et al.*, 2012). Sendo assim, foi adotado o ARV nesse estudo, pois mede tanto as amplitudes de onda como as fases de sinais (WANG *et al.*, 2018). O mesmo autor comenta que o analisador possui duas portas. Desta forma, a onda incidente é transmitida através do material de uma porta a outra, sendo matematicamente representadas pelos parâmetros S. O parâmetro S_{11} se refere a onda refletida (R) na Porta 1, enquanto S_{12} é a onda transmitida (T) na porta 1. Da mesma forma parâmetro S_{22} se refere a onda refletida (R) na Porta 2, enquanto S_{21} é a onda transmitida (T) na porta 2. A absorção (A) por parâmetros S é calculada através de $A + T + R = 1$, onde $R = |S_{11}|^2$, $T = |S_{12}|^2$. A eficiência total de blindagem pode ser calculada através da Equação 2.6. Substituindo $T = |S_{12}|^2$ em lugar de (P_0/P_1) da Equação 2.4, ficará: $-10 \log T$. Por isso, o $(EB)_{Total}$. por parâmetros S é dado pela Equação 2.6:

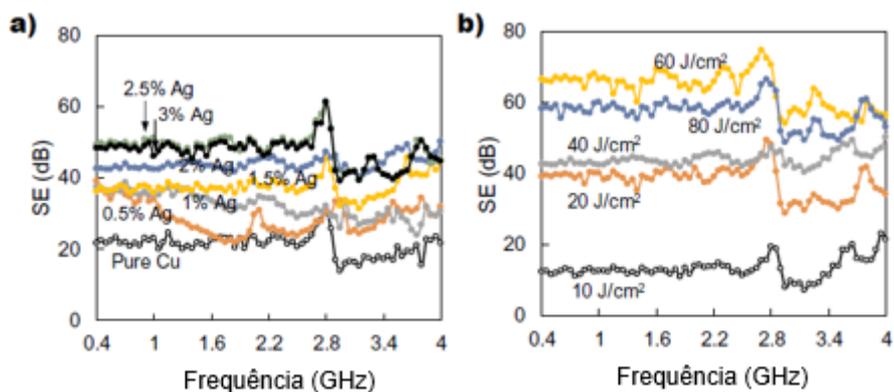
$$EB_{Total} = 10 \text{ Log} \left(\frac{1}{|S_{12}|^2} \right) \text{ (dB)} \quad (2.6)$$

2.3.2 Eficiência de Blindagem em filmes condutivos

Após a apresentação dos conceitos de blindagem eletromagnética, são apresentados o uso de filmes condutivos compostos por nanopartículas metálicas, grafeno e mistos.

O trabalho de *Sim et. al* (2019) produziu filmes de tintas de decomposição metal-orgânica de cobre com adição de prata com sinterização a laser, usando método de medição da blindagem pela norma ASTM d4935. Os resultados da EB podem ser visualizados na Figura 24. Evidenciou-se que o aumento do teor de prata, saindo de uma resistividade $680 (\mu\Omega \cdot \text{cm})$ do cobre puro para $67 (\mu\Omega \cdot \text{cm})$ com 2.5% em massa/massa de Ag, produziu um EB de 61 dB em 1 GHz com potência de $60 (\text{J}/\text{cm}^2)$. Atribui-se que a prata reduz a porosidade, deixando mais denso o filme, além de ser mais fácil sinterizar. Embora, o aumento do teor (3,0% Ag) e potência do laser para ($80\text{J}/\text{cm}^2$) piorou o EB, devido ao surgimento de CuO_2 . Neste trabalho verificou-se que as propriedades apresentadas sobre oxidação do Cu, densidade do filme e resistividade, influenciam a eficiência de blindagem.

Figura 24 – a) EB em função % Ag, b) EB em função da potência do pulso (J/cm^2)

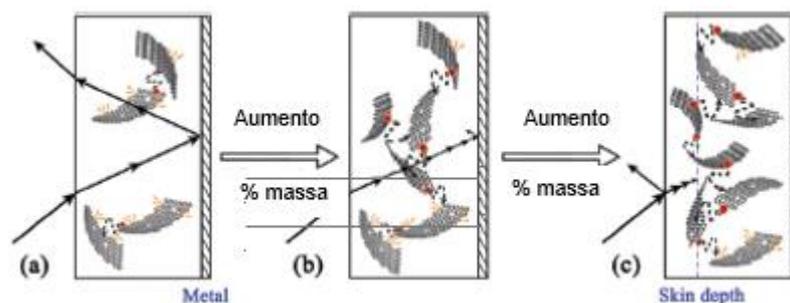


Fonte: Adaptado de *Sim et al.*, (p.148, 2019)

O trabalho de *Paramar et al.* (2019) usou óxido de grafeno reduzido para elaboração de tinta com percentuais de 0,5%, 1,0% e 2,0% (massa/volume) a fim de medir a eficiência de blindagem do filme de OGr com espessura de 0,4 mm. Também foram usadas partículas de níquel (Ni) e magnetita (Fe_3O_4) para avaliar suas contribuições a blindagem. O uso apenas com grafeno mostrou que a eficiência de blindagem ficou em torno dos -10 a -12 dB com espectro na banda-X (8 a 12 GHz). O aumento da blindagem ocorreu pelo aumento do teor de grafeno da tinta, isto é, pela

maior quantidade de folhas de OGr sobrepostas. Esse mecanismo foi explicado por Cao *et al.*, (2018) que mostrou o incremento da massa de grafeno presente no filme, reduz a impedância e aumenta a atenuação por absorção (Figura 25).

Figura 25 – a) Situações de absorção de micro-ondas. a) alta impedância e baixa atenuação, b) boa absorção e impedância, c) baixa impedância e alta atenuação.



Fonte: Adaptado de Cao *et al.*, (p. 4591, 2018)

2.3.3 Blindagem eletromagnética em chips

A blindagem contra interferência eletromagnética em semicondutores é exigida para que estes possam desempenhar suas funções com eficiência, evitando perda de rendimento, falhas ou queima. De acordo com Redouté e Steyaert (2010), o desenvolvimento da blindagem para componentes eletrônicos passa por um projeto adequado de compatibilidade eletromagnética. O uso da blindagem contra interferências eletromagnéticas é para evitar os problemas de performance dos dispositivos internos (ICs), garantindo que nenhum componente prejudique o desempenho de outros em uma placa de circuito impresso, por exemplo.

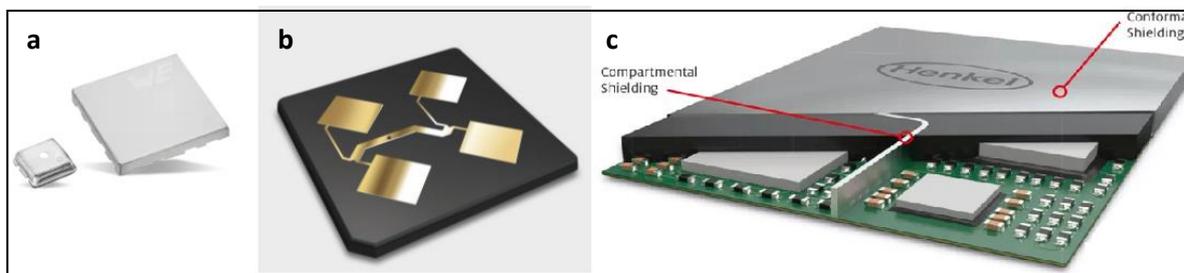
O método mais usado para blindagem de chips é aplicação de capas metálicas, geralmente de ligas de mumetal, Ni/Fe ou alumínio cobrindo o epóxi do dispositivo. Porém a exigência de redução de custos e da espessura do material, fez com que novas soluções e materiais fossem empregados, demonstrado abaixo (WILLIAMS, 2016):

- galvanização – deposição de metal produz uma camada bem fina, geralmente níquel, tendo ótima condutividade e custo competitivo;

- metalização a vácuo – um alvo de metal é bombardeado por plasma, produzindo no substrato um fino filme condutivo com ótima adesão, no entanto, o custo do equipamento (*sputtering*) é elevado;
- folhas metálicas – são usadas geralmente folhas de cobre que possuem adesivo, sendo aplicada sobre o material a ser isolado;
- compósitos – são conhecidos por MXenes, geralmente compostos por um metal de transição como Ti ou Cr, material como Al ou Si e o “X” que é C ou N. Esta aplicação tem ótimo desempenho de blindagem também para componente magnético, porém, os mecanismos de elaboração da cobertura envolvem técnicas complexas;
- tintas condutivas – é o uso de tintas contendo micro e nanomateriais condutores que depositados sobre o epoxi por *spray*, produzem um filme condutivo após processo térmico. Este foi o método adotado nesta pesquisa.

Portanto, existem diferentes formas de desenvolver blindagem para chips eletrônicos, sendo necessário a pesquisa dos materiais empregados e a forma de aplicação industrial, estando alguns apresentados na Figura 26.

Figura 26 – a) Chapa metálica, b) Galvanização c) Tinta condutiva.



Fonte: a) Würth | Mouser, b) Active Mold Packaging (AMP) Technology | LDKF
c) EMI Shielding and SinterInks for 5G RF components

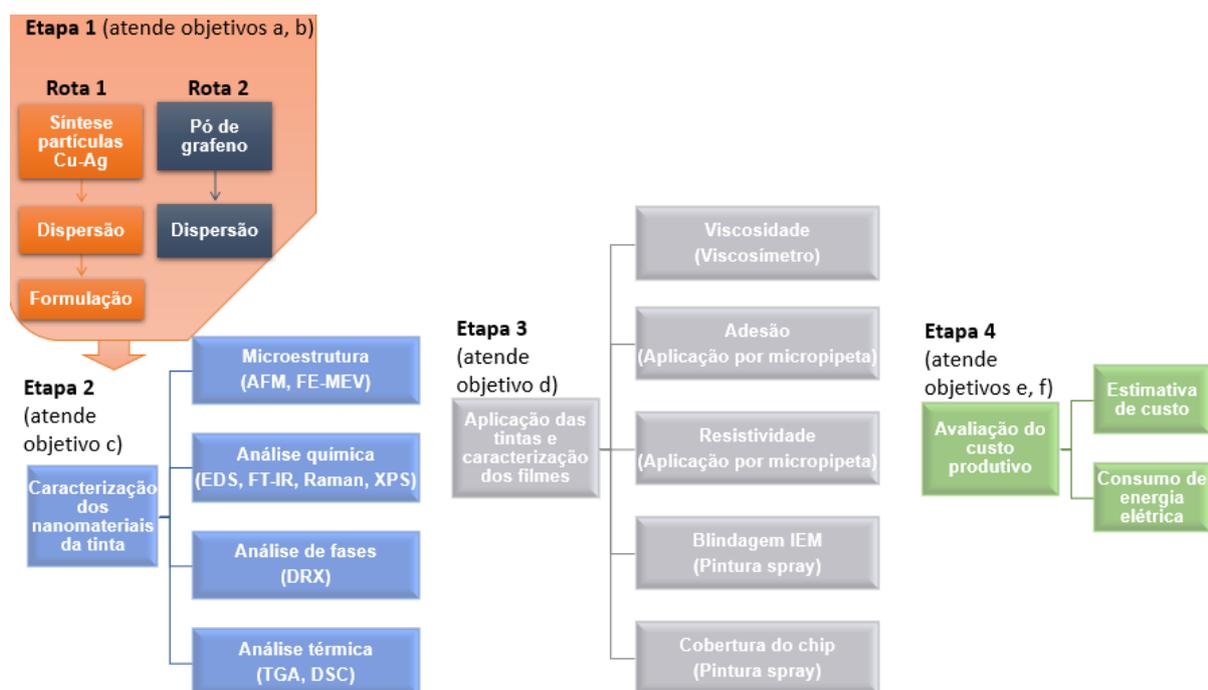
Por se tratar de uma aplicação na etapa produtiva final do SiP, há alguns requisitos de qualidade a serem alcançados que direcionaram o desenvolvimento dos materiais e os métodos desta pesquisa. A cobertura condutiva, de acordo com Williams (2016) e Redouté e Steyaert (2010), deve recobrir toda a extensão do chip e suas laterais, exceto a base porque neste local possui os contatos elétricos para uso do dispositivo. Assim, se faz necessário que os requisitos sejam atendidos da seguinte forma:

- a espessura limitada: devido a aplicação do chip em outros equipamentos eletrônicos, a fim de que se utilize o menor espaço possível;
- temperatura adequada: o SiP possui componentes eletrônicos e substrato que resistem a temperatura limitada de tratamento térmico para evitar sua degradação;
- a adesão ao epóxi: o filme condutivo deve ter ótima adesão, para manter o empacotamento do dispositivo e evitar o desgaste por abrasão durante a montagem sobre outros dispositivos eletrônicos;
- baixa resistividade e a blindagem eletromagnética: este é a principal atributo técnico a ser atendido, já que a baixa resistividade aumenta a eficiência de blindagem por reflexão em baixas frequências (<5 GHz).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O método proposto neste doutorado foi baseado no estado da arte apresentado na revisão da literatura desta pesquisa. Também foi considerado os aspectos científicos e ineditismo para desenvolvimento de um produto (tinta condutiva) para aplicação por *spray*, utilizando reagentes para mitigar os impactos ambientais. A parte experimental foi desenvolvida no Laboratório de Eletrônica Flexível (Flexlab) do itt Chip, sendo algumas caracterizações realizadas no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat), no Instituto Tecnológico de Paleocanografia e Mudanças Climáticas (itt OCEANEON) e outros institutos de pesquisa dentro da Unisinos. Além disso, parte das caracterizações dos materiais ocorreu durante o estágio doutoral no *Laboratory for Soft and Complex Matter (Softcomlab)* do Departamento de Física na *Norwegian University of Science and Technology (NTNU)*. O período de intercâmbio de sete meses foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) através do Programa de Doutorado Sanduíche no exterior - PDSE 2022. Este prazo foi estendido por mais um mês e financiado através do *Nano Impact Fund* do Laboratório de Nanotecnologia (Nanolab) da NTNU. Posto isto, a Figura esquemática 27 mostra as etapas e as caracterizações realizadas, de acordo como os objetivos do item 1.4.2.

Figura 27 – Etapas e análises da pesquisa de acordo com os objetivos específicos



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

As matérias-primas para síntese das micro e nanopartículas metálicas; o grafeno, os solventes, dispersantes e encapsulantes, para dispersão dos nanomateriais condutivos são descritos na Tabela 7. Os substratos utilizados na adesão foram o papel (Epson®), PET (KIJ 900 Coveme®), vidro comum e Epóxi (EMC).

Tabela 7 – Materiais usados na pesquisa.

Insumos	Fabricante	Grau de pureza, massa molar ou especificação	Função
Sulfato de cobre penta hidratado	Labsynth	249,68 g/mol	Sal de cobre para síntese micro e nanopartículas
Nitrato de prata	Labsynth	169,87 g/mol	Sal de prata para cobertura de micro e nanopartículas de Cu
Grafeno	2DM, CTNano, Grafin	95,9% C	Grafeno FLG usado como condutor elétrico
Óxido de grafeno reduzido	TecNano	99,420% C	Grafeno FLG usado como condutor elétrico
Polivinil pirrolidona (PVP)	Sigma Aldrich	360.000 g/mol	Polímero encapsulante e dispersante para partículas condutivas
Carbometilcelulose (CMC)	Labsynth	CAS: 9004-32-4	Polímero estabilizante e dispersante para partículas condutivas
Borohidreto de sódio	Sigma Aldrich	37,83 g/mol	Agente redutor para síntese Cu-Ag
Hidróxido de sódio	Labsynth	40,00 g/mol	Base para regular pH em síntese de partículas metálicas
Etilenoglicol	Labsynth	99%	Solvente para dispersão de partículas condutivas
Etanol	Química Moderna	95%	Solvente para dispersão de partículas condutivas
Etanolamina	Dinâmica Química	99%	Solvente para dispersão de partículas condutivas
Solsperse 20000	Labsynth	PA	Dispersante para dispersão de partículas condutivas
Ácido fórmico	Neon	95%	Agente para atmosfera redutora para filme condutivo de Cu e Cu-Ag
Polietileno dioxitieno-poliestireno sulfonato (PEDOT:PSS)	Metodologia de Rodrigues <i>et al.</i> , (2019)	Solução aquosa PEDOT:PSS (1:2.5)	Solução de polímero condutor para dispersão de partículas condutoras

3.1. ETAPA 1 – SÍNTESE E DISPERSÃO DOS MATERIAIS CONDUTIVOS

Foram testados sete métodos para síntese das micro e nanopartículas metálicas nesta pesquisa. Cada método foi identificado com um número principal com variação do segundo, de acordo com modificações dentro da mesma metodologia. Por exemplo, 7.X (o valor de X varia de acordo com modificações na elaboração da tinta base, como tempo de ultrassom, adição de solventes, etc). Esta dispersão das partículas de Cu-Ag em água, solventes e surfactantes foi chamada de tinta.

Da mesma forma, a dispersão em água do pó de grafeno, de diferentes qualidades e fornecedores, foi testada por seis métodos para elaborar a suspensão. As metodologias usadas se encontram no apêndice 1. As premissas para

desenvolvimento das tintas seguiram quatro parâmetros qualitativos apresentados por (MOŚCICKI *et al.*, 2017). As tintas de partículas metálicas e a suspensão de grafeno que atenderam estes requisitos, seguiram para os testes de caracterização dos nanomateriais e dos filmes produzidos.

3.1.1 Síntese e formulação da tinta de cobre e prata

A síntese se baseou em modificações de três metodologias apresentadas na Tabela 8. Resumidamente, foram produzidas as partículas de cobre de acordo com Liu *et al.* (2012), depois adicionou-se a prata como trabalho proposto por Shang *et al.* 2018 e as centrifugações e lavagens baseadas em (LEE *et al.*, 2015)

Tabela 8 – Metodologias modificadas para síntese de Cu-Ag

Método	Modificação	Referência
Síntese de partículas de Cu	Síntese das partículas de cobre sem secagem proposta. As partículas foram mantidas em meio líquido para depositar Ag sobre o núcleo.	Liu <i>et al</i> (2012)
Síntese de Cu-Ag	A partir da síntese das partículas de Cu proposto por Liu <i>et al.</i> (2012), foi adicionado AgNO ₃ em meio aquoso, sem NH ₃ OH proposto neste método	(SHANG <i>et al.</i> , 2018)
Síntese de Cu-Ag	Referência para centrifugações e lavagem das partículas de Cu-Ag	(Lee <i>et al.</i> , 2015)

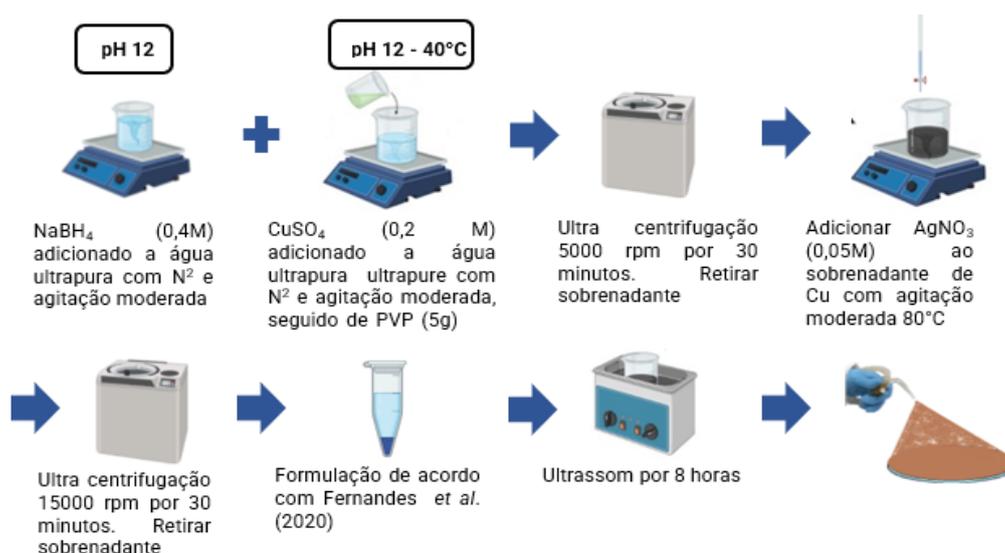
Fonte: Elaborado pelo autor 2023

A preparação iniciou pelas soluções aquosas de sulfato de cobre (0,2 M) e borohidreto de sódio (0,4 M), com borbulhamento de nitrogênio, para diminuir o oxigênio dissolvido. O pH foi ajustado para 12 com hidróxido de sódio em meio aquoso (15 M) em ambas as soluções. Em seguida houve adição de 5 g de PVP com massa molar 360.000 g/mol (PVP K360) na solução aquosa de sulfato de cobre sob agitação magnética a 40°C, sendo a mistura com cor azul escura mantida sob atmosfera de gás nitrogênio. Foi realizada a adição da solução de borohidreto de sódio que tornou a solução marrom, quando completada. Depois centrifugou-se a 5000 rpm por 30 minutos e foi coletado o sobrenadante, seguido da adição de solução aquosa de nitrato de prata (0,05 M), sob agitação constante a 60°C. As partículas foram lavadas com água ultrapura, separadas por centrifugação a 15.000 rpm por 30 minutos e

mantidas em meio úmido. Também foi realizada síntese com PVP com massa molar 10.000 g/mol (PVP K10). O objetivo foi avaliar a morfologia e tamanho das partículas com uso de um PVP com menor massa molar, baseado no estudo de Jeong *et al.* (2008).

Foi utilizada a formulação da tinta de prata, tipo I do trabalho de (FERNANDES *et al.*, 2020), para dispersão das partículas. A resistividade alcançada neste trabalho citado foi baixa ($\sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$), cuja aplicação foi para antenas de identificação por rádio frequência. Por isso, a dispersão de micro e nanopartículas de Cu-Ag proposta nessa pesquisa, usa os mesmos solventes e dispersantes. Sua composição conta com, aproximadamente, 20% m/v (massa de sólidos/volume). A figura esquemática 28 apresenta um resumo da síntese e formulação.

Figura 28 – Esquema da síntese de micropartículas de Cu-Ag.



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

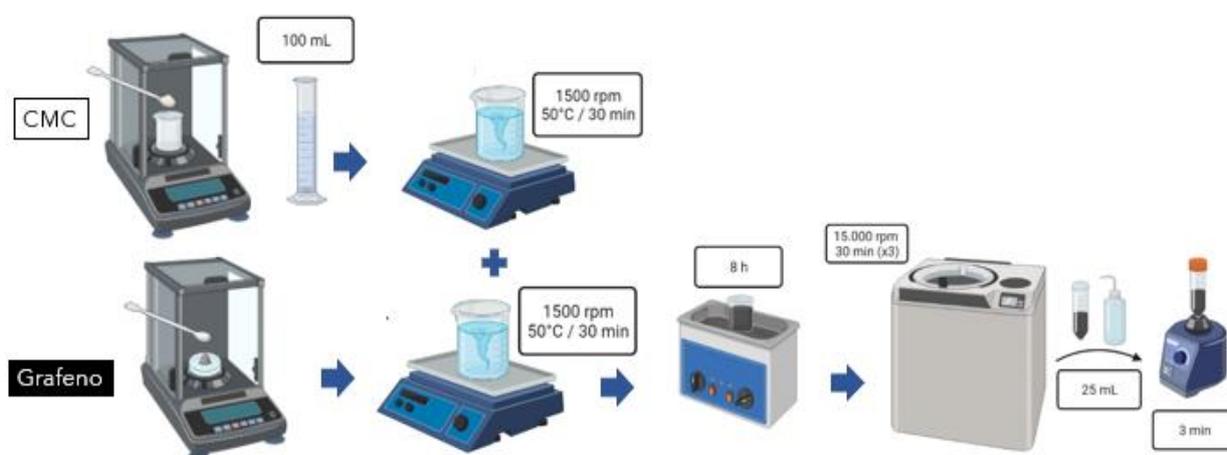
3.1.2 Suspensão de grafeno

O pó de grafeno foi o segundo material estudado. Diferentes qualidades do pó de três fornecedores foram testadas, sendo adotado o grafeno de poucas camadas e multicamadas da 2DM[®]. As informações técnicas do fabricante se encontram no Anexo 1. Foram testados diferentes métodos que estão demonstrados na tabela 2 do Apêndice 1. Destes, a suspensão 4.0 (ink G.0) apresentou o melhor desempenho. A metodologia foi uma modificação do proposto por Sinar e Knopf (2018), pois a

aplicação original da tinta, era para circuitos capacitivos. Neste método, optou-se por não separar o grafeno mais espesso por centrifugação ou filtração, para aumento do rendimento de material condutivo (SECOR *et al.*, 2013).

A dispersão do pó de grafeno para elaborar a suspensão 4.0 iniciou com o preparo de uma solução 4 mg/ml, 6 mg/ml ou 8 mg/ml de carboximetilcelulose em 100 ml de água, dissolvido por agitação magnética a 1.500 rpm e 50 °C, até formar uma solução transparente. Em seguida, adicionou-se a mesma quantidade de pó de grafeno nesta solução (4 mg/ml, 6 mg/ml ou 8 mg/ml), isto é, proporção em massa de Grafeno:CMC foi de 1:1. As concentrações iniciais em massa de grafeno por volume da solução foram 1,6%, 2,4% e 3,2% (massa/volume). Após a adição do grafeno, manteve-se a agitação magnética 1.500 rpm e 50 °C por 30 minutos. Então, efetuou-se etapas de dispersão com ultrassom (8 h), seguido de uma etapa de centrifugação (15.000 rpm), para lavagem do CMC excedente. A retirada deste material é para evitar que afete as propriedades elétricas do filme, dado o caráter isolante do CMC. Com o precipitado obtido, após a retirada do sobrenadante, realizou-se uma redispersão em água com 1/4 um volume inicial. Por fim, levou-se ao vórtex por 3 minutos. O processo é descrito na Figura 29. As suspensões foram chamadas de 4.0 – 1,6%; 4.0 – 2,4% e 4.0 – 3,6% de acordo com sua relação massa/volume inicial.

Figura 29 – Esquema da elaboração da suspensão de grafeno



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

A fim de melhorar molhabilidade das suspensões 4.0 (1,6%, 2,4% e 3,6%) sobre os substratos, foram usados diferentes solventes, uma vez que a alta tensão superficial da água concentrava o menisco líquido em uma pequena área. O melhor

resultado foi a mistura de 70% v/v (volume/volume) das suspensões 4.0 com 30% v/v de álcool isopropílico (IPA), seguido de 3 min de vórtex. Assim, foi chamada de suspensão 4.7 – 1,1%; 4.7 – 1,6% e 4.7 – 2,4% m/v dada a diluição de 30% em volume pela adição de IPA.

Também foi realizada a redução da quantidade de CMC na suspensão 4.7 – 1,1%, nas proporções Grafeno:CMC de 1:1 para 1:0,5 e 1:0,1, uma vez que o estabilizante interfere na resistividade (Knopf *et al.*, 2016) e na blindagem, por consequência. A Tabela 9 mostra a composição das suspensões testadas.

Tabela 9 – Suspensões de grafeno

Nome da suspensão	Relação G:CMC	Concentração inicial mg/ml	Solventes	Referência
4.0 – 1,6%	1:1	4	100% água DI	Sinar e Knopf (2018)
4.0 – 2,4%	1:1	6	100% água DI	(SECOR <i>et al.</i> , 2013)
4.0 – 3,2%	1:1	8	100% água DI	
4.7 – 1,1%	1:1	2,8	70% água DI + 30% IPA	
4.7 – 1,6%	1:1	4,2	70% água DI + 30% IPA	
4.7 – 2,4%	1:1	5,6	70% água DI + 30% IPA	
4.7 – 1,6%	1:0,5	2,8	70% água DI + 30% IPA	
4.7 – 1,6%	1:0,1	2,8	70% água DI + 30% IPA	

Fonte: Elaborado pelo autor 2023

3.2 ETAPA 2 – CARACTERIZAÇÕES DOS NANOMATERIAIS DA TINTA

Para análise por MFA, MEV, EDS, micro Raman e XPS descritos na Tabela 10, foram utilizados substratos de Si/SiO₂ com 10 x 10 mm. Antes da deposição de cada tinta/suspensão, foram lavados com água deionizada e etanol 99,0% (3 vezes), seguido de ultrassom por 30 minutos. Depois de passar por estufa por 30 minutos, foram submetidos a plasma de oxigênio (5 minutos a 150W). A Tabela 10 mostra as caracterizações realizadas nos nanomateriais estudados nesta pesquisa, com o tipo de análise, motivo, amostragem, configuração, equipamento e local. As análises de imagem por AFM para avaliar morfologia e tamanho foram realizadas pelos *softwares Image J* e *Gwyddion* versão 2.61. Utilizou-se o *software Profex* ver 5.2.0. para os refinamentos por método *Rietveld* no DRX das partículas Cu-Ag.

Tabela 10 – Caracterizações dos materiais da tinta Cu-Ag e suspensão de grafeno.

Material	Análise	Tipo	Motivo	Amostra	Configuração	Equipamento/Local
Tinta Cu-Ag	Microestrutura	MFA	Avaliar a superfície, altura, tamanho e variação de fases.	Deposição de 10 µl da tinta diluída 1:10.000 em água DI sobre os <i>wafers</i> . As amostras foram secas ao ar em temperatura ambiente. Síntese com PVP K10 foi produzida com os mesmos critérios. Avaliação via <i>software</i> Gwyddion	A taxa de varredura foi de 1,0 e 0,37 Hz. Tamanho das imagens foram: 5, 2, e 0,5 µm (512 x 512 pts) com 100 nm de altura.	Multimode (Veeco) com ponteira de Si sem contato. Softcomlab (NTNU)
		FE-MEV	Avaliar a morfologia, tamanhos e agregação	Mesmo do item anterior com cobertura por <i>sputtering</i> de Pt/Pd 10 nm	Elétrons secundários, elétrons de retro espalhamento 4 a 10 kV	Field Emission modelo Apreo Nanolab (NTNU)
		DLS	Avaliar tamanho de partícula	Uso de ~0,5 ml de tinta diluída 1:10000 em água destilada (DI)	Solvente água, 3 ciclos de contagem	DS 9000 (Malvern). Softcomlab (NTNU)
	Química	EDS	Analisar a composição química elementar	Deposição de 10 µL da tinta diluída 1:10000 em água DI sobre os <i>wafers</i> . As amostras foram secas ao ar em temperatura ambiente	Pontual, <i>mapping</i> e <i>line scanning</i> . <i>Solid angle</i> (10mm WD) 0.03409 srad, 127 eV	Field Emission modelo Apreo Xmax (Oxford, 80 mm ² Nanolab (NTNU)
	Fases	DRX	Avaliar as fases cristalográficas de Cu, Ag e óxidos	1) ~ 500 mg da tinta seca em estufa por 6h a 60 °C 2) ~250 mg partículas da síntese com PVP 10.000, seca em estufa por 6h a 60 °C, passando por atm. redutora de 80% ác. Fórmico e 20% água DI a 180°C por 1h. 3) Filme pintado por spray passando pela mesma atmosfera do item 2 Refinamento <i>Reitfeld</i> através de <i>software</i> Profex nas 3 amostras.	Reflexão-transmissão com <i>spinner</i> , de 5 a 70 ° (2 teta), passo de 0,01 durante 350 s, tubo de Cu, 40 kV e 40 mA. fenda sollar 0,02 rad, máscara fixa de 10 mm	Empyrean, Panalytical (itt Oceaneon) Inst. Física (NTNU)
	Térmica	TGA	Avaliar a degradação de solventes	~ 15 mg de pó da tinta foi seca em estufa por 6h a 60 °C ~10 mg com as partículas produzidas na síntese PVP K10, seca em estufa por 6h a 60 °C, passando por atm. redutora de 80% Ac. Fórmico e 20% água DI	Aquecimento 10°C/min sob nitrogênio. Temperatura 25 a 800 °C	Softcomlab (NTNU)

Material	Análise	Tipo	Motivo	Amostra	Configuração	Equipamento/Local
Grafeno	Microestrutura	MFA	Avaliar a superfície, altura, tamanho e variação de fases.	Deposição de 10 µl da suspensão diluída 1:1.000 em água DI sobre os wafers. As amostras foram secas ao ar em temperatura ambiente. Uma amostra aquecida a 300°C por 1h. Avaliação via <i>software</i> Gwyddion	A taxa de varredura foi de 1,0 e 0,37 Hz. Tamanho das imagens foram: 5, 2, e 0,5 µm (512 x 512 pts) com 30 nm de resolução.	Multimode (Veeco) com ponteira de Si sem contato. Softcomlab (NTNU)
		FE-MEV	Avaliar a morfologia, estruturas, tamanhos	Mesmo do item anterior com cobertura por <i>sputtering</i> de Pt/Pd 10 nm	Elétrons secundários, elétrons de retro espalhamento 4 a 10 kV	Field Emission modelo Apreo Nanolab (NTNU)
		DLS	Granulometria	Uso de ~0,5 ml de suspensão diluída 1:1.000 em água destilada (DI)	Solvente água, 3 ciclos de contagem	DS 9000 (Malvern). Softcomlab (NTNU)
	Química	EDS	Analisar qualitativa da composição química	Deposição de 10 µl da suspensão diluída 1:1000 em água DI sobre os wafers. As amostras foram secar ao ar em temperatura ambiente. Uma amostra foi aquecida a 300°C,	Pontual, <i>mapping</i> e <i>line scanning</i> . <i>Solid angle</i> (10mm WD) 0.03409 srad, 127 eV	Field Emission modelo Apreo Xmax (Oxford, 80 mm ² Nanolab (NTNU)
		Micro Raman	Avaliar picos D, G e 2D do grafeno.	Deposição de 4 x 10 µl sobre os wafers de Si/SiO ₂ secos ao ar em temperatura ambiente. Pó de grafeno disperso em água (~1,6 mg/ml).	Laser com comprimento de onda 532 nm (100mW) e espectro de 100–3200 cm ⁻¹ .	Raman InVia Reflex Nanolab (NTNU)
		FT-IR	Detectar as bandas dos orgânicos	Amostras foram secas em forno a 60 °C por 6 horas em ~1g	Comprimento de onda entre 1000–3250 cm ⁻¹	Cary 630 (Agilent). Inst. Biologia (Unisinos)
		XPS	Avaliar ligações químicas da superfície e a relação C/O	Wafers de Si/SiO ₂ limpos e 10 µl foram pipetados quatro vezes até formar um filme da tinta de grafeno e do pó disperso em água	Energia de fóton de 1486,6eV. Resolução de energia foi de 0,4 eV a de 200 eV.	Espectrômetro SES2002 (Scienta) Dep. Física (NTNU)
	Térmica	ATG	Avaliar a degradação do CMC	~10 mg pó da suspensão 4.0 e somente pó de grafeno puro.	Aquecimento 10°C/min sob nitrogênio. Temperatura 25 a 800 °C	Softcomlab (NTNU)

3.3 ETAPA 3 – APLICAÇÕES DAS TINTAS E CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES

Esta etapa contempla aplicação da tinta/suspensão para formação dos filmes após tratamento térmico. As amostras foram pintadas por deposição (*casting*) para teste de adesão e resistividade. A pintura por spray foi usada nas amostras para avaliação por DRX, teste de blindagem e cobertura do chip. Lâminas de microscópio foram usadas na caracterização elétrica e discos de vidro para medição da blindagem. Estes foram previamente limpos, com etanol em ultrassom e tratados com plasma de oxigênio, por 5 minutos a 150 W. Considerou-se cada deposição de 80 µl por micropipeta (*casting*) como uma camada de tinta.

Na pintura por *spray*, cada passagem com a pistola de pintura (aerógrafo marca Steula, modelo BC 66), ao longo de todo o dispositivo (SiP) ou disco de vidro até formar uma camada uniforme, foi considerada uma camada (demão). O epóxi usado no encapsulamento do chip foi usado como substrato para avaliar a microestrutura por MEV, análise química por EDS e cobertura dos chips. Estes foram depositados sobre adesivo, previamente tratado com plasma, e pintados por *spray* em chapa aquecida a 175 °C. A Tabela 11 demonstra quais os substratos, tipo de pintura, preparação de amostras e tratamento térmico realizados.

Tabela 11 – Preparação de amostras para caracterizações dos filmes condutivos

Análise	Substrato	Pintura	Preparação de amostra	Tratamento térmico
Resistividade	Vidro	Deposição	Aplicação de 80µL com micropipeta (1 camada)	Sinterização a 100, 150, 175 e 200 °C durante 0,5 e 1 hora sob atmosfera redutora de nitrogênio e ácido fórmico em chapa aquecida.
Microestrutura e análise química	Epóxi	<i>Spray</i>	Pintura com 16 passadas	Sinterização a 175 °C durante 0,5 hora sob atmosfera redutora de nitrogênio e ácido fórmico em chapa aquecida.
Fases cristalográficas	Acrílico	<i>Spray</i>	Pintura com 16 passadas	Sinterização a 175 °C durante 0,5 hora sob atmosfera redutora de nitrogênio e ácido fórmico em chapa aquecida.
Teste de Blindagem	Vidro	<i>Spray</i>	Pintura com 16 passadas	Sinterização a 175 °C durante 1 hora sob atmosfera redutora de nitrogênio e ácido fórmico em chapa aquecida.
Cobertura chip	Epóxi	<i>Spray</i>	Pintura com 16 passadas	Sinterização a 175 °C durante 0,5 hora sob atmosfera redutora de nitrogênio e ácido fórmico em chapa aquecida.

Análise	Substrato	Pintura	Preparação de amostra	Tratamento térmico
Resistividade	Vidro	Deposição	Suspensões 4.0: 2 a 5 camadas Suspensões 4.7: 3 a 6 camadas	Secagem a 80 °C por 15 minutos por cada camada. Depois cura a 100, 150, 200, 250 e 300°C durante 1 hora em estufa
Microestrutura e Química	Epóxi	<i>Spray</i>	Suspensões 4.0: 20 passadas Suspensões 4.7: 24 passadas	Secagem a 80 °C durante aplicação. Depois cura a 150 °C durante 1 hora em estufa
Blindagem	Vidro	<i>Spray</i>	Suspensões 4.0: 20 passadas Suspensões 4.7: 24 passadas	Secagem a 80 °C durante aplicação em chapa aquecida. Depois cura a 300 °C durante 1 hora em estufa.
Cobertura chip	Epóxi	<i>Spray</i>	Suspensões 4.0: 20 passadas Suspensões 4.7: 24 passadas	Secagem a 80 °C durante aplicação. Depois cura a 150 °C durante 1 hora em estufa

Fonte: Elaborado pelo autor 2023

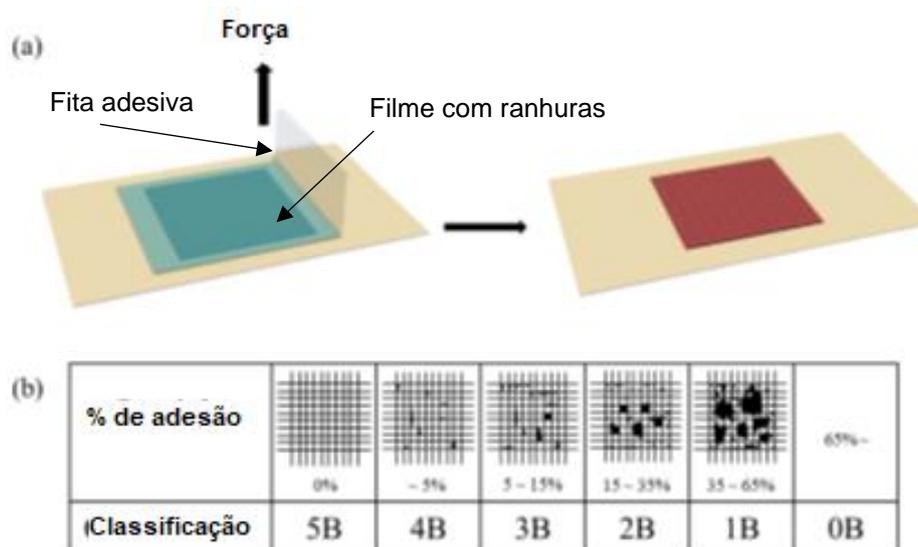
3.3.1 Viscosidade

A viscosidade da tinta e da suspensão foi determinada em temperatura ambiente e com velocidades de rotação variando entre 0 e 200 rpm, em viscosímetro (DV1-P, Brookfield) do LCVMAT da Unisinos.

3.3.2 Teste de adesão

A adesão da tinta foi avaliada em substratos de vidro, PET (Coveme), papel fotográfico (Epson®) e no epóxi do SiP, de acordo com a norma ASTM d3359-09 (Método de Teste B). Esse método utiliza um dispositivo que produz ranhuras ortogonais de 1 mm de espessura sobre o filme. Em seguida aplica-se uma fita adesiva da 3M® sobre o filme, retirando-se um minuto depois (Figura 30 a). Assim, de acordo com a quantidade de material que fica depositado na fita, classifica-se em uma escala de 0B (inadequado) a 5B (excelente) como mostrado na Figura 30 (b). As amostras foram produzidas com a deposição de 80 µl, (uma camada), seguido de sinterização a 175 °C para filme de Cu-Ag. O filme de grafeno foi seco a 80 °C e depois 300 °C para cura, exceto papel por limitações de temperatura.

Figura 30 – a) Método de aplicação, b) Classificação da adesão

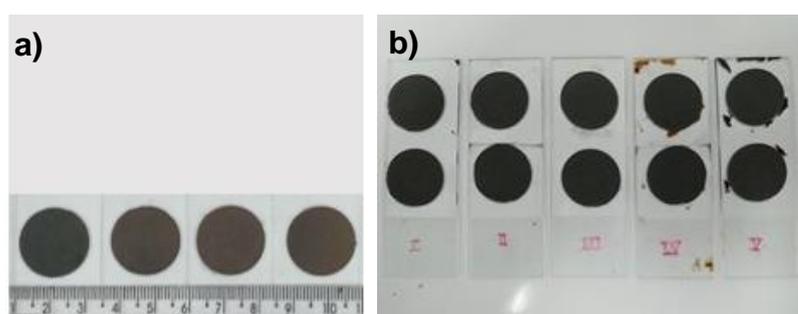


Fonte: Adaptado de Yu *et al.*, (2017)

3.3.3 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica seguiu a metodologia proposta por Fernandes *et al.* (2020). Primeiro o perfilômetro D-500, KLA (Tencor) mediu a espessura transversal entre duas ranhuras paralelas nos filmes condutivos. A profundidade das ranhuras foi até o substrato de vidro, seguido da passagem da ponteira do por três vezes. Com o valor médio da espessura, testou-se a resistividade e condutividade elétrica dos filmes através do método de quatro pontas. Foram realizadas dezoito medições por amostra com correntes elétricas de 0,01; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; e 10 mA. Um *software* ligado ao medidor de quatro pontas calculou a resistividade e condutividade médias. A Fotografia 1 demonstra as amostras produzidas por deposição da tinta/suspensão.

Fotografia 1 – Amostras produzidas por deposição para teste de resistividade a) tinta de Cu-Ag, b) suspensão de grafeno 4.0 e 4.7



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

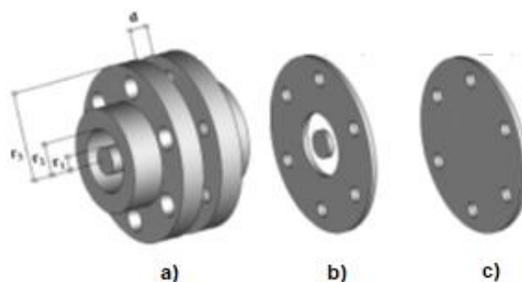
3.3.4 Caracterização microestrutural, química e de fases cristalinas

O epóxi do chip foi previamente limpo com etanol e água ultrapura para avaliação por MEV e EDS. Também foi usado um amostrador acrílico para pintura com tinta Cu-Ag para avaliar as fases cristalográficas através de DRX. As amostras foram pintadas por aerógrafo com o substrato colocado sobre chapa aquecida e o número passadas apresentadas na Tabela 11. A avaliação microestrutural por MEV e as análises químicas por EDS foram feitas com equipamento EVO MA 15, (Zeiss), sendo que a cristalografia usou DRX através do difractômetro (Empyrean, Panalytical) do itt Oceaneon.

3.3.5 Teste de eficiência de blindagem

A medição da eficiência de blindagem é realizada de acordo com a norma ASTM d4935. Esse método é do tipo coaxial apresentado no subcapítulo 2.3.1. As duas amostras (referência e carga) são do mesmo material. A Figura 31 mostra o dispositivo biflagelado e as amostras, de acordo com (SARTO *et al.*, 2006).

Figura 31 – a) Dispositivo, b) Amostra referência, c) Amostra teste

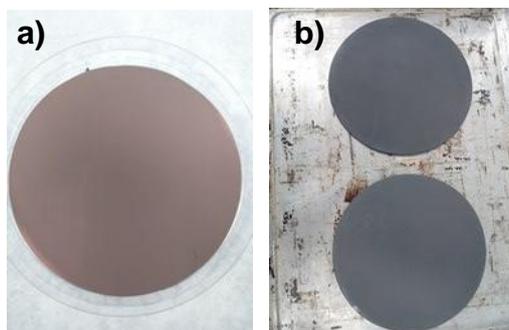


Fonte: Adaptado de Sarto *et al.*, (p. 332, 2006)

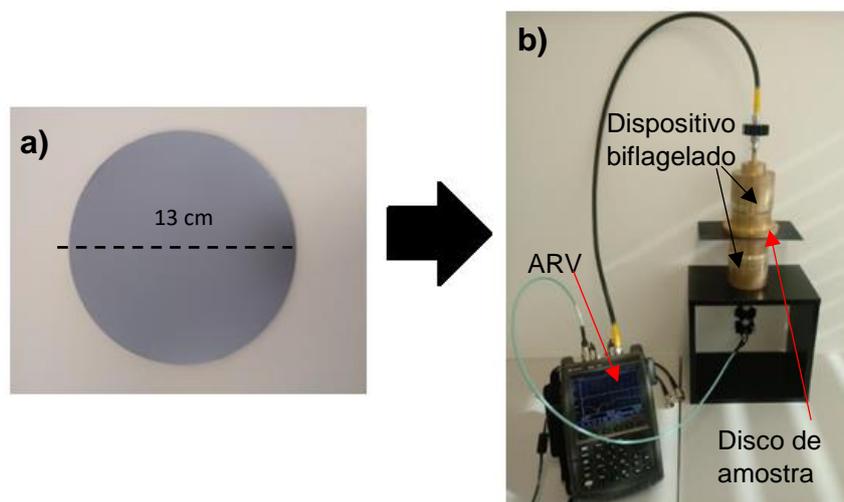
A medição deve ser realizada por um gerador fonte de sinal senoidal sobre a faixa desejada de frequência com impedância de saída de 50Ω para minimizar os reflexos causados pela amostra. Pode-se usar também um analisador de espectro (ARV) ou um medidor de intensidade de campo. Primeiramente coloca-se a amostra de referência entre as duas metades do dispositivo, sendo medido o parâmetro S_{21} . Depois mede-se a S_{21} da amostra teste. A eficiência de blindagem é referente a diferença das intensidades medidas nas amostras de referência e teste. Esse trabalho utilizou um analisador de rede vetorial, usando parâmetros S_{21} medidos em dB a 1 GHz, que é o mesmo S_{12} da Equação 2.6 de Tamburrano *et al.* (2014). Também foi medido a variação da eficiência de blindagem no espectro de 30 MHz a 4 GHz. As

amostras foram preparadas com pintura por aerógrafo em discos de vidro, de acordo com a Tabela 11. A Fotografia 2 mostra os discos de teste pintados por Cu-Ag e grafeno. A Fotografia 3 mostra o disco inserido no dispositivo.

Fotografia 2 – a) Disco pintado de Cu-Ag, b) Disco pintado com suspensão 4.0 e 4.7



Fotografia 3 – a) Amostra teste (*load*), b) Dispositivo com amostra teste e ARV



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

3.3.6 Caracterização da cobertura condutiva sobre o chip

O dispositivo que se destina a cobertura para blindagem é um (SiP) modelo iMCP - HT32SX, mostrado na Fotografia 4. O chip é um Circuito Integrado Multicomponentes utilizado para conectividade e aplicações IoT, podendo ser aplicado em sistemas de alarme wireless, agricultura, casa inteligente, medição inteligente, etc. Suas dimensões são 13x13x1.35 mm com 32 contatos elétricos (*pads package*), coberto por epóxi. Este é o substrato que recebe a tinta condutiva para blindagem contra interferência eletromagnética.

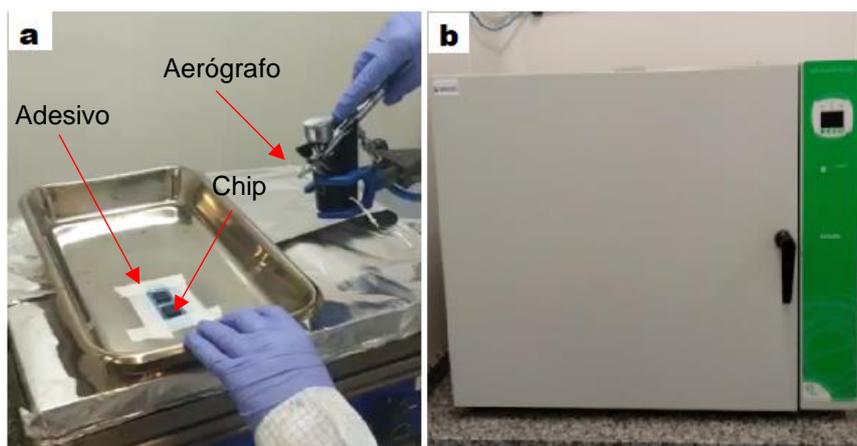
Fotografia 4 – Chip para aplicação de filme condutivo para blindagem



Fonte: Página HT Micron

A preparação das amostras foi realizada conforme a Tabela 11, usando-se aerógrafo em pintura sobre chapa aquecida e os tratamentos térmicos para cada uma das tintas. A Fotografia 5 mostra as etapas de preparação.

Fotografia 5 – a) Pintura de chips sobre adesivo, b) Estufa para sinterização ou cura



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Também foi medida a espessura dos filmes condutivos sobre o epóxi do chip por MEV, uma vez que esse substrato é irregular que dificulta a medir com perfilômetro. As amostras foram embutidas com resina especial para microscopia eletrônica de varredura, seguido de lixamento e polimento para analisar a cobertura do filme metálico e sua espessura nas regiões de centro e laterais.

3.4 ETAPA 4 – AVALIAÇÃO DE CUSTO PRODUTIVO.

Nesta etapa foi realizada uma análise dos custos, baseada nas matérias-primas, o consumo de energia nos equipamentos a nível laboratorial e avaliação da redução do material empregado para blindagem dos chips.

3.4.1 Avaliação do consumo de energia elétrica

Este trabalho testou diferentes tempos e temperaturas visando o menor valor destes parâmetros, desde que fosse mantida as propriedades elétricas desejadas. A medição do consumo de energia elétrica foi realizada nos equipamentos desde a síntese, dispersão e formulação final dos dois materiais estudados nesta pesquisa. O objetivo foi medir o consumo energético para produzir 1 litro de tinta de cada material, e assim, avaliar o custo de energia elétrica de cada rota em nível laboratorial.

3.4.2 Estimativa de custo

Um dos objetivos específicos a ser atendido é que o custo da tinta de Cu-Ag e da suspensão de grafeno, tenha um valor inferior aos praticados por produtos comerciais, apresentando desempenho de aplicação e blindagem adequados. Os custos envolvidos de consumo de energia elétrica, insumos e hora técnica, todos em nível laboratorial foram considerados. Essa é uma abordagem de estimativa dos custos envolvidos por unidade (g ou ml) dos solventes, dispersantes e solutos usados na elaboração da tinta, isto é, só será considerado o valor da matéria-prima.

Também foi avaliada a redução de material empregado para blindagem do SiP. Por isso, comparou-se a quantidade de material empregado na pintura dos chips com a quantidade de material empregado em capas metálicas comerciais para blindagem de chips. Além da avaliação da redução de material, esta pesquisa se baseou na primeira rota (nível 1) com modificação de processo dos níveis de hierarquia de prioridades do Programa de Produção Mais Limpa, mais especificamente em termos de substituição de matéria prima por elaboração de um filme condutivo. Foram considerados métodos com uso de reagentes de menor impacto ambiental. Deve-se considerar que os resíduos decorrentes do processo de produção não podem ser reaproveitados. Por isso, o descarte deve ser realizado seguindo as normas de gerenciamento ambiental, neutralização ou mitigação dos seus impactos no meio ambiente.

4 DISCUSSÃO E RESULTADOS OBTIDOS

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nas caracterizações propostas na metodologia. As análises são apresentadas nesta discussão, inclusive as realizadas no estágio doutoral na Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia. Os resultados foram as caracterizações dos nanomateriais, avaliação microestrutural, medição da resistividade e eficiência de blindagem dos filmes condutivos, além de avaliação do consumo de energia elétrica e custos de cada rota em escala laboratorial.

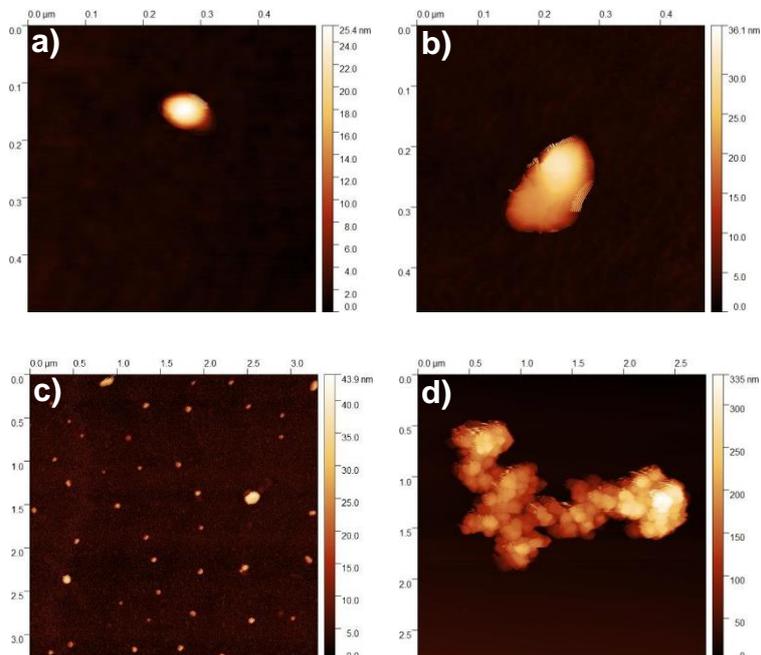
4.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS

As análises iniciam pela microestrutura, distribuição de tamanho, passando pelas análises químicas e fase cristalográficas para caracterizar a qualidade dos nanomateriais, uma vez que estas características influenciam na formação dos filmes condutivos.

4.1.1 Morfologia e distribuição de tamanho das partículas da tinta de Cu-Ag

A avaliação da superfície por MFA mostrou a presença de micro e nanopartículas de morfologia irregular, octaédrica e angular. Algumas partículas tinham o formato lenticular, quase esférico, que pode ser visto na Figura 32 (a). Uma partícula de forma angular é mostrada na figura 32 (b). Nas imagens analisadas, algumas amostras mostraram nanopartículas espalhadas com tamanho de 20 a 30 nm de altura e 90 nm de comprimento (Figura 32c). Porém, foram encontrados aglomerados com partículas sub micrométricas com 50 a 60 nm de altura e 150 a 300 nm de comprimento como mostra a Figura 32 (d). Também pode ser visualizado, na mesma figura, micropartículas octaédricas formando o aglomerado. Esta morfologia também foi encontrado em trabalhos anteriores (Jeong *et al.*, 2013), sendo típicas micro e nano partículas de cobre. Houve grande variação no tamanho de aglomerados, mesmo ao se diluir a tinta na relação de 1:10.000 v/v em água DI, houve aglomerados espessos depositados sobre o substrato de Si/SiO₂.

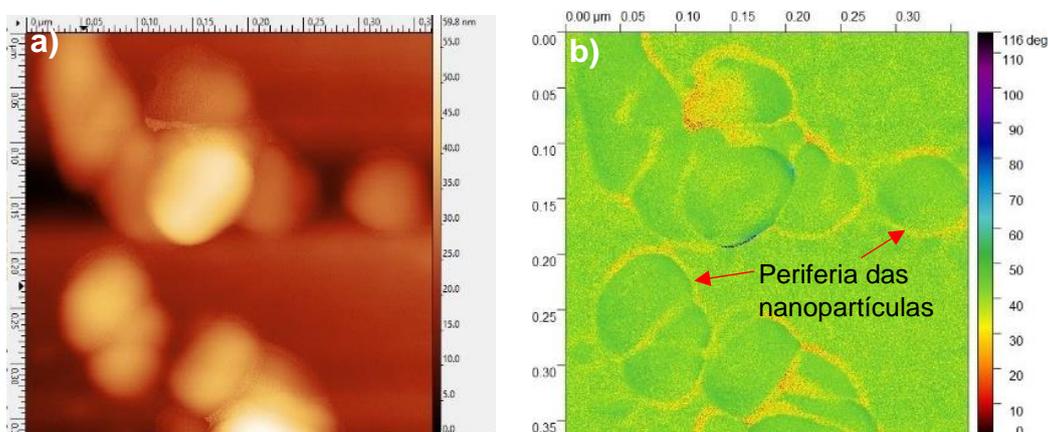
Figura 32 – Imagens das partículas Cu-Ag via MFA a) lenticular ($0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$), b) angular ($0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$), c) espalhadas ($3 \times 3 \mu\text{m}$), d) octaédricas ($3 \times 3 \mu\text{m}$).



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

A Figura 33 (b) mostra algumas nanopartículas contendo uma cor diferente na periferia, o que pode indicar diferentes materiais entre superfície e núcleo. Porém, esta análise topográfica das fases via MFA precisa de confirmação com técnicas complementares como o EDS e DRX para confirmação.

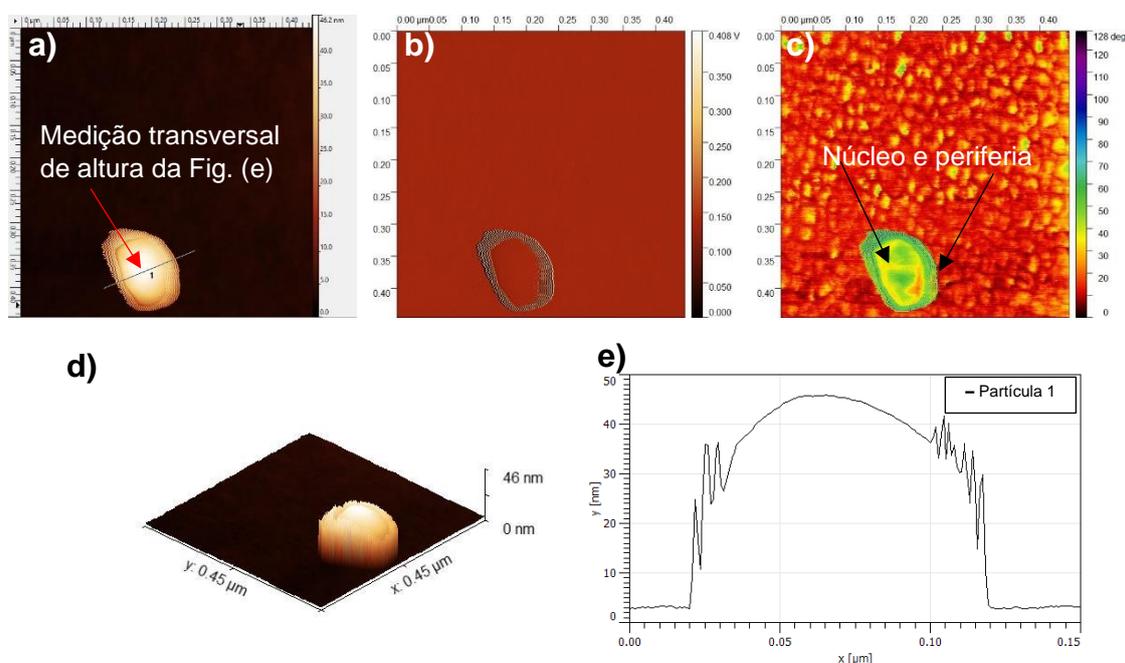
Figura 33 – Imagens de nanopartículas Cu-Ag via MFA ($0,3 \times 0,3 \mu\text{m}$): a) da altura, b) ângulo de fase.



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Das análises realizadas por MFA em diferentes partículas, muitas apresentaram uma coloração diferente entre o núcleo e a periferia destas. Assim, selecionou-se a imagem de uma nanopartícula de 46 nm de altura por 50 nm de comprimento (eixo menor), conforme a Figura 34. Uma medição transversal de altura no ponto 1 da Figura 34 (a) é mostrado de perfil na Figura 34 (e). A amplitude na Figura 34 (b) e a presença de duas cores no núcleo (amarelo) e periferia (verde) na avaliação de fases da Figura 34 (c), podem indicar a presença de dois materiais, como cobre e prata. Porém há descontinuidades no tom verde sobre o núcleo, isto é, o material pode estar exposto. A figura 34 (d) mostra a partícula em três dimensões.

Figura 34 – Imagens de micropartícula Cu-Ag via MFA (0,45x0,45 μm): a) da altura, b) amplitude, c) ângulo de fase, d) tridimensional, e) perfil de altura da figura (a).

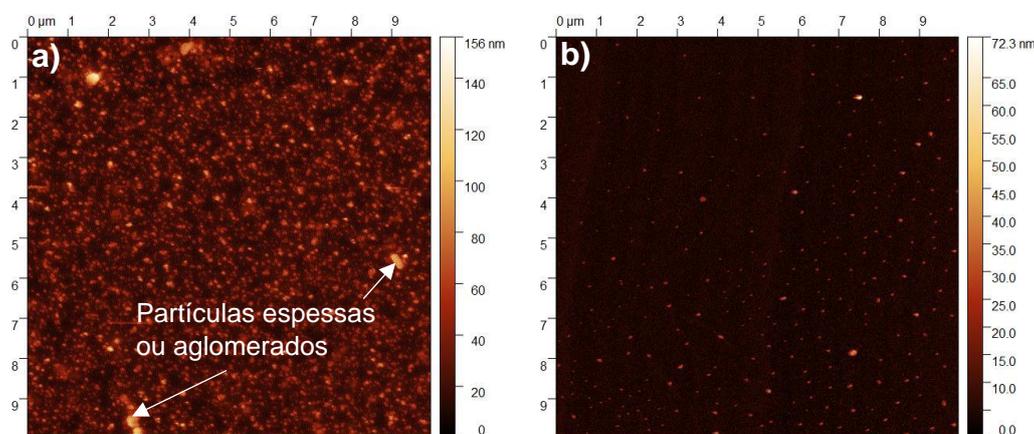


Fonte: Elaborado pelo autor 2023

A síntese com uso de PVP K10 (massa molar menor) aparentemente aumentou o número de partículas presentes nas imagens via AFM, quando comparadas àquelas produzidas com PVP K360, como mostra a Figura 35 (a). Isto pode indicar um aumento no rendimento metálico. Uma evidência é que durante a primeira etapa da síntese com PVP K10, foi verificada redução da quantidade de sedimento de Cu (*bottom*) após a centrifugação. No caso do PVP K360, havia muito mais precipitado. Este material que fica no fundo e não é utilizado para cobertura de prata, na segunda

etapa, por ser mais grosseiro. Inclusive, houve uma demora na sedimentação deste material na centrifugação, com partículas produzidas através do PVP K10, o que pode demonstrar uma redução no tamanho dos núcleos por formação de Cu coloidal. Isto foi confirmando por Jeong *et al.* (2008) que mostrou a redução da massa molar do PVP, diminuiu o tamanho dos cristais formados. Isto ocorre pela redução do tamanho das cadeias do PVP K10, em relação ao K360. Uma cadeia menor produz uma quantidade maior de sítios de nucleação; portanto, aumenta o número de cristais em dispersão. Outra evidência da redução de tamanho foi feita pela análise de imagens através do *software* Image J. O número de partículas entre 500 e 90.000 nm² (PVP K10) foi 2339 contagens contra 281 do PVP K360. Embora, o tamanho médio foi maior 6580 nm² (PVP K10) para 3729 nm² (PVP K360). Este aumento do tamanho médio pode ser explicado pela presença de partículas mais espessas apresentadas na Figura 35 (a). Pondera-se que é uma análise qualitativa, mesmo sendo investigadas diferentes áreas das amostras, está sujeita a variações na preparação das mesmas, das medições computacionais, e se faz necessário outra técnica de verificação.

Figura 35 – Imagens das partículas de Cu-Ag via MFA: a) síntese com PVP K10, b) síntese com PVP K360

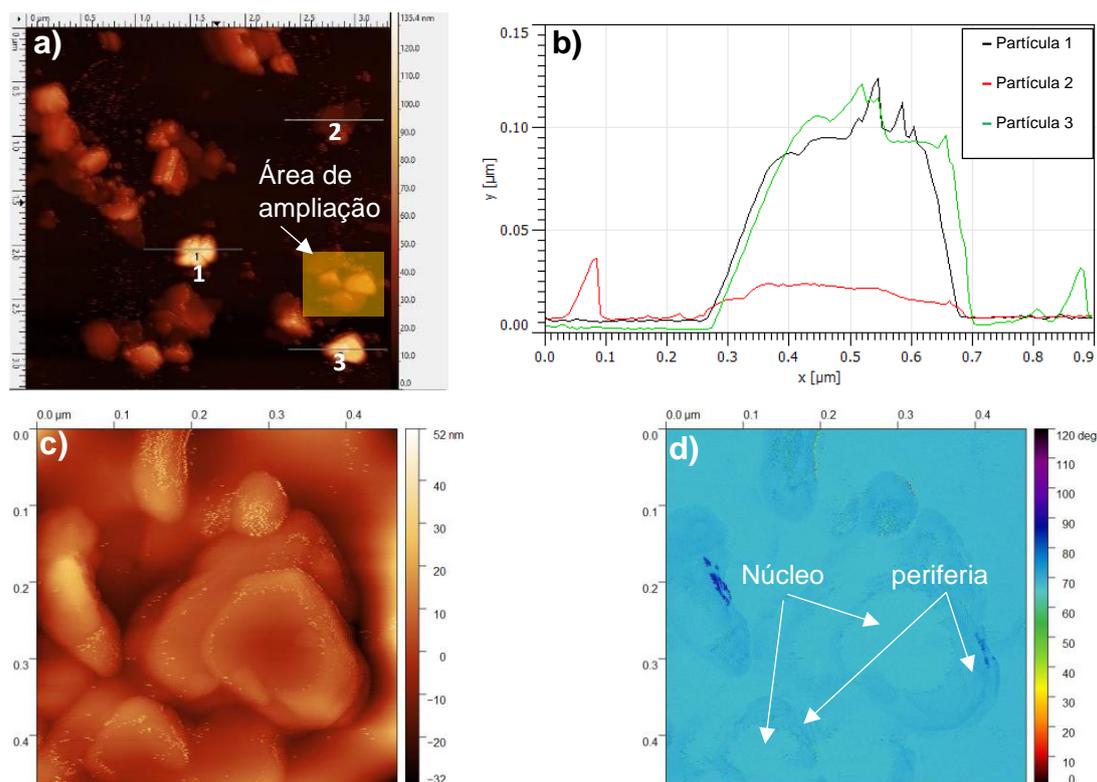


Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Três micropartículas são apresentadas na Figura 36 (a) com respectivo perfil de altura na Figura 36 (b), nas quais, podem ser vistas, um floco e duas partículas, com cerca de 100 nm de altura e 400 nm de comprimento. A avaliação topográfica das fases presentes nas partículas síntese com PVP K10, mostra um tom azul mais escuro na periferia da partícula, indicando que pode ser uma camada de outro material. Isto se assemelha aos resultados encontrados na Figura 33 (b), cujas

partículas de Cu-Ag foram produzidas pelo PVP K360. No entanto, pode-se observar que as partículas maiores, o núcleo tem um tom mais azul claro (Figura 36 d). Isto pode indicar uma rugosidade nas bordas, cobertura incompleta ou oxidação.

Figura 36 – Imagens de micropartículas Cu-Ag via MFA produzidas com PVP K10: a) medição da altura em 1, 2 e 3 (3x3 μm), b) perfil de altura das partículas 1, 2 e 3, c) ampliação da área amarela (0,5x0,5 μm), d) fases presentes (0,5x0,5 μm).

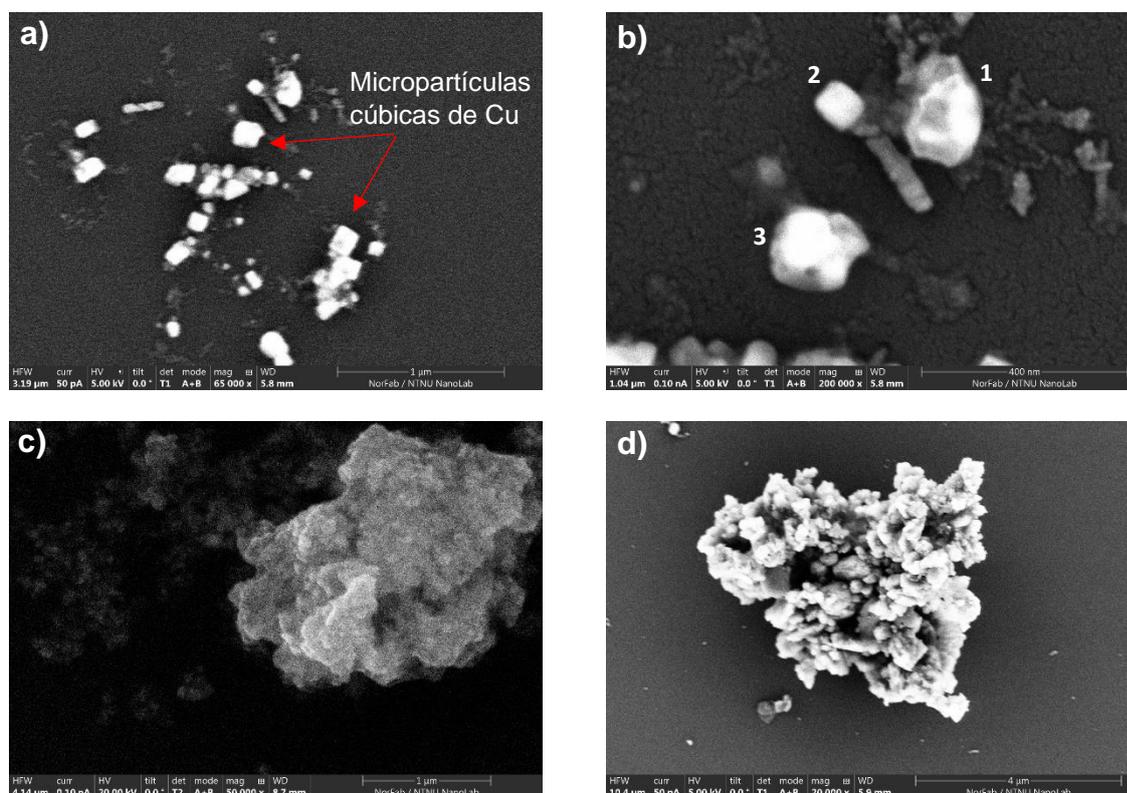


Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Na análise da morfologia por MEV, das partículas produzidas com PVP K360, apresentadas na Figura 37 (a), percebe-se a presença de nanopartículas isoladas, de formato cúbico e angular. As três partículas apresentadas na Figura 37 (b) tem respectivamente 173 nm (1), 96 nm (2) e 187 nm (3) em seus maiores comprimentos medidos via *Image J*. Estas morfologias e tamanhos dependem da concentração de PVP na formação do cristal, pois sua baixa concentração molar (0,5 mM) formará nanopartículas cúbicas, evoluindo para octaédrica (4,5 mM) e esféricas (acima de 9 mM) (SUI *et al.*, 2010). As imagens apresentam aglomerados micrométricos com cerca de 2,5 μm (Figura 37 c) e alguns mais espessos com mais de 4 μm (Figura 37 d). Porém, como pode ser observado, os aglomerados são compostos por micro e

nanopartículas que podem ter coalescido durante a síntese, conforme apresentado na Figura 2, do subcapítulo 2.1. Este fenômeno ocorre pela alta energia superficial dos nanomateriais metálicos e se intensifica com a redução de seus tamanhos (TANG *et al.*, 2014). A presença destes materiais mais grosseiros podem levar ao entupimento do equipamento de *spray* e aumentar a temperatura de sinterização.

Figura 37 – Imagens de partículas de Cu-Ag via FE-MEV a) setas indicando micropartículas de cobre (65.000 x), b) micropartículas de Cu e Cu-Ag (200.000 x), c) micropartícula de Cu-Ag (50.000 x), d) aglomerado de Cu-Ag (20.000 x)

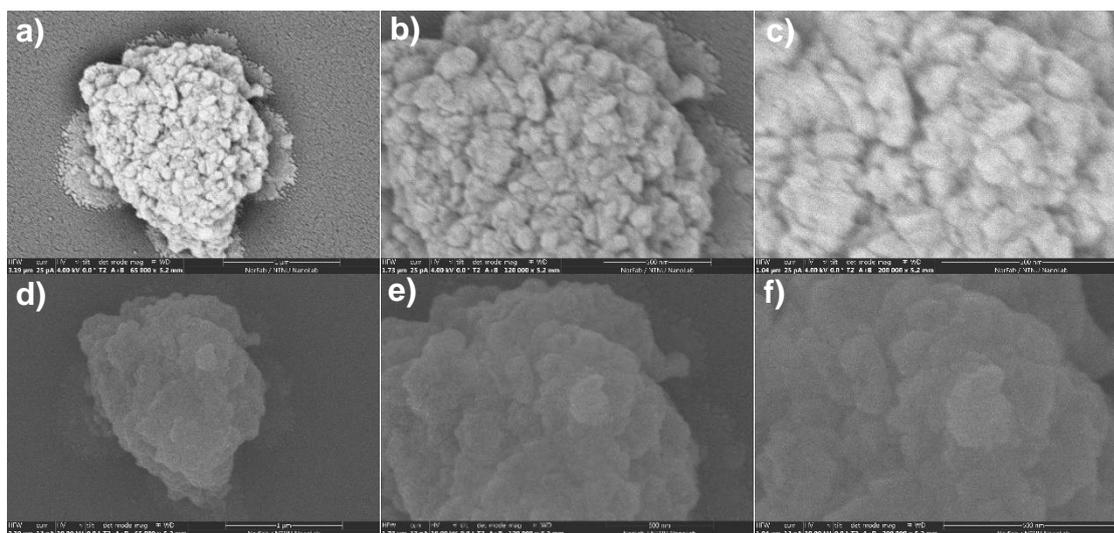


Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Uma análise mais detalhada destes aglomerados é apresentado na Figura 38. O tamanho médio de 50 partículas medidas no aglomerado foi de 79 nm via *software* Image J. De acordo com a revisão da literatura no subcapítulo 2.1.1, a presença do agente redutor como borohidreto de sódio, produz compostos de -BH_4 que são adsorvidos na superfície do cobre, atuando como um agente redutor da prata (Ag^+) que se reduz (Ag^0) e é depositada entre as junções das nanopartículas, formando uma cobertura parcial de prata (ZHAO *et al.*, 2011). Isso torna a morfologia da partícula de Cu-Ag mais rugosa, aumentando a superfície de contato que leva a aglomeração.

Outra evidência qualitativa é que na segunda etapa da síntese, a adição da solução de nitrato de prata sobre os núcleos de cobre provoca a deposição das partículas de Cu-Ag no fundo do becker.

Figura 38 – Imagens de aglomerado via FE-MEV: a-c) elétrons secundários; d-f) elétrons retroespalhados (aumentos de 65.000 x, 120.000 x, 200.000 x).



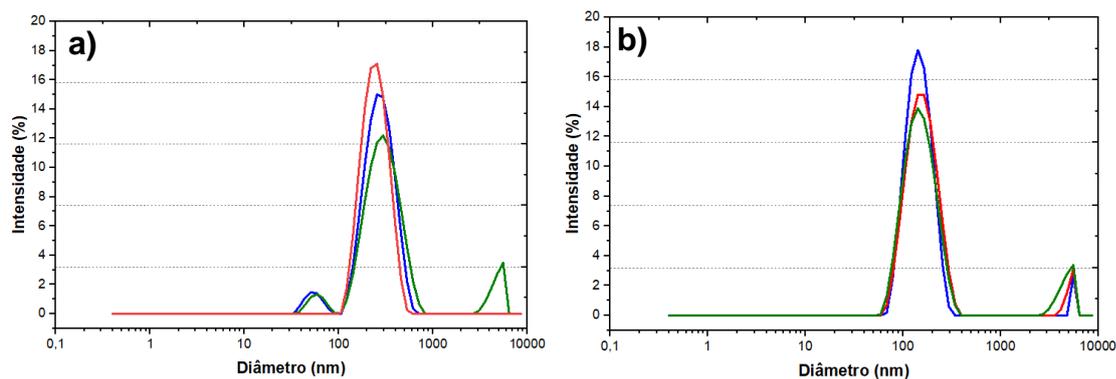
Fonte: Elaborado pelo autor 2023

A distribuição do tamanho das partículas por difração a laser foi realizada no LCVMat e demonstrou que a variação de diâmetro está organizada em três grupos. Desses, em que 55,2% das partículas apresentam diâmetro médio de 4,54 μm , 17,7% têm diâmetro médio de 0,481 μm e 27,4% têm diâmetro médio de 0,158 μm . As partículas micrométricas podem ser explicadas pelos aglomerados apresentados nas imagens de MEV e MFA.

A fim de averiguar outro método para medição da distribuição, foi usado DLS com a mesma diluição usada na preparação das amostras do MFA (1:10.000). Esta diluição reduz a interação das partículas, diminuindo a formação de aglomerados. A Figura 39 (a) mostra dois picos com 4,8 a 5,6% das partículas entre 54 e 58 nm. Os três maiores picos com 86 a 94% as partículas alcançaram tamanhos entre 286 e 311 nm. Um pico com 9% teve aglomerados de 5 μm em média. Estes resultados são inferiores às medições por difração a laser, provavelmente devido a maior diluição da tinta usada na amostra. Os tamanhos são semelhantes aos verificados nas medições por MFA via *software* Gwyddion que obteve tamanhos de 90 a 300 nm. As partículas produzidas com PVP K10 também tiveram sua distribuição de tamanho analisada por

DLS na Figura 39 (b). Nesta, os 3 maiores picos contem de 90 a 97% das partículas com tamanho entre 150 e 161 nm, tendo de 10 a 5 % de aglomerados com 5 μ m médio. Estes resultados mostram que a média de tamanho do PVP K360 (286 a 311 nm) foi maior que do PVP K10 (150 a 161), confirmando a redução do diâmetro, também verificado por (JEONG *et al.*, 2008).

Figura 39 – Distribuição de tamanho em 3 medidas por DLS a) síntese PVP K360, b) síntese PVP K10.



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Outro fator que influencia na distribuição de tamanho é a proporção entre cobre e prata, como foi comentado no subcapítulo 2.1.1. O estudo de Kim *et al.* (2014) mostrou que diferentes relações de Cu e Ag influenciam no tamanho das partículas (Figura 6). A síntese apresentada nesse trabalho tem uma relação estequiométrica (Cu:Ag) de 5:1 com tamanho médio de 283 nm entre as três medições PVP K360 via DLS. Este valor se aproxima da relação 9:2 do trabalho citado que obteve tamanho médio de 217 nm. A diferença pode estar relacionada a um maior teor de prata que aumenta o diâmetro médio. A Tabela 12 mostra um resumo dos resultados de acordo com cada técnica, sendo os espaços vazios devidos as limitações da técnica.

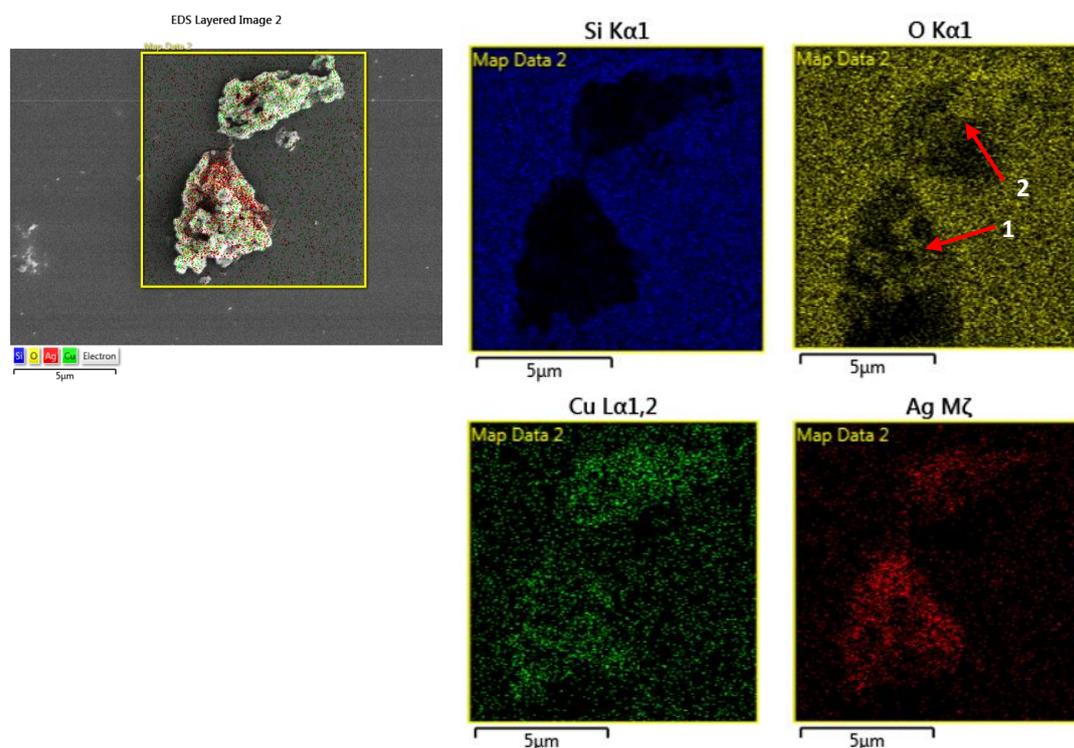
Tabela 12 – Resumo de resultados da caracterização de partículas Cu-Ag

Tinta	Método	Morfologia	Tamanho (nm)	Altura (nm)	Área (nm ²)
PVP	MFA	Irregular, lenticular, angular	90 - 300	20-60	3729
K360	MEV	cúbica, octaedro, aglomerado	96 -187	-	-
	DLS	-	286 - 311	-	-
PVP	MFA	octaedro, aglomerado	400	100	6580
K10	DLS	-	150 - 161	-	-

4.1.2 Análise química elementar das partículas da tinta de Cu-Ag

A qualidade do material bimetálico depende de um bom recobrimento do núcleo de cobre. Ao avaliar a superfície das partículas de Cu-Ag, foi constatado a presença de partículas mais espessas que não foram completamente cobertas, o que concorda com o apresentado na figura 36 (d) por MFA. Este fenômeno pode ser explicado por uma relação local de cobre e prata inferior a 3:1, o que leva a formação de aglomerados de nanopartículas de Ag (CAO e ZHANG, 2012). Esta distribuição não uniforme também leva ao crescimento excessivo do núcleo. Os íons de cobre na solução se reduzem e depositam na superfície exposta, porque tem maior mobilidade que os íons de prata para formar cristais de cobre, ocasionando o crescimento do grão por coalescimento ou *Ostwald ripening* (TANG *et al.*, 2014b). A análise de mapeamento químico em dois aglomerados de partículas é mostrada na Figura 40. Há presença da prata sobre toda a área dos aglomerados, sendo mais intenso que o cobre. Contudo, a presença de oxigênio indicado nas setas (aglomerados 1 e 2), são as mesmas áreas onde o cobre está mais intenso, o que pode indicar cobertura parcial de Ag e formação de uma camada de oxidação.

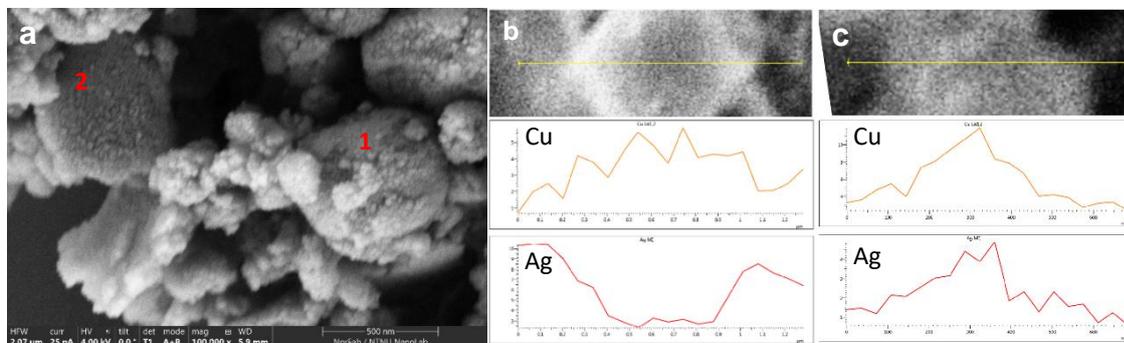
Figura 40 – Mapeamento químico de elementos (Si, O, Cu e Ag) via EDS.



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Verificou-se também na imagem Figura 41 (a) coberturas grosseiras (ponto 1) ou mais refinadas (ponto 2) sobre partículas sub micrométricas. Este tipo de formação descrita como de ilhas de prata por Kim *et al.* (2014) ocorre em partículas de maior tamanho. De acordo Titkov *et al.* (2019), devido a menor energia superficial, acontece a nucleação heterogênea de íons Ag em alguns locais, como defeitos cristalinos ou outros sítios ativos, ocasionando o crescimento heterogêneo (ponto 1 da Figura 41 a). Isto pode explicar a diferença das cores entre núcleo e periferia, nas análises de fases via MFA, das figuras 34 (c) e 36 (d), uma vez que podem indicar dois materiais diferentes, como a presença de prata na periferia e topo de núcleo. No entanto, nas partículas menores ocorre uma cobertura homogênea, devido à alta energia superficial ou nas superfícies mais lisas (ponto 2 da Figura 41 a) (Li *et al.*, 2018). A camada depositada foi investigada por EDS em linha em algumas partículas. A análise química da Figura 41 (b) mostra uma intensidade maior de prata na periferia do que no centro da partícula, ao contrário do cobre, que aumenta sua intensidade. Este perfil mostra a formação do *core-shell*, pois é o comportamento esperado neste tipo de análise. O motivo é uma quantidade maior de cobre no núcleo aumenta a intensidade de emissão no centro da partícula, enquanto a Ag ocorre na periferia (PENG *et al.*, 2012). A relação Cu:Ag nas extremidades fica próxima de 4:7 na Figura 41 (b). Porém, a Figura 41 (c) mostra outro perfil, já que ambos os metais aumentando a intensidade da periferia para o centro. Mesmo assim, há um teor maior de cobre do que prata no núcleo. Na extremidade, a relação Cu:Ag foi aproximadamente de 11:5, o que pode indicar cobre com pouca cobertura.

Figura 41 – Imagem via FE-MEV partículas sub micrométricas com camada espessa (pontos 1) e refinada (ponto 2), b-c) EDS em linha de partículas.



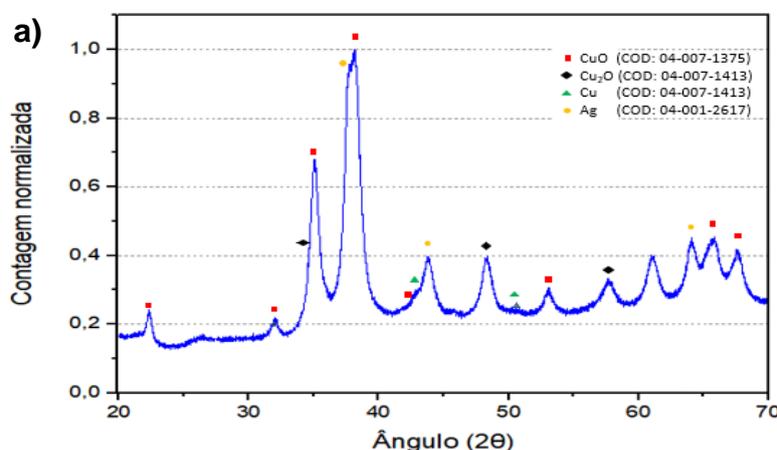
Fonte: Elaborado pelo autor 2023

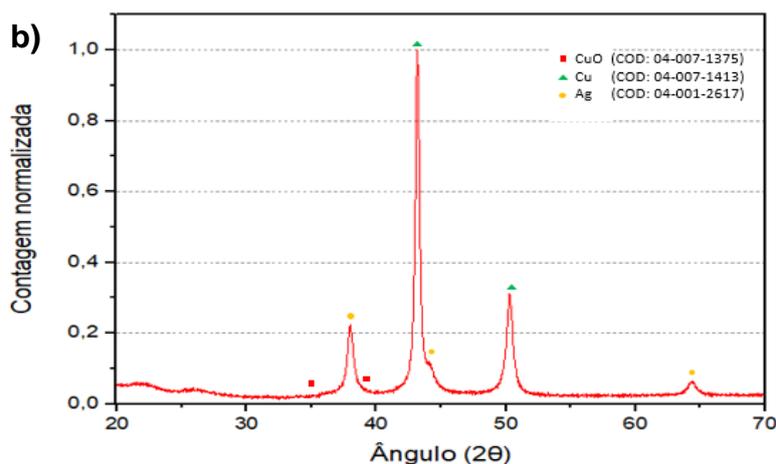
O FT-IR foi usado para avaliar a presença de moléculas orgânicas oriundas da síntese sobre as partículas, antes da formulação da tinta, para detectar a presença do PVP. Este polímero é isolante e pode aumentar a resistividade do filme após a sinterização, caso as etapas de lavagem não tenham sido eficientes. O FT-IR não detectou as bandas do PVP em 1643 cm^{-1} referente a ligação C=O, em 1019 e 1074 cm^{-1} referente a ligação C-N e a banda de 1288 cm^{-1} referente a N-OH, conforme (WANG *et al.*, 2005). Isso traz uma evidência que o polímero foi bem removido.

4.1.3 Análise cristalina das partículas da tinta de Cu-Ag

O subcapítulo 4.1.2 mostrou que algumas partículas, aparentemente, não tiveram cobertura completa que expõe o núcleo de cobre a oxidação. Assim, a avaliação das fases cristalinas de Cu e Ag, presentes no pó da tinta seca em estufa, foi inspecionada por DRX. A Figura 42 (a) indica que os ângulos de Bragg $43,83^\circ$ e $51,06^\circ$ se referem ao cobre cristalino, correspondendo respectivamente aos planos (111) e (200). Enquanto $38,10^\circ$, $44,28^\circ$ e $64,41^\circ$ nos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), se referem a prata (SALAM *et. al*, 2015; ZHAO *et al.*, 2011). Foi detectado também a presença dos óxidos de cobre que são apresentados na Tabela 13. A existência de óxidos de Cu_2O e CuO indica que o núcleo de cobre não foi completamente coberto pela prata durante a síntese (ARYA *et al.*, 2019). Por isso uma amostra da tinta passou pela atmosfera redutora usada no tratamento térmico dos filmes condutivos. A Figura 42 (b) mostra que os óxidos foram praticamente suprimidos, pois só foram detectados nos ângulos $43,28^\circ$; $50,40^\circ$ do Cu e $38,10^\circ$; $64,41^\circ$ da Ag.

Figura 42 – Difratomogramas da tinta: a) Cu-Ag ao ar, b) Cu-Ag a atmosfera redutora





Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Tabela 13 – Identificação dos ângulos de Bragg no pó da tinta de Cu-Ag.

Material	Ag	Cu	CuO	Cu ₂ O	Referências
Cu-Ag (Figura 21 a)	38,10°, 54,28°, 64,41°	43,83°, 51,06°	35,54°, 38,60°, 53,45, 57,96, 65,65°, 66,31° 68,07	32,50°, 48,76°, 61,34°	(Abdul Salam <i>et al.</i> , 2015; Zhao <i>et al.</i> , 2011b) (Arya <i>et al.</i> , 2019; Lee <i>et al.</i> , 2015)
Cu-Ag reduzido (Figura 21 b)	43,28°, 50,40°	38,10°, 64,41°	35,54°	Nenhum	As mesmas

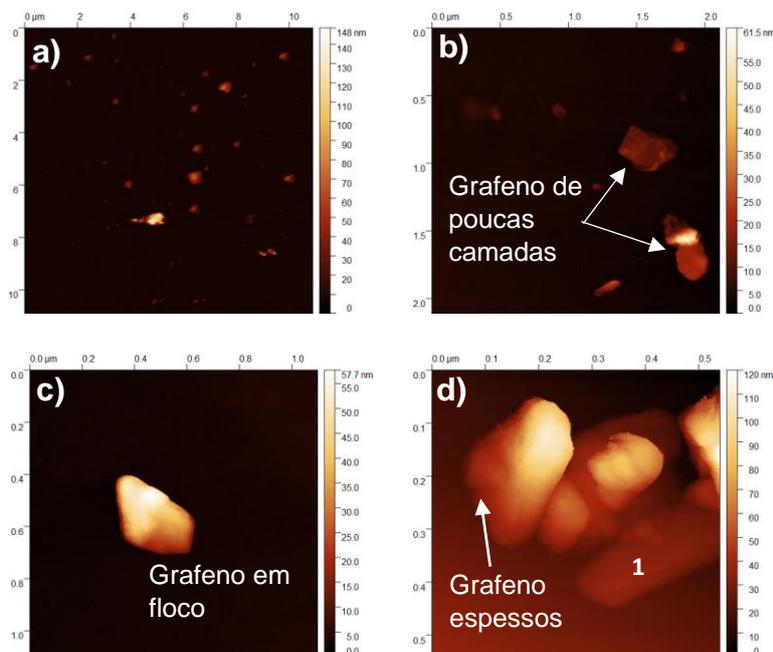
Fonte: Elaborado pelo autor 2023

A quantificação de fases foi realizada por refinamento *Rietveld* através de *software* Profex. Obteve-se uma composição de fases de 14,28 de Ag%, 83,14% de CuO e 2,58% de Cu (Figura 44 a). Este alto teor de o CuO é devido a oxidação da superfície exposta das partículas, o que foi constatado também pela maior intensidade no teor de oxigênio no mapeamento via EDS da Figura 40. A composição deste óxido é 79,89% é cobre e 20,11% oxigênio, em massa. O difratograma da Figura 42 (b) mostrou que as fases foram compostas de 9,29% de Ag, 86,9% Cu e 3,80% de CuO. Isto confirma a eficácia da remoção da camada oxidada pela atmosfera redutora. A relação Cu:Ag ficou 9:1, isto é, teor inferior aos 20% em mol para cobertura completa dos núcleos como propôs (DAI *et al.*, 2019). Os relatórios dos refinamentos realizados estão no Apêndice 3 deste trabalho. Uma discussão mais aprofundada de análise de difração de Raios-x na formação dos óxidos no filme condutivo será apresentada no subcapítulo 4.2.3.

4.1.4 Análise da morfologia e distribuição de tamanho da suspensão de grafeno

A suspensão 4.0 – 1,6% foi depositada e seca sobre substrato de Si/SiO₂ para que o grafeno resultante fosse comparado ao pó de original. Com isso, foi avaliado se método proposto para dispersão no subitem 4.1.2 interfere na microestrutura, tamanho e estrutura química do material. Sendo assim, foram preparadas diferentes amostras com e sem centrifugação, em diferentes diluições, para separar o grafeno mais espesso e o CMC remanescente. As imagens por MFA, das Figuras 43 (a) e (b) mostram grafenos multicamadas, bem espalhados, sobre o substrato o que indica que a suspensão possui uma boa distribuição, sem a presença de aglomerados. Comparativamente, a amostra com pó da Figura 43 (c) mostra uma morfologia similar as duas anteriores, mas na Figura 43 (d) mostra um material mais espesso, apesar de haver um grafeno de poucas camadas entre estes no ponto 1. Salienta-se que a amostra do somente de pó foi preparada em água, sem nenhum método de dispersão, o que promove aglomeração e aparição de grafeno mais espessos. Constatou-se que não houve diferença na morfologia entre a suspensão e o pó usados, exceto por aglomerados, pois sem CMC, os flocos e folhas agregam.

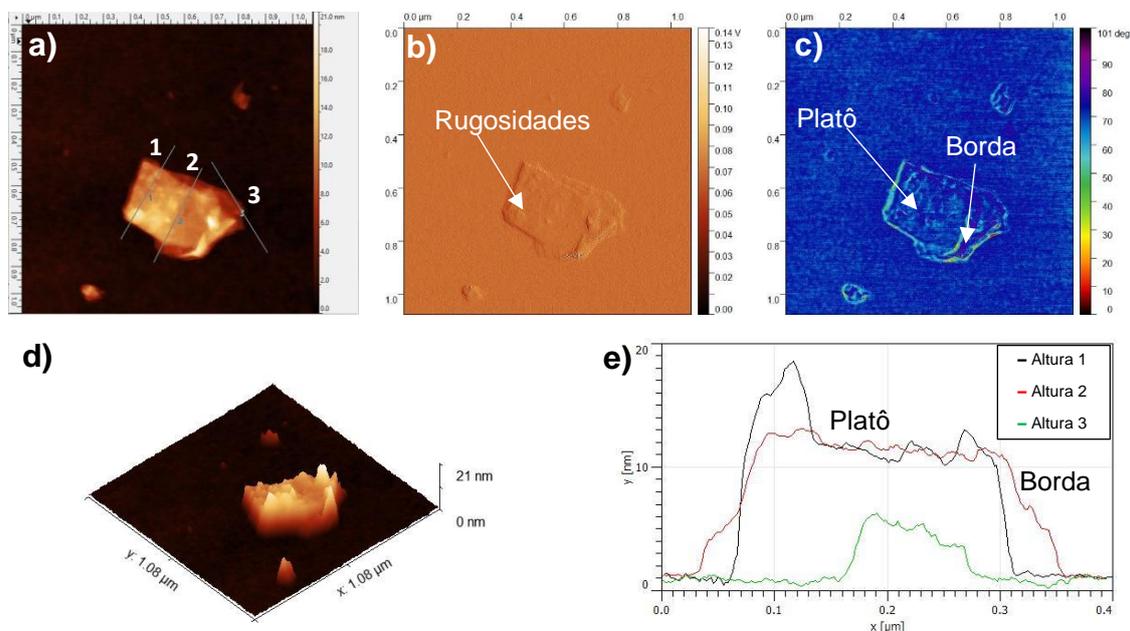
Figura 43 – Imagem via MFA a) suspensão (10x10µm), b) suspensão (2x2µm), c) amostra em pó (1x1µm) d) amostra em pó com espessos (1x1µm)



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

O floco de grafeno mostrado na Figura 44, constatou-se que as três alturas medidas são platôs entre 4 e 12 nm, indicando ser um grafeno multicamadas. Outras imagens apresentaram grafeno com espessura menor de 4 nm, o que significa a presença aproximada de 10 camadas. A Figura 44 (b) mostra que o material tem uma rugosidade atribuída a micro folhas sedimentadas sobre o floco analisado. A Figura 44 (c) apresenta ângulos das fases com cores quentes junto a borda, o que pode indicar a presença de outro material como o CMC ou contaminantes. A imagem em três dimensões mostra as rugosidades sobre a superfície dos platôs, conforme perfil de altura da Figura 44 (e).

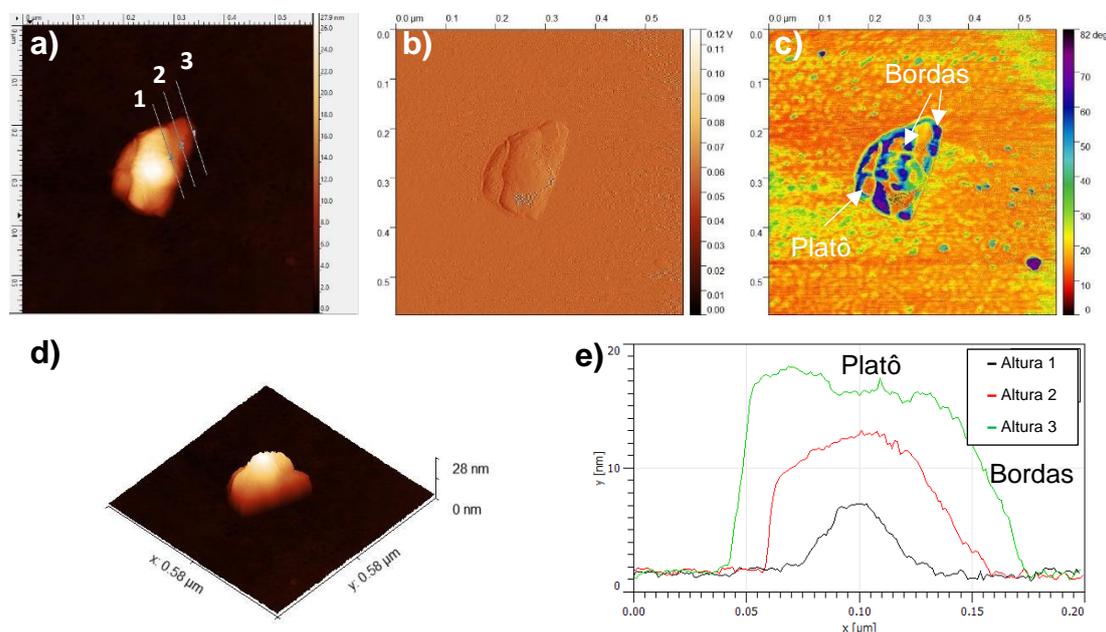
Figura 44 – Imagem de grafeno da suspensão via MFA: a) medidas de altura 1,2,3 b) amplitude, c) ângulo de fase, d) tridimensional, e) perfil de altura da figura (a)



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Também foi avaliado um floco do pó do grafeno sem o processo de dispersão. Na Figura 45 (b) percebe-se a presença de diferentes camadas, também mostradas pelas diferentes cores da Figura 45 (c). Comparando-se com Figura 44, este floco é mais espesso que o anterior. Verifica-se também que as cores frias das bordas não estão relacionadas ao CMC, já que o pó não possui o estabilizante, podendo ser contaminantes no floco ou diferentes orientações do mesmo material.

Figura 45 – Imagem do floco do pó de grafeno via MFA: a) medição da altura, b) amplitude, c) ângulo de fase, d) tridimensional, e) perfil de altura da figura (a)

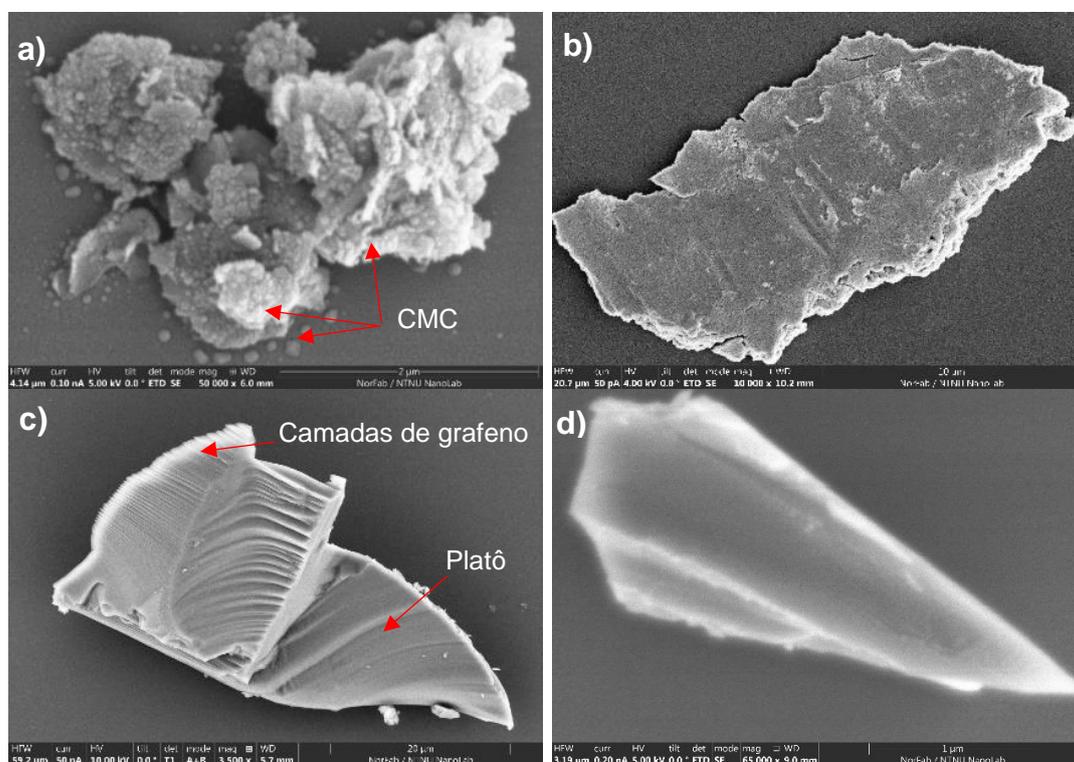


Fonte: Elaborado pelo autor 2023

As imagens por FE-MEV apresentaram morfologia de folhas de grafeno com um comprimento entre 1-2 μm , o que concorda com a folha de dados do fornecedor. A imagem foi obtida sem a amostra passar por tratamento térmico. Destaca-se a presença de partículas CMC aderidas na superfície das folhas mostradas na Figura 46 (a). Um grande floco é apresentado na Figura 46 (b) e percebe-se que o CMC não aparece aderido sobre ele, pois passou por tratamento térmico. Isso sugere que o recozimento a 300 $^{\circ}\text{C}$ por 1 h contribuiu para degradar o CMC, já que sua presença entre as folhas e flocos interfere na condução elétrica, dado seu caráter isolante (GARAKANI *et al.*, 2021; KNOPF *et al.*, 2016). Uma avaliação da temperatura de degradação deste estabilizador será avaliada por ATG no subcapítulo 4.1.6 . As cadeias de carboximetilcelulose interagem com os nanomateriais de carbono, mas um conteúdo residual pode permanecer em uma solução aquosa. De fato, a presença do CMC indica que ele não foi completamente removido do sobrenadante pelos processos de centrifugação. Porém, o estabilizador é necessário para evitar a aglomeração das folhas e garantir uma suspensão estável do grafeno na água. Uma micropartícula, com várias camadas não esfoliadas, e um platô é mostrada na Figura 46 (c). Este platô provavelmente foi produzido pelo lasqueamento da partícula durante a esfoliação do grafite ou o processo de ultrassom. A presença dessas partículas

maiores ocorre pela sedimentação após a centrifugação. Como não há posterior filtração, elas permanecem após a redispersão em água na suspensão final. Este material mais espesso foi mantido para aumentar o teor de material condutivo na suspensão aquosa, visando reduzir a resistividade do filme. Um exemplo que material grosseiro pode ser utilizado em tintas foi proposto por De *et al.* (2018), através da mistura de carvão ativado com grafeno de uma e poucas camadas. As tintas com esta composição alcançaram condutividade elétrica melhor do que aquelas produzidas somente com grafeno mais refinado. De acordo com os autores, a formação de uma rede nanoestruturada com materiais grosseiros pode usar grafeno de poucas camadas como ponte entre eles, o que melhora a condução do filme (DE *et al.*, 2018; GARAKANI *et al.*, 2021). A propósito, ~65% do pó usado na suspensão deste trabalho contém grafenos poucas camadas e multi-camadas. Isto foi constatado nas medições nas imagens de MFA e consta na ficha de informações do produto. A Figura 46 (d) mostra um floco obtido do pó de grafeno. Como esperado, não há presença de CMC e apresenta poucas camadas.

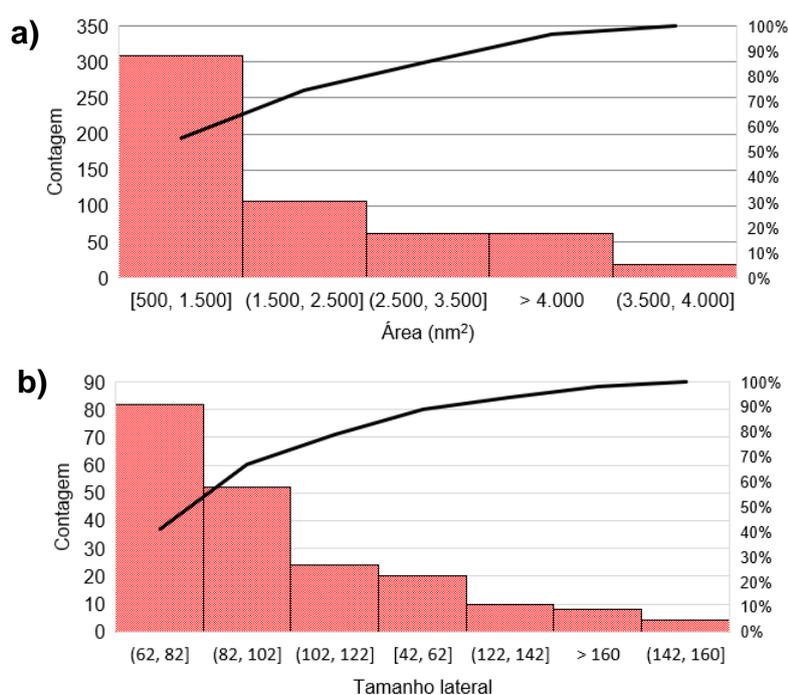
Figura 46 – Imagens do grafeno via FE-MEV: a) folhas com CMC (50.000 x), b) floco após recozimento (10.000 x), c) partícula espessa (3500 x), d) floco do pó (65.000 x)



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

A distribuição do tamanho de área foi realizada por *software* Image J nas imagens de MFA em cerca de 500 flocos em 5 locais diferentes. O tamanho lateral de 200 flocos foi medido da mesma maneira. A distribuição apresentou uma área média de 2.291 nm² e tamanho lateral de 91 nm. No entanto, a análise de DLS mostrou que o tamanho lateral foi de 154 nm, sem descontar o raio hidrodinâmico nestas medições, pois ele aumenta o tamanho médio das partículas. Os histogramas mostrados na figura 47 (a) e (b) mostram que aproximadamente 60% das partículas tem uma área de 500-1500 nm² e 60-100 nm de tamanho lateral. A baixa média de tamanho pode ser atribuída a sedimentação do material mais espesso, devido a diluição da suspensão ou a fragmentação do nanomaterial no processo de dispersão. Um tamanho lateral menor eleva a quantidade de material a ser depositado para formação do filme, pois cada floco ocupa uma área menor. Isso eleva a resistência de contato entre as folhas/flocos de grafeno, dificultando o movimento de elétrons (JIA *et al.*, 2014). No entanto, a algumas imagens de MFA e MEV apresentaram flocos e folhas com cerca de 2 a 4 µm. Além disso, é importante investigar a qualidade da superfície do grafeno, para verificar se o método proposto produz defeitos no material. A Tabela 14 traz um resumo do que foi apresentado neste subcapítulo. Não foram realizadas medidas por MFA, MEV e DLS no pó de grafeno, devido a aglomeração nas amostras.

Figura 47 – a) Distribuição de área, b) Distribuição de tamanho lateral.



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Tabela 14 – Resumo de resultados da caracterização das folhas/flocos de grafeno

Suspensão	Método	Morfologia	Tamanho (nm)	Altura (nm)	Área (nm ²)
4.0	MFA	FLG, MLG	90	4-60	2291
	MEV	FLG, MLG, NPG	1000 - 2000	-	-
	DLS	-	154	-	-

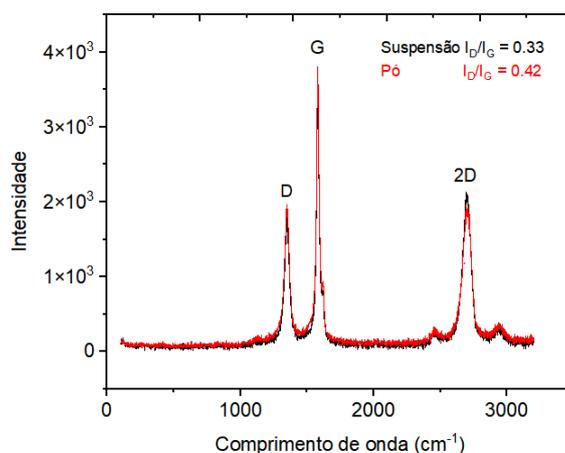
Fonte: Elaborado pelo autor 2023

4.1.5 Caracterização química e estrutural do grafeno

A espectroscopia por Micro Raman foi usada para comparar o grafeno em pó antes da dispersão com o grafeno da suspensão, a fim de verificar se o método provocava alterações microestruturais. Com isso, a amostra da suspensão passou por tratamento térmico (300 °C por 1 hora) antes da análise, cujo resultado aparece na Figura 48. O pico encontrado no comprimento de onda de 1580 cm⁻¹ indica a presença da banda G, associada ao plano de vibração de átomos de carbono, enquanto o pico em 1350 cm⁻¹ detecta a presença de defeitos e está relacionada à banda D. No entanto, existe a possibilidade de defeitos no plano basal induzidos no processo de ultrassom. Neste caso, pode aumentar a intensidade da banda D, devido a defeitos existentes nas bordas do grafeno, principalmente com a redução do tamanho lateral (MAJEE *et al.*, 2016). Como foi visto, os tamanhos médios foram reduzidos, ficando abaixo dos 200 nm. Assim, ao se comparar a intensidade da banda D do pó de grafeno, verifica-se que é aproximadamente do mesmo tamanho que da amostra produzida com a suspensão. Esses resultados sugerem que a etapa de ultrassom, usada para melhorar a dispersão grafeno-CMC, não produz defeitos. A detecção destes está relacionado com as bordas, não na superfície da folha ou floco. Além disso, Franco *et al.* (2020) comentaram que o grafeno monocamada ou poucas camadas não apresenta banda D, mas o aumento da quantidade de camadas provoca elevação deste pico, isto é, quanto maior o empilhamento, maior a intensidade de defeitos. O segundo pico, mais intenso é encontrado em 2697 cm⁻¹ e atribuído à banda 2D. Ele é representado pelas ligações gráficas sp², pois o empilhamento de grafeno monocamada ou poucas camadas também provoca incremento dessa banda (GODOY *et al.*, 2021; UDDIN *et al.*, 2013). Mais uma vez, a altura do pico, do pó, de grafeno, apresenta-se ligeiramente superior ao da amostra, em suspensão, o que

significa a pouca presença de partículas espessas. Ao se comparar a banda 2D na Figura 48, em relação a outros trabalhos, estimou-se que o grafeno tem aproximadamente 10 camadas ou 4 nm de espessura (GUPTA *et al.*, MAJEE *et al.*, 2016). Outra informação importante é a relação entre as intensidades das bandas D e G, porque a diminuição do I_D/I_G indica uma redução dos defeitos estruturais (GODOY *et al.*, 2021). As razões de intensidade de pico I_D/I_G foram 0,33 para a suspensão e 0,42 para o pó. Isso significa que o processo de dispersão não interferiu significativamente nas folhas de grafeno. A presença de poucos defeitos contribui para movimento da carga elétrica superficial, e conseqüentemente, condutividade do filme, uma vez que evita a oxidação ou adesão de grupos funcionais contendo oxigênio. Partículas mais grosseiras ou presença de aglomerados poderiam explicar o maior I_D/I_G para pó de grafeno. Outro resultado é verificar a relação I_{2D}/I_G , que prevê o número de camadas. As proporções foram de 0,48 em ambas as amostras, sugerindo a presença de grafeno multicamadas.

Figura 48 – Espectroscopia por Micro Raman da suspensão vs pó de grafeno.

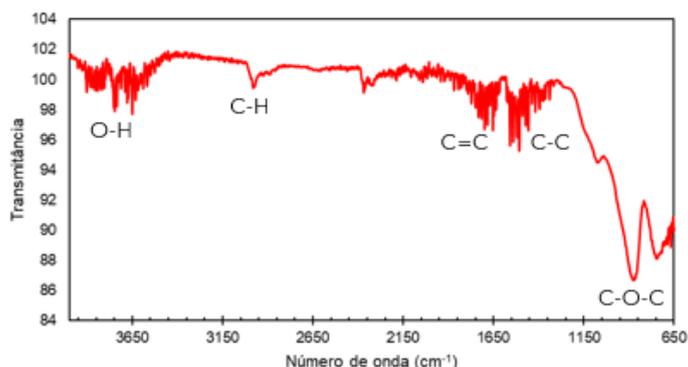


Fonte: Elaborado pelo autor 2023

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier da suspensão está presente na Figura 49. Nesta, o pico em 3414 cm^{-1} refere-se à ligação O-H e pode ser relacionada a umidade residual entre as folhas de grafeno, enquanto 2950 cm^{-1} é a ligação C-H, podendo ser associado a presença de CMC (HTWE e MARIATTI, 2021; UDDIN *et al.*, 2013). As ligações C=C e C-C foram detectadas em 1656 cm^{-1} , 1572 cm^{-1} e 1514 cm^{-1} (UDDIN *et al.*, 2013). Não foi encontrada a presença da ligação C-O em 1062 cm^{-1} , sugerindo que este grupo funcional não foi adsorvido nas bordas ou defeitos da superfície do grafeno (YAN *et al.*, 2017). Por fim,

representada pela banda em $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$, a vibração de C-O-C pode ser atribuída ao CMC. Assim, a análise FT-IR não detectou a carboxila e C-O, sugerindo a pouca presença do oxigênio, indicando poucos defeitos na rede cristalina que prejudicam a condutância do material. A detecção de ligações químicas vinculadas ao CMC reforça o que foi visualizado no MEV Figura 46 (a), onde se percebeu partículas aderidas aos flocos e folhas de grafeno, uma vez que a amostra analisada por FT-IR também não foi aquecida a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ para degradar o composto.

Figura 49 – FTIR da suspensão de grafeno.

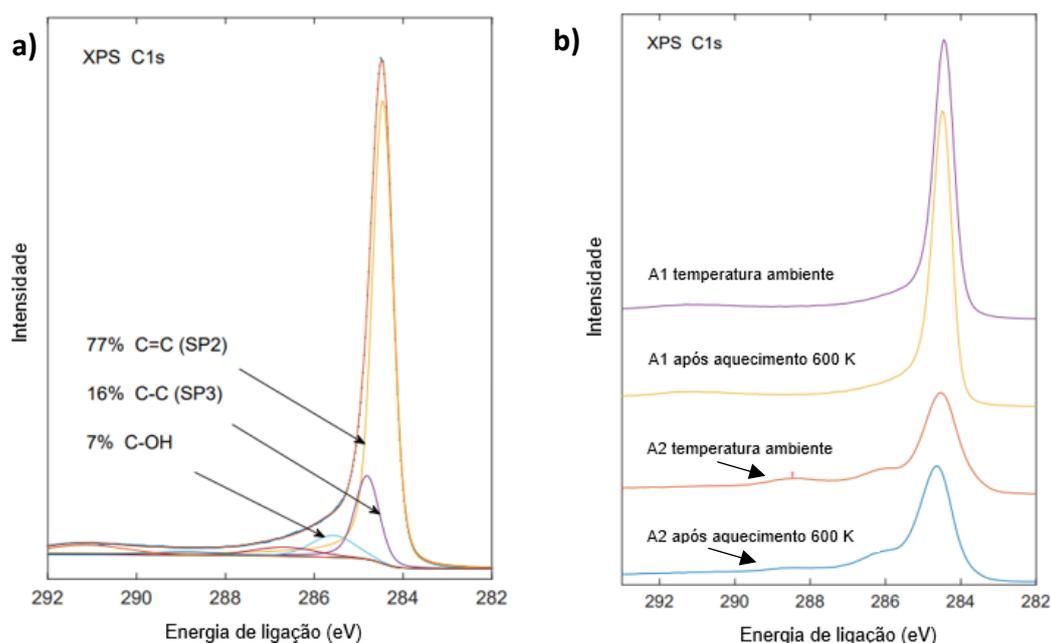


Fonte: Elaborado pelo autor 2023

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X foi usada para avaliar a superfície das folhas de grafeno, os tipos de ligações químicas e a porcentagem de oxigênio antes e depois do tratamento térmico. Essas características influenciam na estabilidade da suspensão e no desempenho elétrico dos filmes (PARVEZ *et al.*, 2019). As energias de ligação foram ajustadas para o pico C_{1s} em 284,5 eV, representando átomos de carbono hibridizados Sp^2 , e pico O_{1s} em 532 eV, para avaliar grupos funcionais com oxigênio (SAIDINA *et al.*, 2019). Ao se avaliar a intensidade no pico de O_{1s} em 532 eV, houve um aumento em cerca de 10% em A1 após o recozimento a 600 K no equipamento. Isto indica que poderia haver CMC remanescente, mesmo após a cura a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 em estufa. Por isso, foi analisada a amostra A2 sem passar pela cura. A relação $\text{C}_{S1}/\text{O}_{S1}$ com a amostra A1 foi de ~ 19 , enquanto A2 foi ~ 11 . Esses resultados mostram que a diferença na intensidade do oxigênio pode ser relacionado a maior degradação do CMC em A1, pois ambas amostras foram aquecidas a 600 K. Contudo, a relação $\text{C}_{S1}/\text{O}_{S1}$ de A1 apresentou melhor resultado, mesmo com incremento em 10% do oxigênio, pois a relação $\text{C}_{S1}/\text{O}_{S1}$ ~ 19 se mostra superior ao óxido de grafeno reduzido que é cerca de ~ 15 (KARAGIANNIDIS *et al.*, 2017).

Na Figura 50 (a) foram identificados cinco picos diferentes de grupos funcionais nos espectros XPS em 284,82; 285,57; 286,67; 288,87 eV e 291,07 eV correspondentes a C=C (sp^2), C-C (sp^3), C-OH, O-C=O e transições $\pi-\pi^*$ (KARAGIANNIDIS *et al.*, 2017; PARVEZ *et al.*, 2019). O percentual de ligações químicas, com base nas áreas das curvas mais representativas da Figura 50 (a), foi 77% C=C (sp^2), 16% C-C (sp^3) e 7% C-OH. A detecção de ligações C-OH sugere a presença de grupos carboxila nas bordas do grafeno devido a CMC. A Figura 50 (b) mostra a diferença entre as curvas XPS (temperatura ambiente vs pós recozimento) em que há uma ligeira redução na inclinação em -288,87 eV para amostra de 600 K, sugerindo redução do CMC. Portanto, o grafeno apresentou uma alta quantidade de ligações de hibridação Sp^2 que atestam poucos defeitos na camada superficial, contribuindo para o movimento da carga elétrica.

Figura 50 – a) Espectros XPS da suspensão de grafeno a 600 K por 1 hora, b) Setas indicando redução na inclinação entre as curvas vermelha e azul.



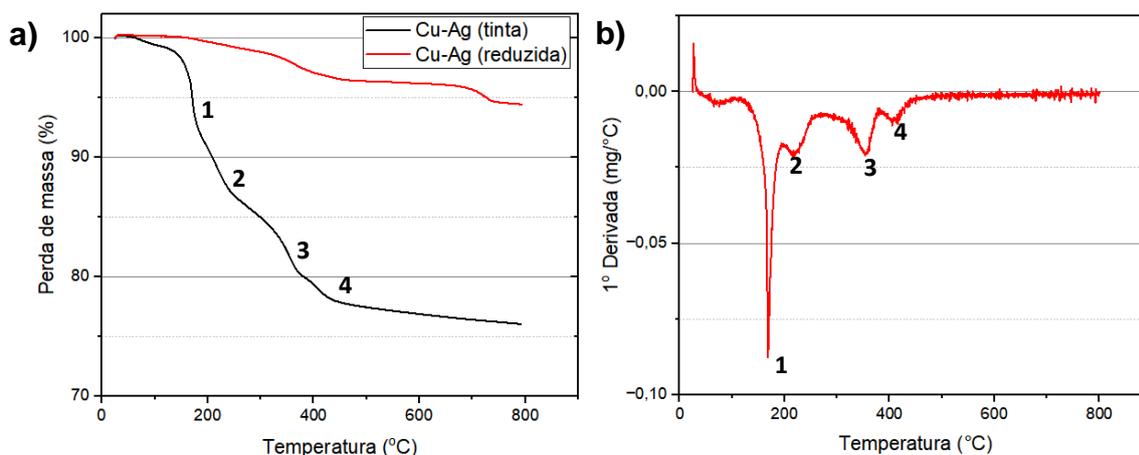
Fonte: Elaborado pelo autor 2023

4.1.6 Análise térmica dos materiais condutivos

A avaliação termogravimétrica foi realizada para verificar a perda de massa com o aquecimento, e assim, detectar a presença de compostos orgânicos no Cu-Ag da tinta. Além disso, o pó obtido pela secagem da tinta (partículas da tinta) foi comparado ao pó (partículas da síntese) que passou por atmosfera com ácido fórmico

para reduzir a oxidação. A Figura 51 (a) mostra que houve uma perda de massa percentual de ~24% para partículas da tinta e de ~6% para partículas da síntese que passaram por atmosfera redutora, mostrando que a redução de massa da primeira amostra é significativa devido aos compostos orgânicos da formulação da tinta. As partículas que passaram por atmosfera redutora apresentaram pouca perda de massa. Assim, foi realizada a análise da primeira derivada das partículas da tinta e foram verificados 4 picos endotérmicos assinalados na Figura 51 (b). O primeiro ocorre próximo de 180 °C e está ligado a perda de humidade e decomposição dos solventes orgânicos, como etilenoglicol que tem ponto de ebulição em 198 °C (JEONG *et al.*, 2011). O segundo pico pode ser atribuído a formação do CuO, de acordo com Sakurai *et al.* (2018). O surgimento deste CuO na amostra das partículas da tinta, mesmo com fluxo de nitrogênio do ensaio, foi atribuído a reação cobre metálico (detectado no DRX) com oxigênio dos compostos orgânicos da formulação. O terceiro pico foi atribuído a degradação do PVP que ocorre por volta de 380 °C (JIANFENG *et al.*, 2011). O quarto e último pico foi atribuído a presença de Cu₂O que ocorre entre 380 e 900 °C. Apesar do Cu₂O se formar antes do CuO, é neste intervalo de temperatura que ocorre a perda da cobertura da Ag, por isso, a formação deste tipo óxido é mais significativa (TSAI *et al.*, 2013). A primeira derivada do ATG da amostra que passou por atmosfera redutora, não apresentou o pico endotérmico 1, sendo mais tênues também os demais picos, o que sugere que a desoxidação foi bem-sucedida.

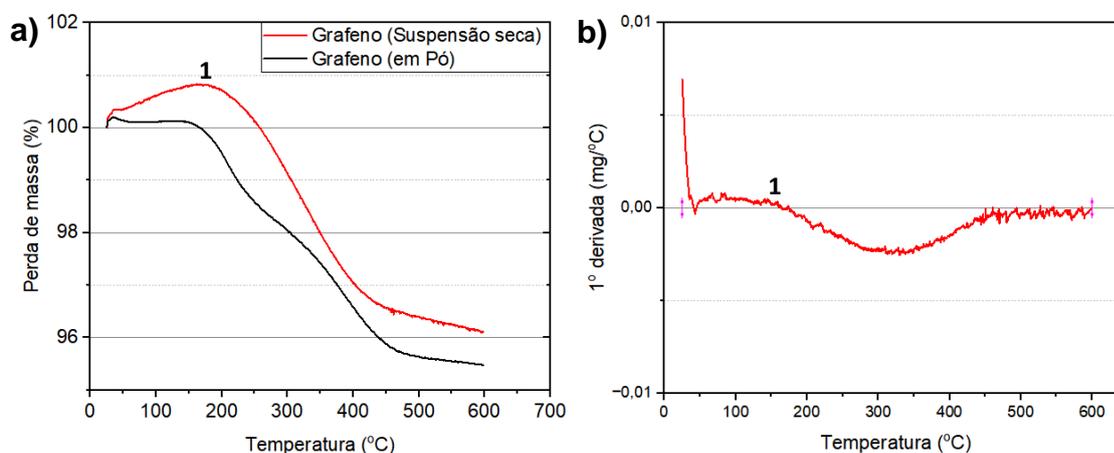
Figura 51 – a) Análise térmica por ATG pó da tinta vs pó de partículas após atmosfera redutora, b) Análise térmica diferencial pó da tinta (1ª derivada).



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

A análise térmica comparou a perda de massa da suspensão de grafeno 4.0 - 1,6% seca em estufa com o pó original, como apresenta a Figura 52 (a). O percentual de massa reduziu 11,50%~, para suspensão seca de grafeno, enquanto a amostra de pó de grafeno reduziu em ~4,58%. Esta diferença foi relacionada a presença do CMC e umidade retida por este, uma vez que o agente suspensivo possui uma característica hidrofílica (DE BRITTO e ASSIS, 2009). Esta diferença percentual de massa entre as amostras pode ser constatada a 600 °C, devido a presença do CMC carbonizado no resíduo final (PARVEZ *et al.*, 2019). Este resultado do ATG concorda o que foi apresentado nas análises anteriores que FT-IR e XPS detectaram ligações químicas como C-H e C-O-C associadas ao CMC. Houve também um incremento de massa ~0,8% até 180 °C, mesmo que a amostra tenha sido seca na estufa previamente. Isto foi relacionado a algum contaminante, já que este comportamento não foi detectado no pó de grafeno. Observa-se na Figura 52 (a), que as curvas declinam em ~145 °C para pó e ~180 °C para suspensão, sendo esse retardo associado a retenção da umidade pelo CMC entre os flocos de grafeno (MCGRATH *et al.*, 2003). Aproximadamente 30% do CMC degrada até 300 °C, de acordo com Franco *et al.* (2020), o que concorda com os resultados neste trabalho, pois há uma redução a partir de 180 °C, como mostra o ponto 1, da Figura 52 (a). Este mesmo ponto é apresentado no gráfico da primeira derivada na Figura 52 (b), o qual se verifica que o máximo da redução de massa ocorre em cerca de 300 °C. Este resultado é importante para definir a temperatura de cura do filme condutivo, pois a redução do CMC melhora a condutividade do mesmo.

Figura 52 – a) Análise térmica por ATG da suspensão seca vs pó de grafeno Análise térmica diferencial da suspensão seca (1ª derivada).



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

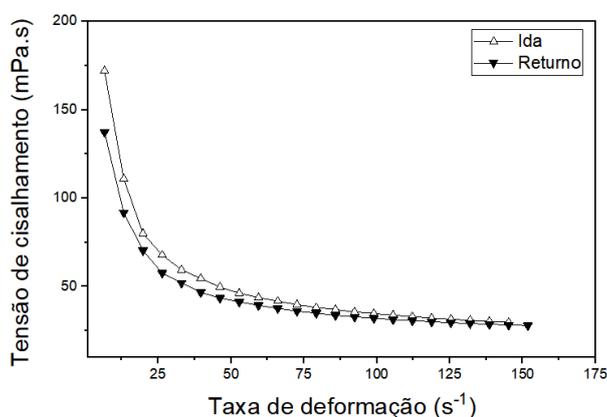
4.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES CONDUTIVOS

Neste capítulo são apresentadas as caracterizações dos filmes condutivos produzidos, iniciando pela medição da viscosidade da tinta de Cu-Ag e da suspensão de grafeno, seguido dos testes de adesão, resistividade, análise microestrutural, blindagem contra interferência eletromagnética e aplicação no chip.

4.2.1 Viscosidade da tinta Cu-Ag e suspensão de grafeno

Ao avaliar a viscosidade da tinta, constatou-se um comportamento pseudoplástico, como mostra o gráfico Figura 53. A viscosidade aparente diminui com a taxa de cisalhamento, e o valor medido a 50 rpm foi de 39,65 mPa.s, demonstrando ser superior a óleos poucos viscosos (KRCMAR *et al.*, 2019). Este valor atende a aplicações de serigrafia e aerossol, mas é muito viscoso para aplicações de jato de tinta (HAN *et al.*, 2018; TENG, 1989).

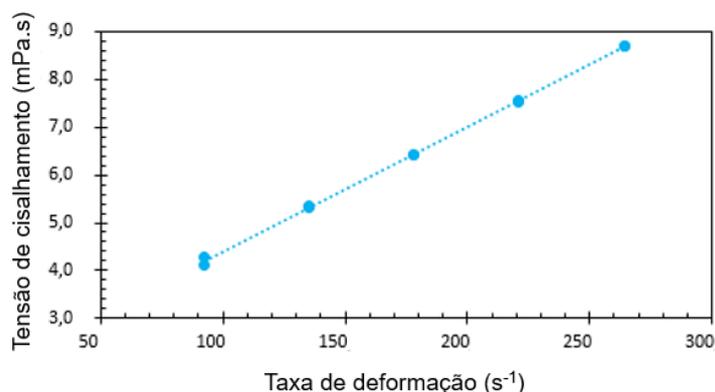
Figura 53 – Curva tensão de cisalhamento vs taxa de deformação da tinta de Cu-Ag.



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

A suspensão de grafeno 4.0 - 1,6% apresentou um comportamento de um fluido newtoniano, ou seja, não há influência dos sólidos dissolvidos ou dispersos em sua reologia, mesmo com a presença residual do CMC. Isto fica demonstrado pela relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação na Figura 54. A viscosidade média obtida foi de 3,76 mPa.s, permitindo, portanto, que a suspensão seja aplicada por jato de tinta e *spray*. Portanto, a viscosidade da tinta de Cu-Ag e suspensão de grafeno são aplicáveis por *spray*.

Figura 54 – Curva tensão de cisalhamento vs taxa de deformação para suspensão de grafeno



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

4.2.2 Teste de adesão dos filmes condutivos

Foram testados diferentes substratos, uma vez que tintas condutivas podem ser aplicadas para produção de dispositivos de eletrônica flexível. O resultado do teste de adesão está apresentado na Tabela 15. A tinta de Cu-Ag apresentou adesão máxima ao PET KIJ[®] e médio na poliimida (PI), porém a adesão foi mínima em relação ao vidro e a placa de epóxi. A adesão baixa em alguns substratos pode ser relacionada a forma e variação do tamanho da partícula, pois partículas grosseiras são mais difíceis de fundir (*melting*) sobre a superfície depositada, o que dificulta sua aderência como foi mostrado no subcapítulo 2.2.6 (YU *et al.*, 2017). Além disso, atmosfera redutora pode não difundir até a base do filme depositado, permitindo a presença de óxidos que tem maior temperatura de fusão e dificultam a adesão. No caso do papel fotográfico Epson[®] as limitações de temperatura do substrato não permitem a fusão das partículas para adesão.

A suspensão de 4.0, em todas as concentrações testadas, não preencheram completamente o molde de vinil na primeira deposição por micropipeta, devida a alta tensão superficial da água, que eleva o ângulo de contato entre o substrato e o líquido (J. LI *et al.*, 2013). Porém, a segunda camada que foi depositada, espalhou melhor sobre o primeiro filme de grafeno. Este comportamento ocorre porque o ângulo formado entre a interface suspensão/vidro é diferente da suspensão/filme de grafeno. A energia superficial varia com o solvente e a espessura do substrato, por isso reduziu o ângulo suspensão/filme e permitiu que a suspensão se espalhasse mais

adequadamente (TEXTER, 2014). No caso das suspensões 4.7, em todas as concentrações, a adição do IPA permitiu que todo o molde fosse coberto na primeira deposição. Formou-se uma camada homogênea para os testes de adesão e resistividade, pois o IPA reduz a tensão superficial da água. Não foi observado o efeito anéis de café nas suspensões 4.0 e 4,7, ou seja, as partículas não se depositaram no perímetro durante a secagem do líquido. Este efeito ocorre porque o líquido evaporado na borda, não é repostado pelo líquido do centro para a borda da gota. Sendo assim, o grafeno fica depositado como anéis durante a secagem (SINAR e KNOPF, 2018). Os filmes no substrato PET alcançaram adesão 5B seguindo o padrão ASTM d3359, embora o vidro e o papel fotográfico tivessem 1B e 0B. A diferença entre a superfície rugosa do PET e a superfície lisa de outros substratos, podem explicar os resultados, pois este PET é usado para eletrônica flexível, o que contribui para aderir o grafeno e impede sua delaminação pela fita adesiva. O baixo teor de CMC, devido às etapas de lavagem, reduz a aderência entre as folhas de grafeno e destas com o substrato. Uma evidência disto, é que testes com somente o sobrenadante da centrifugação formou um filme polimérico bem aderido sobre o vidro. No entanto, não apresentou condutividade. Mesmo assim, o 5B é o mais alto resultado pela norma ASTM d3359. Desta forma, ficou constatado que a redução do CMC prejudica as propriedades adesivas do filme, mas é mais importante para reduzir a resistividade.

Os resultados dos testes de adesão indicaram que precisam ser melhorados para alguns substratos, principalmente o epóxi de moldagem que cobre o chip. No caso da tinta de Cu-Ag, sugere-se que é preciso reduzir a presença de óxidos para melhor fusão das partículas junto ao substrato. A suspensão de grafeno não possui agente coesivo (*binder*). Alguns testes realizados com polivinil álcool alcançaram adesão 5B com a suspensão 4.0 – 1,6%, porém não foram considerados neste trabalho porque ficou um filme eletricamente isolante. Portanto, fica a sugestão para trabalhos futuros, estudos para melhorarem a adesão no vidro, epóxi e papel.

Tabela 15 – Resultados de adesão da tinta em vidro, PET, papel fotográfico, epóxi de moldagem e poliimida

	Vidro	PET KIJ®	Papel Epson®	Epóxi	PI
Adesão Cu-Ag	0B	5B	1B	1B	3B
Adesão grafeno	1B	5B	0B	0B	NA

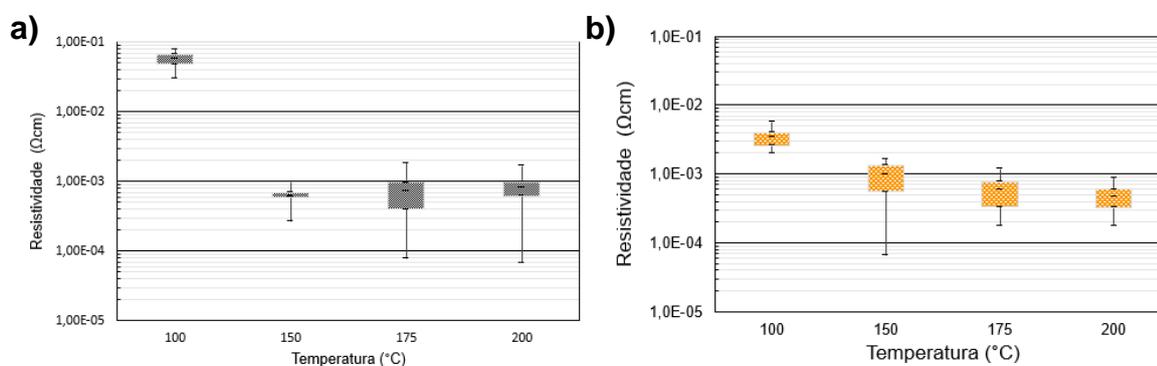
Fonte: Elaborado pelo autor 2023

4.2.3 Resistividade dos filmes de Cu-Ag

Definir a temperatura adequada é importante não só para eficiência energética no processo, mas também para evitar mecanismos de crescimento das nanopartículas por processos termo ativados. Além disso, há a uma limitação na temperatura do substrato do chip de 170 °C (TG da placa de circuito impresso). Posto isto, as amostras foram submetidas a tratamento térmico, cujos resultados estão na Figura 55. Os valores variaram entre $5,8 \times 10^{-02} \Omega \cdot \text{cm}$ (100°C por 0,5 h) a $3,26 \times 10^{-04} \Omega \cdot \text{cm}$ (200 °C por 1 h). As resistividades dos filmes com curas a 150, 175 e 200°C, independentemente do tempo, estão na mesma ordem de grandeza ($10^{-04} \Omega \cdot \text{cm}$). O menor resultado alcançado foi $2,8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ e espessura de 6,4 μm , uma vez que cada valor apresentado na Figura 55 é a média de dezoito medições com correntes elétricas de 0,01 mA a 1 mA. As temperaturas médias da Figura 55 (b) foram um pouco inferiores das médias da figura 55 (a), principalmente a 100 °C. Isto ocorre pelo maior tempo para fusão (pescoços de sinterização) entre as partículas (QI *et al.*, 2019). Desta forma, a tinta apresentou baixa resistividade após a sinterização, sob atmosfera redutora, em temperaturas de até 200 °C, na mesma ordem de grandeza de tintas de cobre descritas no trabalho de Woo *et al.* (2011) que foi $0,31 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Todavia, a resistividade foi superior às encontradas em tintas de prata como mostrou o trabalho de Mou *et al.* (2018). Portanto, os valores médios encontrados são suficientes para ter uma resistividade adequada a aplicação para blindagem eletromagnética em componentes eletrônicos.

Figura 55 - Medição de resistividade as temperaturas de 100, 150, 175 e 200 °C:

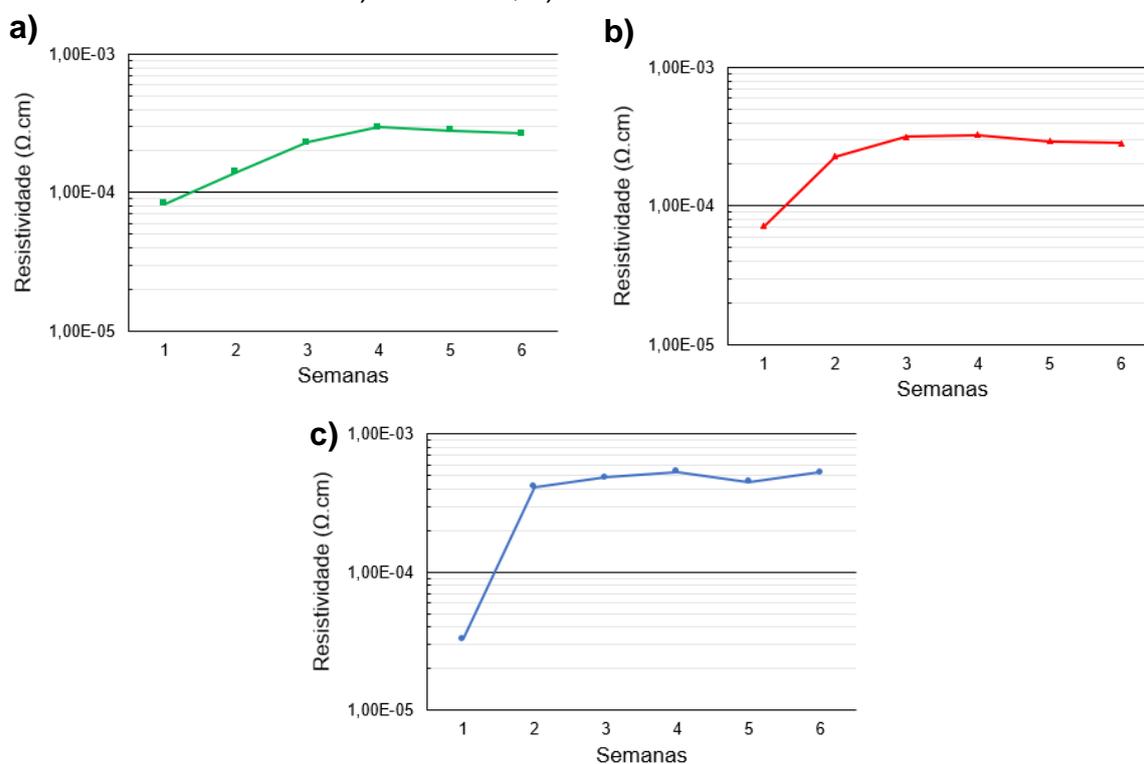
a) 0,5 hora, b) 1 hora.



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

As amostras pintadas com aerógrafo para teste de blindagem eletromagnética tiveram sua resistividade medida com intuito de avaliar a influência da oxidação sobre a amostra, ao longo de cinco semanas exposto ao ar. A Figura 56 mostra os resultados no centro, meio raio e raio do disco, para verificar a qualidade da pintura e cobertura do filme, pois o diâmetro é de 13 cm. Como pode ser visto, na primeira semana mostrou a menor resistividade média, nos três locais, com $6,25 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, aumentando para $3,59 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ na última semana. Este comportamento ocorre pela oxidação da cobertura exposta ao ar, no entanto, nas três semanas seguintes a resistividade teve aumentos de 83,44% no raio, 12,60% no meio raio e 15,63% no centro. Esta variação ocorreu pelo método de pintura com aerógrafo, pois há tendência de formar uma camada menos espessa no perímetro da amostra (raio), além do gradiente térmico durante a sinterização. Sendo assim, houve uma estabilidade na oxidação, porque manteve a resistividade na mesma ordem de grandeza $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ das amostras produzidas por micropipeta.

Figura 56 - Medição de resistividade em disco para teste de blindagem EMI: a) raio, b) meio raio, c) centro da amostra

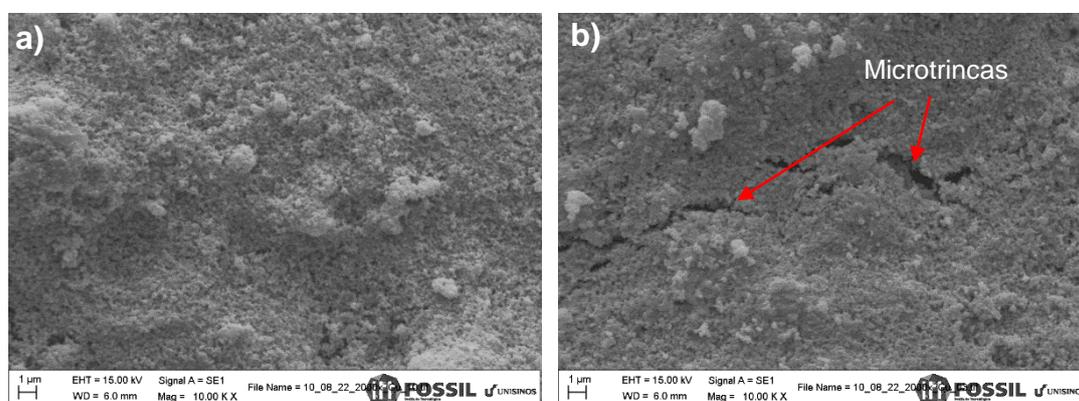


Fonte: Elaborado pelo autor 2023

4.2.4 Caracterização microestrutural dos filmes de Cu-Ag

A análise foi realizada em amostras pintadas com aerógrafo sobre epóxi para inspecionar a microestrutura dos filmes sobre do chip. Foi detectada a presença de partículas grosseiras, como as apresentadas na caracterização dos nanomateriais (subcapítulo 4.1.1). A presença destas partículas mostradas na Figura 57 (a) dificulta a sinterização e adesão. Além disso, a presença de microtrincas (Figura 57 b) reduzem a percolação entre as partículas, aumentando a resistividade do filme.

Figura 57 – Imagem do filme Cu-Ag sobre epóxi via MEV. a) presença de aglomerados, b) presença de microtrincas



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

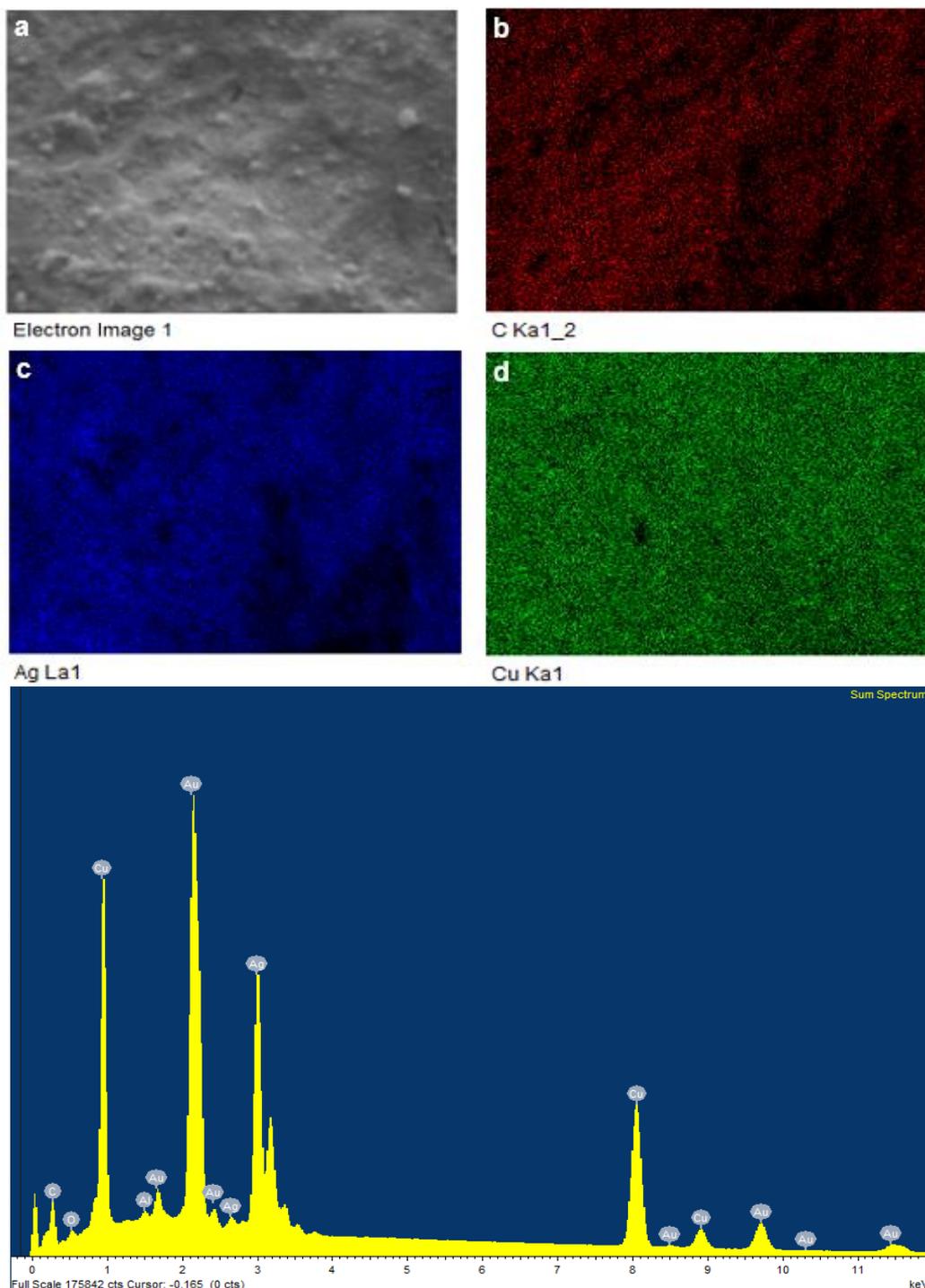
Outro fator que afeta a resistividade do filme é a oxidação das suas micro e nanopartículas. Com intuito de remover estes óxidos, optou-se pelo uso de atmosfera redutora de ácido fórmico borbulhado com nitrogênio durante a sinterização. Este tratamento térmico com esta atmosfera provoca a redução do CuO e Cu₂O pela constante dissociação dos ânions carboxilatos que reagem com os cátions presentes nestes óxidos, decompondo em CO, CO₂, H₂O e cobre metálico. As Reações 4.1 e 4.2 que definem o processo de redução são dadas por (WOO *et al.*, 2011):



O mapeamento químico elementar via EDS realizado sobre o filme, percebe-se que os elementos majoritários são a prata e o cobre na Figura 58. O teor de cobre nas três diferentes áreas analisadas (bordas e centro do chip) mostraram teores de 32,62 a 40,25 % para o cobre, enquanto a prata teve teores de 22,32 a 22,96 % em massa

atômica. A Figura 58 (e) mostra os picos dos elementos encontrados, destacando-se o Cu e depois a prata, exceto o maior pico (ouro da metalização). A Figura 58 (c) mostra uma boa distribuição a da prata sobre a mesma área ocupada pelo cobre 58 (d), demonstrando que se formou uma cobertura homogênea.

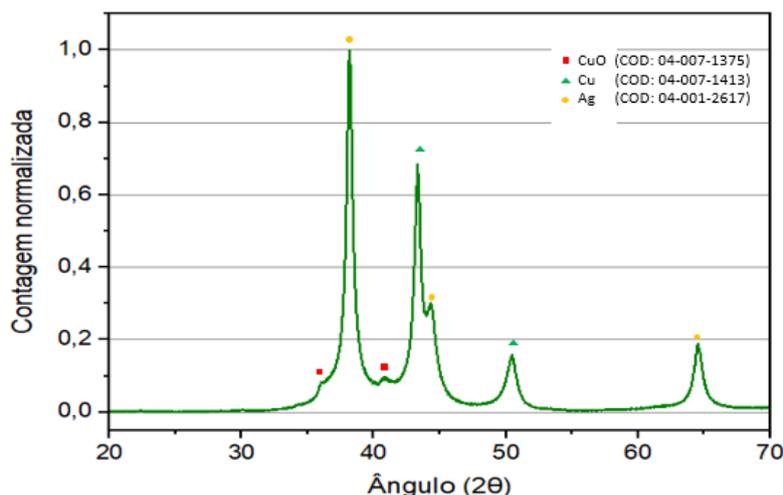
Figura 58 – Mapeamento químico via EDS: a) micrografia, b) distribuição do carbono, d) distribuição da prata, d) distribuição do cobre e e) espectro de energia.



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

O espectro de DRX do filme na Figura 59, após passar por atmosfera redutora, mostrou que os picos nos ângulos $43,83^\circ$; $51,06^\circ$ referentes ao Cu e $38,10^\circ$; $44,28^\circ$, $64,41^\circ$ referentes a prata. A maior intensidade do pico $38,10^\circ$ da prata foi atribuído a homogeneização sobre as partículas de cobre no filme, pois há formação de ilhas sobre os núcleos mostrados no MEV da Figura 41 (a). Além disso, são os mesmos picos do DRX da análise do pó de Cu-Ag reduzido com a mesma atmosfera (Figura 42 b), inclusive com a grande redução na intensidade do CuO. Isto evidencia que a oxidação do filme foi removida o que reduz a resistividade do mesmo.

Figura 59 – Espectro de DRX do filme Cu-Ag na sinterização sob atmosfera redutora.



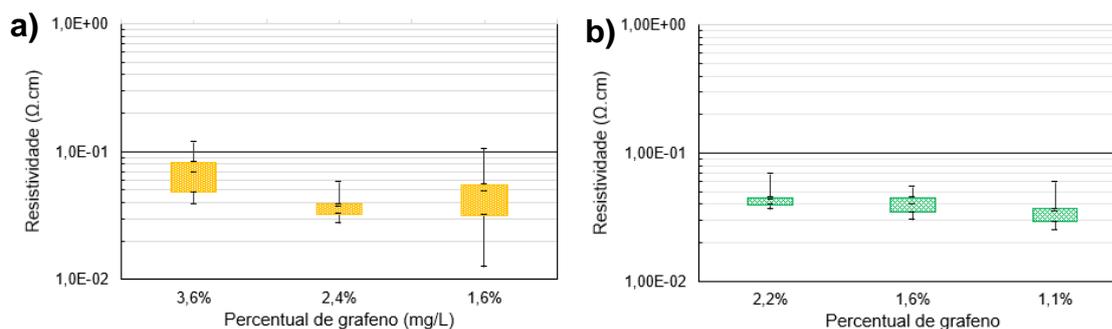
Fonte: Elaborado pelo autor 2023

4.2.5 Resistividade dos filmes de grafeno

A medição da resistividade das suspensões 4.0 e 4.7, em todas suas concentrações, ocorreram a 300°C . Nesta temperatura a maior parte do CMC se degrada, segundo a literatura e foi mostrado no ATG no subcapítulo 4.1.6. Primeiramente foi medida a resistividade da suspensão 4.0 com teor crescente de grafeno. Os resultados apresentaram um valor similar em todos os teores, porém a 3,2% teve maior resistividade. Ao se avaliar o número fixo de 4 camadas (4 deposições por micropipeta), a resistividade se intensificou com o aumento do grafeno, como mostra a Figura 60 (a). Este mesmo comportamento foi verificado nas medições da suspensão 4.7 (Figura 60 b). Houve uma melhora na molhabilidade nos três teores (2,2%, 1,6% e 1,1%), além de reduzir a rugosidade dos filmes, visualizado

por microscopia óptica. Além do mais, os valores médios de resistividade da suspensão 4.7 tiveram menor variação que a 4.0. O menor resultado alcançado foi $2,8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ e espessura de $7,28 \mu\text{m}$ (4.7 com 1,1% grafeno). A partir disto, adotou-se a suspensão 4.7 - 1,1% nos testes de resistividade para testar a redução do CMC e temperatura de cura.

Figura 60 – Medição da resistividade: a) suspensão 4.0 com teor grafeno 3,2%, 2,4 e 1,6%, b) suspensão 4.7 com teor grafeno 2,2%, 1,6 e 1,1%

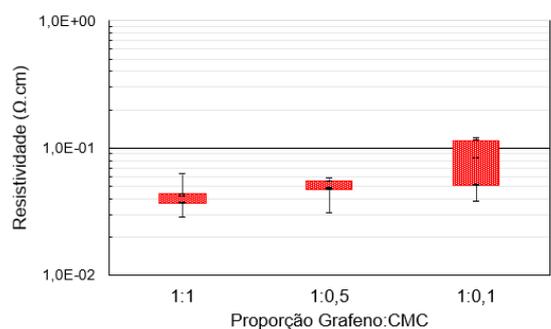


Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Estes valores similares de resistividade, mesmo com aumento do teor de grafeno, foram atribuídos a forma como as folhas de grafeno formaram a rede tridimensional do filme, pois a redução da área de contato entre as folhas, aumenta a resistência entre as elas. Este aspecto foi reportado por De e Coleman (2010) ao comparar óxido de grafeno reduzido (menor condutividade) com grafeno puro. Segundo os autores, os filmes mostraram condutividade semelhante, não pela qualidade do material, mas pela percolação entre as folhas de grafeno. De acordo com os autores, a resistividade aumentou pela ausência, mal contato e espaço entre os flocos/folhas. A análise da microestrutura a seguir mostrará como este arranjo interfere na percolação para condutividade elétrica.

Ao avaliar a influência da proporção Grafeno:CMC na resistividade, manteve-se o teor de grafeno, diminuindo a quantidade do CMC em proporções 1:0,5 e 1:0,1 respectivamente. Como pode ser visto na Figura 61, houve aumento na resistividade com as relações 1:0,5 e 1:0,1 que alcançaram $4,8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ e $8,2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ respectivamente (valores médios). A desvantagem do baixo teor de CMC é uma aglomeração dos flocos de grafeno ou instabilidade da suspensão que influencia a uniformidade do filme. Isso explica alguns resultados de resistividade mais altos com a proporção em 1:0,1 do CMC.

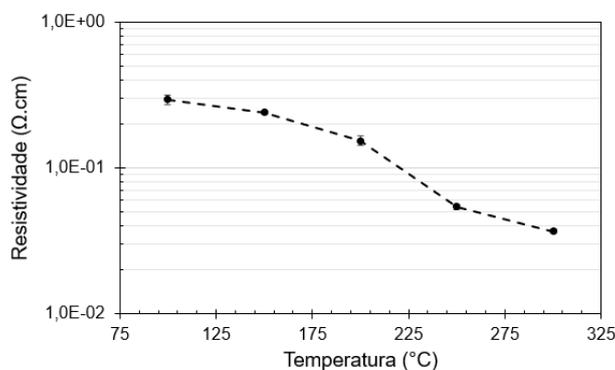
Figura 61 – Medição da resistividade pela proporção de Grafeno:CMC em 1:1, 1:0,5 e 1:0,1



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

O teste da variação da temperatura na Figura 62 mostra a redução da resistividade de $2,9 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ (100°C) para $3,6 \times 10^{-2}$ (300°C), isto é, uma redução de quase 10x na resistividade. Isto concorda com o ATG, pois a degradação do CMC diminui a quantidade de material isolante entre as folhas de grafeno, principalmente na temperatura de 300°C , a qual obteve-se menor resistividade. Outros testes com temperaturas maiores foram realizados, porém sem mudança significativa de valores.

Figura 62 – Medição de resistividade vs Temperatura suspensão 4.7 – 1,1%



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Por último, foi testada a resistividade das amostras pintadas por aerógrafo para blindagem. Os resultados da suspensão 4.0 - 2,4% alcançaram valor médio de $1,98 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, enquanto a 4.7 - 1,1 % foi de $2,18 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Os resultados mostraram-se semelhantes as amostras por deposição com micropipeta. Dada a quantidade de informações apresentadas, os testes estão resumidos na Tabela 16. O objetivo foi reduzir a resistividade para aumentar a condutividade e melhorar a blindagem IEM, usando o menor teor de grafeno possível.

Tabela 16 – Resumo das variáveis de teste e influência na resistividade.

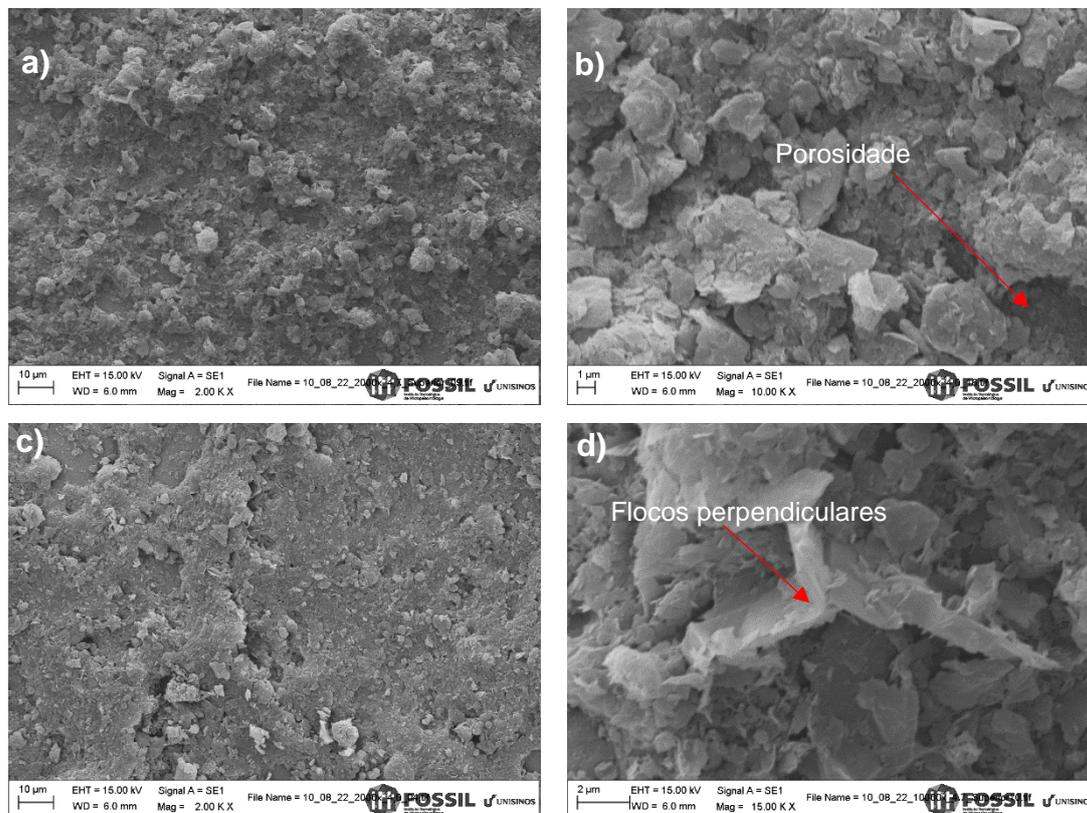
Variável de teste	Efeito	Melhor resultado
Teor de grafeno	Redução no teor diminui a resistividade	$3,1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ - 4.0-1,6%
Uso de IPA	Adição reduziu a resistividade	$2,8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ – 4.7-1,1%
Nº de camadas	Redução de camadas reduziu resistividade	4 camadas
Teor CMC	Redução do teor aumentou resistividade	1:1 de Grafeno:CMC
Temperatura	Aumento da temperatura reduziu resistividade	300 °C

Fonte: Elaborado pelo autor 2023

4.2.6 Caracterização microestrutural dos filmes de grafeno

Amostra produzida por *spray* sobre o epóxi de moldagem do chip, analisada via MEV, apresentou alguns aglomerados no filme, provavelmente de flocos de grafeno aderidas ao CMC que não foi dissolvido. Outra possibilidade é a formação de aglomerados de grafeno não dispersos, pois foram encontrados alguns destes depositados sobre o substrato Si/SiO₂. A Figura 63 (a) mostra a superfície do filme formado pela suspensão 4.0 que apresentou uma rugosidade maior que o da 4.7 na Figura 63 (b), pois o isopropanol distribui melhor o grafeno. Parte desta rugosidade também é atribuída ao epóxi que tem uma variação de altura de até 10 µm. Todavia, alguns vazios micrométricos e aglomerados foram detectados no filme. Essas lacunas interrompem a corrente eletrônica, aumentando a resistividade (HTWE e MARIATTI, 2021). A deposição do grafeno se mostrou com orientação aleatória e não em paralela, aumentando a resistência de contato entre as folhas. Além disso, um vazio apresentado na Figura 63 (d) mostra que alguns flocos estavam com orientação perpendicular ao substrato. Esses defeitos são decorrentes da evaporação dos solventes, onde as moléculas residuais ficam presas dentro da estrutura e são expelidas por tratamento térmico (PEI e LI, 2017). Por isso, o arranjo tridimensional entre as folhas de grafeno, tem mais influência na percolação do que o teor de grafeno ou CMC. Isto ficou evidente nas resistividades mais elevadas, de acordo com maiores teores de grafeno nas suspensões 4.0 e 4.7. O aumento da resistividade é mais significativo pela resistência de contato entre as folhas o que a influência do CMC.

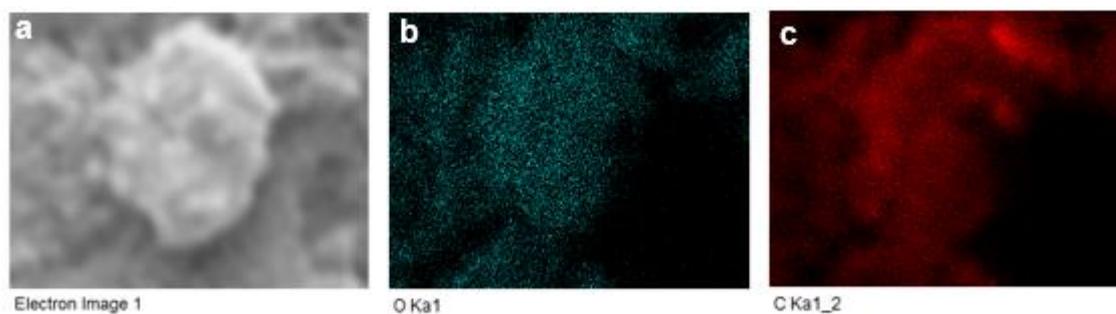
Figura 63 – Imagens via MEV dos filmes de grafeno sobre o epóxi. a) suspensão 4.0, b) porosidade na seta, c) suspensão 4.7, d) flocos depositados aleatoriamente.



Fonte: do Autor (2023)

Alguns dos aglomerados foram avaliados por EDS, como mostra a Figura 64. O teor de oxigênio medido nesta amostra foi um pouco maior com 2,27%, o que reflete na cor azul mais intensa da Figura 64 (b). Salienta-se que a temperatura de cura foi inferior aos 300 °C por limitações térmicas do substrato, sugerindo a presença do CMC no aglomerado.

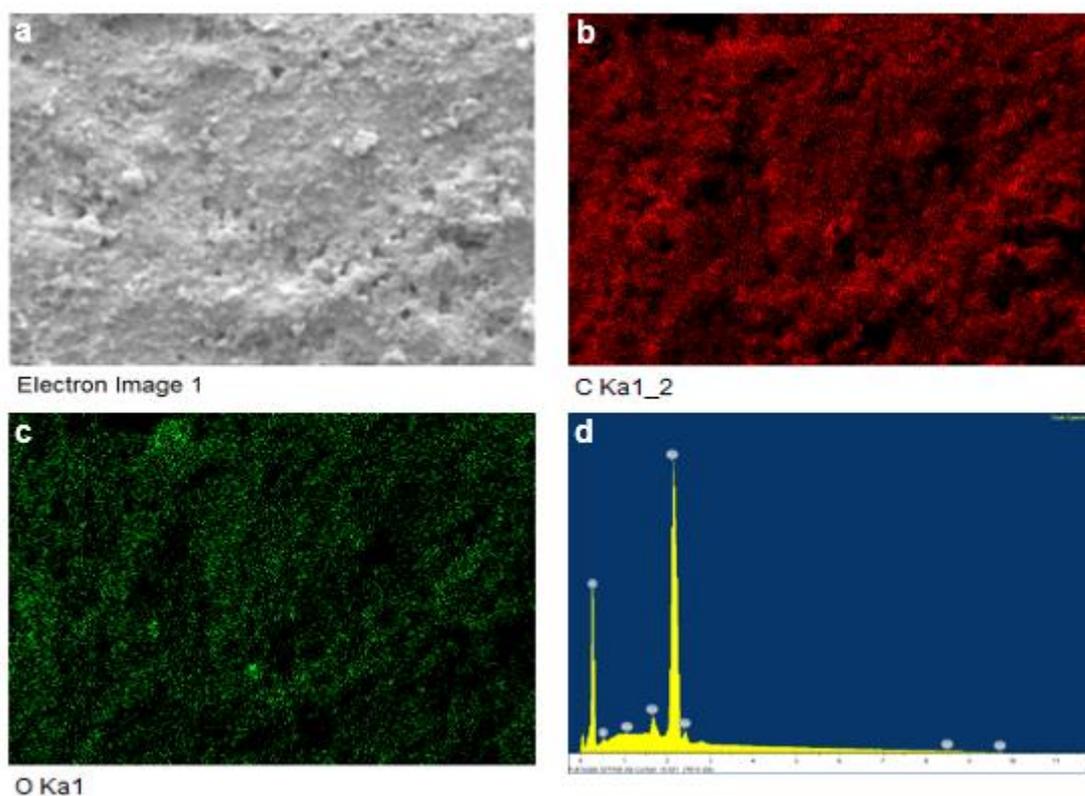
Figura 64 – Mapeamento químico via EDS: a) micrografia, b) distribuição do oxigênio, c) distribuição do carbono.



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

O mapeamento químico via EDS, em diferentes pontos, mostrou que o filme tem a predominância de carbono de 100 a 98,2%, tendo até 1,8% de oxigênio em peso. Novamente observa-se uma cobertura rugosa com alguns aglomerados na Figura 65 (a), contendo alguns pontos com mais intensos de oxigênio (verde) na Figura 65 (c) o que pode indicar a presença de aglomerados de CMC.

Figura 65 – Mapeamento químico via EDS sobre epóxi: a) micrografia, b) distribuição do oxigênio, c) distribuição do carbono, d) espectro de energia.



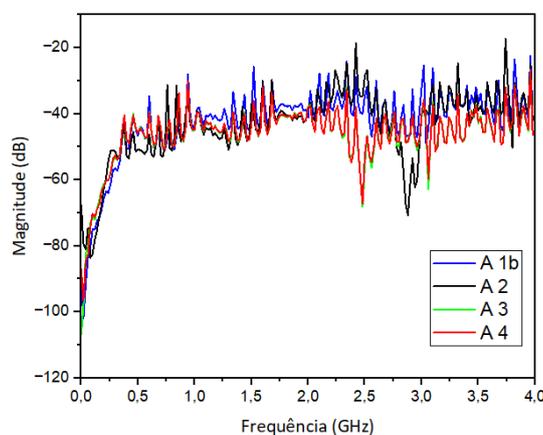
Fonte: Elaborado pelo autor 2023

4.2.7 Testes de blindagem eletromagnética dos filmes de Cu-Ag

As caracterizações anteriores das partículas metálicas e grafeno, sua dispersão, aplicação e sinterização/cura da cobertura foram realizadas para esclarecer os mecanismos que influenciam na condutividade. Uma melhora desta, reduz a espessura do efeito pelicular, como indicou a equação 2.1. Quanto menor o valor do efeito pelicular, menor a camada necessária para blindagem eletromagnética do material. Nestes dois subcapítulos são apresentados os resultados de medição S_{21} (magnitude) pelo ARV. Resumidamente, o que foi apresentado na metodologia no

subcapítulo 3.3.5, a eficiência de blindagem medida apresenta o parâmetro S_{21} que se refere a onda transmitida (T) na Porta 2. Esta é a atenuação considerada neste trabalho que envolve o somatório da absorção e reflexão, mas a reflexão é o principal mecanismo para evitar a transmissão da onda, dado a espessura micrométrica e baixa resistividade. Os resultados do S_{21} podem ser verificados na Figura 66. As amostras apresentaram comportamento semelhante na eficiência de blindagem, tendo alcançado -40 dB de magnitude em média no espectro entre 30 MHz e 4,0 GHz. Este resultado do filme de Cu-Ag é muito bom e atende a blindagem de chips tipo SiP, como será apresentado adiante.

Figura 66 – Eficiência de blindagem em função da frequência de 30 MHz a 4,0 GHz.



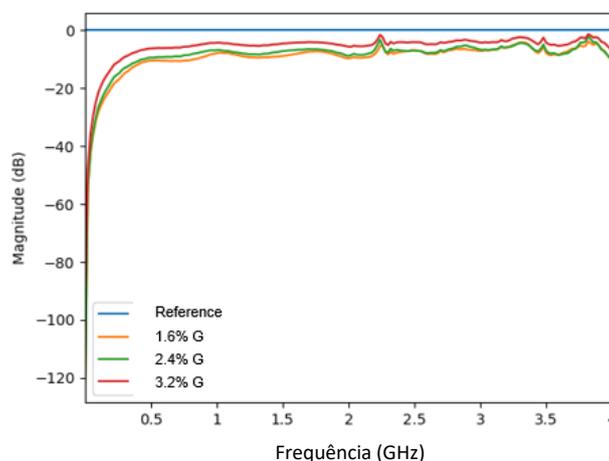
Fonte: Elaborado pelo autor 2023

A amostra A1 b teve uma magnitude ligeiramente inferior a partir de 1 GHz. Isto porque a amostra ficou um mês exposta ao ar, para avaliar a reoxidação do filme e a vida de prateleira. A leve reoxidação parcial da amostra A1 b explica o menor desempenho menor em relação as demais, mas mantendo-se acima de -40 dB de magnitude média, necessária à blindagem. As amostras A3 e A4 tem o mesmo desempenho ao longo de todo o espectro, pois estão sobrepostas. Mesmo com as variações de espessura ao longo da amostra, a blindagem do material depende praticamente da condutividade superficial. A presença de picos em 2,5 GHz para A4 e 3,0 GHz em A2 podem estar ligados a frequências de ressonância que alcançaram cerca de -70 dB.

4.2.8 Testes de blindagem eletromagnética dos filmes de grafeno

Os discos produzidos com a suspensão 4.0 - 3,2 % alcançaram uma magnitude inferior de S_{21} que a 4.0 - 1,6% e 4.0 - 2,4%, como mostra a Figura 67. As amostras 4.0 - 2,4 % atingiram -9 dB, seguidas de 4.0 - 1,6% com -8 dB e a 4.0 - 3,2% com 6 dB em 1GHz. Essa pequena diferença entre S_{21} medida é atribuída a resistividade semelhante encontrada nos testes da Figura 60 (a). Uma maior condutividade contribui mais para perda por reflexão que a perda por absorção. Outros estudos testaram a blindagem em altas frequências, como a banda X, chegando a um S_{21} próximo a -24 dB. Todavia, foi usado nanopartículas de níquel em sua composição e o principal mecanismo de atenuação foi perda por absorção da IEM. Esta mesma referência obteve -10 dB usado 0,5 mg/mL com OGr, o que é uma atenuação semelhante a obtida neste trabalho (PARMAR *et al.*, 2019). Alguns autores já relataram S_{21} com -30 dB e até -40 dB, mas novamente os resultados foram realizados na faixa da banda X e utilizaram material híbrido ou filme espesso, ou seja, a eficiência de blindagem foi por absorção da onda eletromagnética em alta frequência. Além disso, percebeu-se que o aumento da espessura dos filmes nos discos não melhorou S_{21} para diferentes teores de grafeno, uma vez que a resistividade atingiu uma mesma ordem de $\sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ nos testes executados. A deposição aleatória dos flocos/folhas, conforme apresentado na análise microestrutural dos filmes, pode contribuir para a perda de absorção de ondas. Porém, este mecanismo é mais perceptível em filmes espessos, com espessura que variam de 0,5 a 4 mm, isto é, bem elevado para a aplicação desta pesquisa. O revestimento mais espesso, produzido por spray neste trabalho, teve $\sim 19 \mu\text{m}$; portanto, a perda por absorção não é o principal mecanismo. Um trabalho usou pintura com nano placas de grafeno sobre um substrato de vidro, seguido de uma prensagem mecânica com 40 N e polimento. O material atingiu uma condutividade de 755 S/m, espessura de 25 μm e blindagem S_{21} -30 dB em alta frequência (500 – 700 GHz) (MATES *et al.*, 2015). Em comparação com este trabalho, resguardado os diferentes materiais e métodos, a condutividade foi de $\sim 3700 \text{ S/m}$ (1,1% G) com espessura de 7,28 μm e S_{21} -8 dB S_{21} (30MHz - 4 GHz). Este trabalho alcançou uma condutividade maior, mas perda de absorção foi inferior ao estudo de (Mates *et al.* (2015), até porque, ele foi medido em altas frequências. Não foram realizados testes na banda-X, porque a configuração do dispositivo coaxial garante confiabilidade a baixas frequências, de acordo com a norma ASTM d4935.

Figura 67 – Eficiência de blindagem em função da frequência de 30 MHz a 4,0 GHz



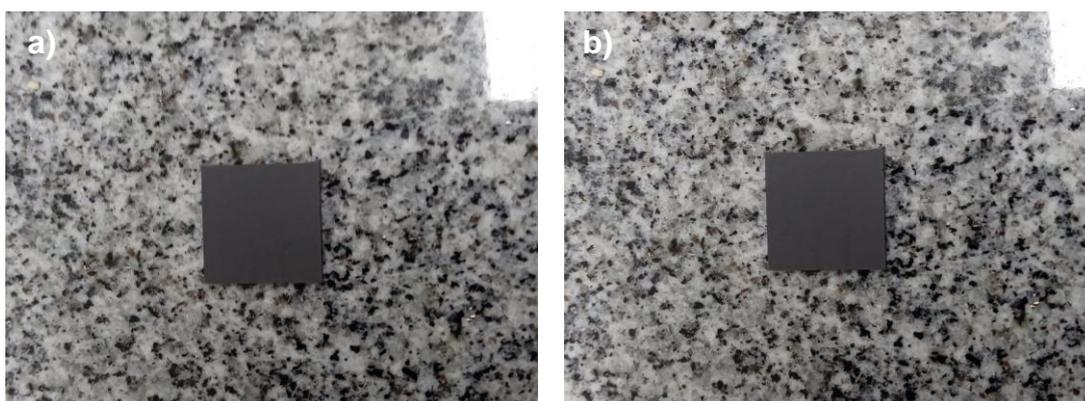
Fonte: Elaborado pelo autor 2023

4.2.9 Pintura para cobertura do chip SiP

Neste subcapítulo é apresentada cobertura produzida por pintura para blindagem do chip. A medição de eficiência de blindagem ocorreu nos filmes produzidos sobre o disco de teste, não do chip, uma vez que para este propósito, envolvem outros métodos de medição não abordados neste trabalho. Porém, os subcapítulos anteriores mostraram resultados de acordo com a norma ASTM d4935, o que garante eficiência de blindagem para materiais planares. Desta forma, os chips foram pintados por aerógrafo com mesmo tempo de pintura, tratamento térmico dos discos testados na blindagem IEM.

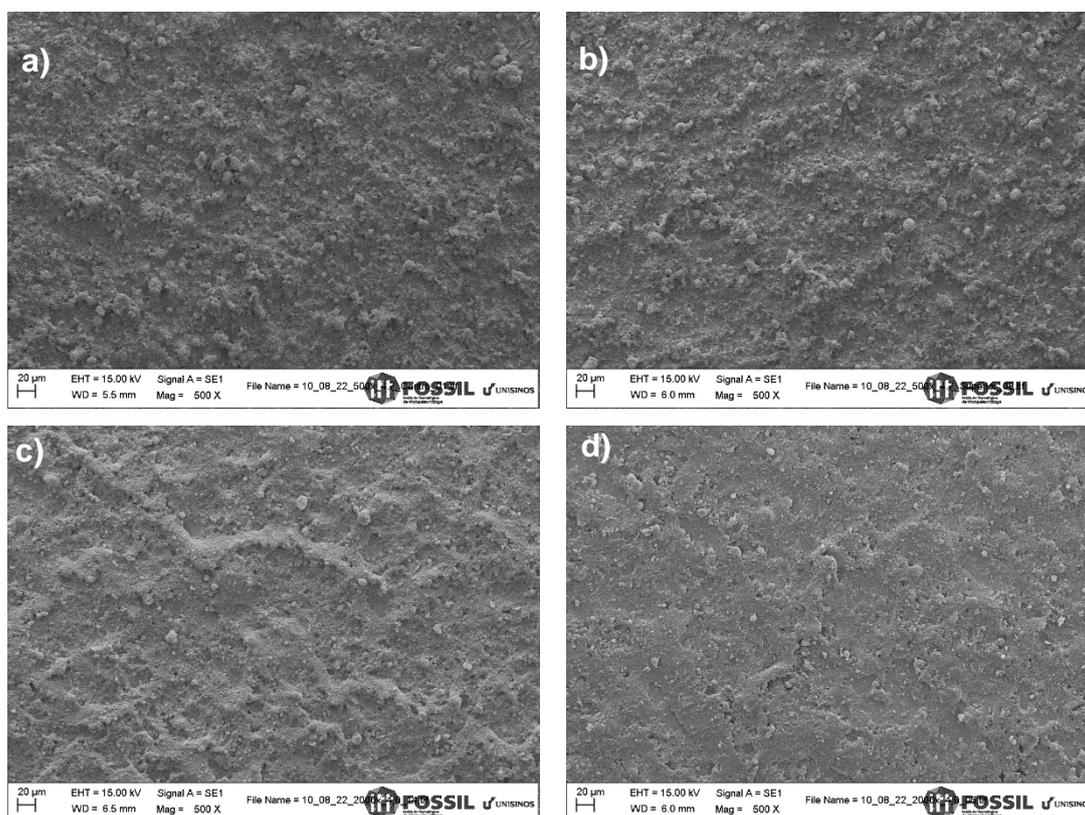
O filme de grafeno cobriu todo o chip nas duas suspensões 4.0 e 4.7, inclusive a identificação de fábrica foi coberta, conforme mostra a Fotografia 6. As imagens por MEV mostram que se formou a cobertura sobre toda a peça, apesar de apresentar porosidade e aglomerados espessos (subcapítulo 4.2.6). As imagens do topo mostraram que ambas as suspensões cobriram todo o dispositivo, conforme Fotografia 6. A análise via MEV da Figura 68 mostra que o filme da suspensão 4.0 pareceu mais liso que a 4.7, porém tem um percentual sólido maior de grafeno que pode cobrir melhor a rugosidade do substrato. Não foi possível apresentar o corte transversal do chip, pois não havia contraste entre substrato e o filme de grafeno no MEV.

Fotografia 6 – Chips pintados: a) suspensão 4.7, b) suspensão 4.0



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Figura 68 –. Imagem de topo via MEV: a) centro (4.7), b) lateral (4.7), c) centro (4.0), d) lateral (4.0).



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

A avaliação MEV da cobertura da tinta de Cu-Ag mostra que foi mantida as inscrições a laser de fábrica como apresenta a Fotografia 7. As imagens de topo por MEV da parte superior, centro e laterais mostradas na Figura 69, contata-se que a cobertura ocorreu em todo o chip.

Fotografia 7 – Chip pintado por Cu-Ag

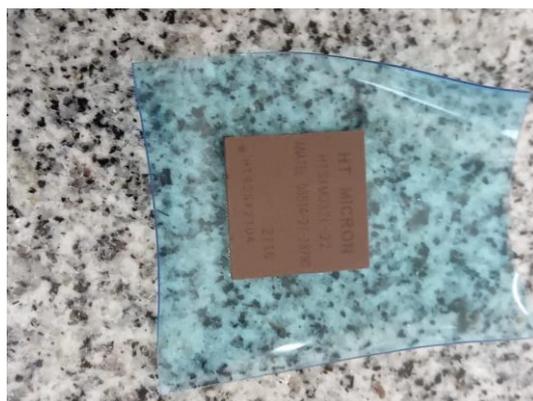
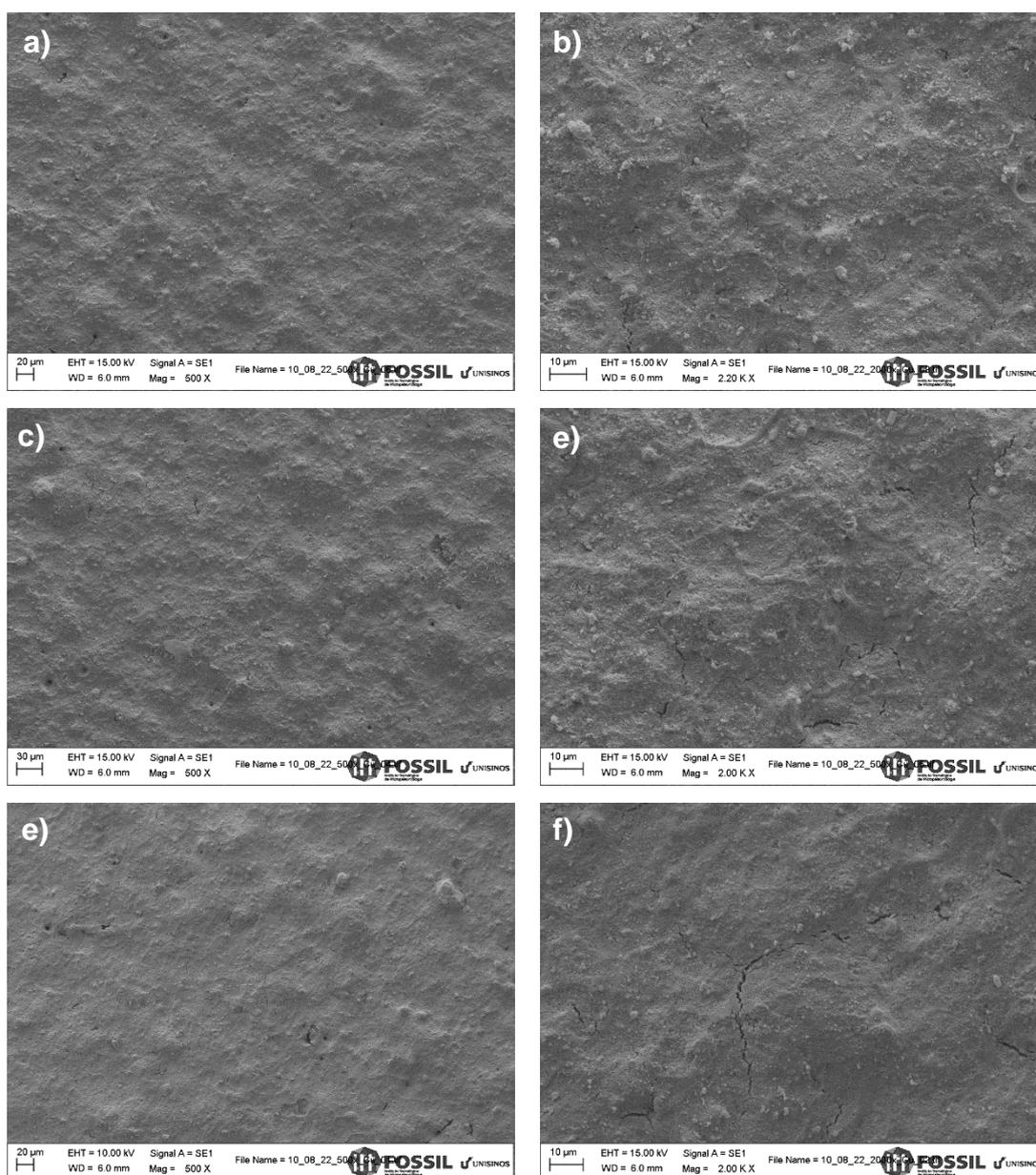


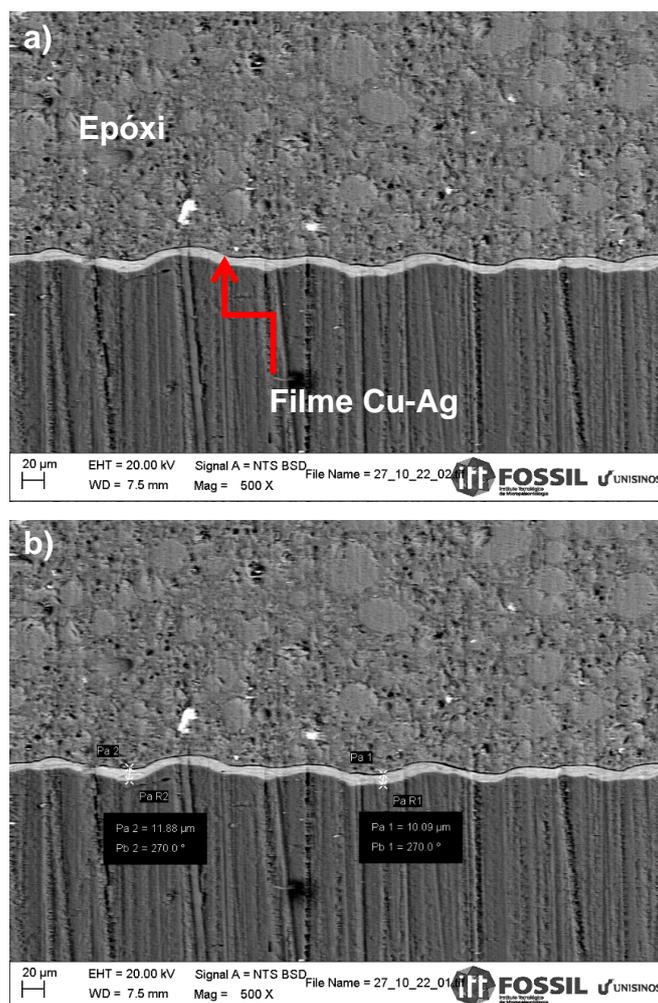
Figura 69 – Imagens via MEV de topo chip: a-b) superior, c-d) centro, e-f) inferior.



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

As microtrincas encontradas na Figura 69 (f) não prejudicam a eficiência de blindagem, pois sua espessura é inferior aos comprimentos de onda analisados no espectro. As figuras 70 (a) e 70 (b) mostram a parte central do chip em corte transversal. A espessura medida da parte superior foi em torno de 11 μm e 8 μm nas laterais, sendo a média da cobertura de 10 μm .

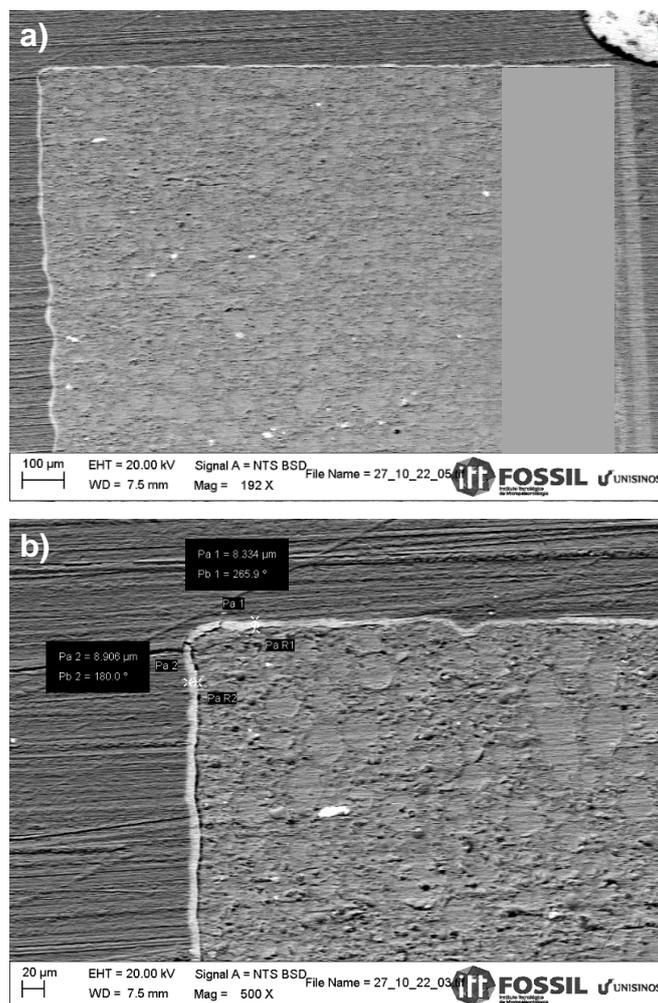
Figura 70 – Imagem via MEV em corte transversal do chip: a) centro da peça com epóxi acima e filme Cu-Ag indicado na seta, b) medida de espessura.



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Estas imagens das figuras 70 e 71 demonstram que o filme condutivo cobre todo o SiP, em sua parte superior e laterais, com espessuras iguais ou maiores aos filmes usados no teste de blindagem. Portanto, forma uma camada protetora que evita que interferências eletromagnéticas prejudiquem seu desempenho ou cause perturbação em outros dispositivos eletrônicos montados em uma mesma placa de circuito impresso, por exemplo.

Figura 71 – a) Imagem via MEV em corte transversal do chip: a) lateral direita (aumento 192 x), b) medida de espessura da lateral esquerda (aumento 500x).



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Comparando apenas os valores da eficiência da blindagem com outros trabalhos, pois usam diferentes métodos de cobertura, o filme deste estudo alcançou resultados semelhantes aos apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Comparativo de diferentes métodos de *conformal shielding*

Método	Eficiência de blindagem em dB		Autores
	(1 GHz)		
<i>Sputter coating</i>	48		(LI <i>et al.</i> , 2020)
<i>Metal cans</i>	33		(PARK <i>et al.</i> , 2016)
<i>Sputter coating</i>	38		(LIAO <i>et al.</i> , 2012)
Este trabalho	44 dB (Cu-Ag) e 9 dB (Grafeno)		

Portanto, a tinta de Cu-Ag apresentou desempenho muito bom no teste de eficiência de blindagem com S_{21} médio de -40 dB do material. As suspensões de grafeno apresentaram S_{21} de -9 dB, apesar do filme apresentar blindagem e ter coberto todo o chip, não atende ao critério mínimo de emissão recomendados pela Associação Nacional de Telecomunicações (Anatel - Brasil) ou Federal Communications Commission (FCC - Estados Unidos). Não há referência de blindagem mínima, mas somente o parâmetro de emissão máxima de radiação de 300 microvolts/metro, a 10 metros de distância em frequências acima de 900 MHz (*Electronic Code of Federal Regulations* no título 47 parte 15).

4.3 AVALIAÇÃO DE CUSTO PRODUTIVO

Neste capítulo será apresentado o consumo de energia elétrica de cada rota, a avaliação do custo, considerando os materiais usados na produção da tinta de Cu-Ag e a suspensão de grafeno. Além disso, uma avaliação da redução de material da cobertura com a tinta de Cu-Ag sobre o chip, comparado a capas metálicas.

4.3.1 Avaliação de consumo de energia elétrica.

Um dos objetivos deste trabalho foi buscar o desenvolvimento da tinta com menor consumo de energia elétrica para uma melhor eficiência energética do processo. Uma série de testes foram realizados para redução do tempo de processo para síntese e dispersão, como por exemplo, tempo do uso do ultrassom. As temperaturas para sinterização ou cura dos filmes produzidos também foi otimizada. Os resultados apresentados a seguir mostram o consumo por equipamento usado nas duas rotas. No entanto, as partículas de Cu-Ag foram produzidas por uma síntese química que envolveu um valor energético, diferente do grafeno que foi adquirido em forma de pó. Por isso, o consumo de energia elétrica das duas rotas é diferente. A dispersão destes materiais condutivos para formulação da tinta e suspensão também foram considerados. Assim, as Tabelas 18 e 19 mostram consumo de cada rota.

Tabela 18 – Consumo de energia elétrica por equipamento para tinta de Cu-Ag

Equipamento	Potência (W)	Tempo (h)	Energia (kWh)	Custo (R\$)
Agitador Magnético IKA	1020	2	2,04	1,88
Centrífuga	1760	3	5,28	4,86
Balança Analítica	88	6	0,528	0,49
Banho Ultrassom	280	6	1,68	1,55
Totais	-	17	9,53	8,77

Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Tabela 19 – Consumo de energia elétrica por equipamento para suspensão de grafeno.

Equipamento	Potência (W)	Tempo (h)	Energia (kWh)	Custo (R\$)
Agitador Magnético IKA	1020	1	1,02	0,94
Centrífuga	1760	2	3,52	3,24
Balança Analítica	88	6	0,528	0,49
Banho Ultrassom	280	8	2,24	2,06
Totais	-	17	3,93	6,72

Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Nas duas rotas apresentadas, a centrifugação, seguido do uso do ultrassom na dispersão dos nanomateriais condutivos, tem maior consumo de energia. A centrifugação é gargalo no processo em nível laboratorial, já que, em cada ciclo, tem uma capacidade limitada de 180 mililitros para sedimentar os sólidos contidos na dispersão. Isto aumenta o tempo de execução da síntese, lavagens e separação dos nanomateriais, elevando o custo da hora técnica de trabalho.

4.3.2 Avaliação de custos das tintas de Cu-Ag e suspensão de grafeno.

Este subcapítulo traz uma estimativa dos custos envolvidos por unidade (g ou ml) dos solventes, dispersantes e solutos usados na elaboração da tinta de Cu-Ag e a suspensão de grafeno. Considerou-se o valor da matéria prima, materiais descartáveis, energia elétrica e hora de trabalho. Esta avaliação é apenas uma referência de custo, pois é uma avaliação em escala laboratorial. A Tabela 20 mostra

os custos de cada reagente usado para síntese das micro e nanopartículas de Cu-Ag, formulação da tinta, além do grafeno e sua suspensão em água. Isto se baseou na cotação dos fornecedores da Tabela 7.

Tabela 20 – Custo dos reagentes usados na síntese, dispersão e formulação

Reagentes	Quantidade (g ou mL)	Preço (R\$)	Valor unitário (R\$/g ou mL)
Nitrato de prata	500	4138,77	8,28
Borohidreto de sódio	2000	4375,00	2,18
Polivinilpirrolidona 360	5000	3936,00	0,79
Etanol	5000	110,08	0,02
Etilenoglicol	1000	61,5	0,06
Etanolamina	1000	43,33	0,04
Solsperse 20000	1000	64,35	0,06
PEDOT:PSS	300	33,46	0,11
Sulfato de Cobre	1000	97,95	0,10
Hidróxido de Sódio	1000	86,44	0,08
Grafeno	1000	1200,00	1,20
Carboximetilcelulose	500	156,05	0,31

Fonte: Elaborado pelo autor 2023

O levantamento de custos iniciou pela quantidade consumida de reagente na síntese de Cu-Ag para produção aproximada de 1,17 g de soluto. Depois foram considerados valores gastos com materiais descartáveis utilizados na elaboração, o consumo de água ultrapura, para execução e a lavagem dos materiais. O custo de energia elétrica foi baseado nas tabelas 18 e 19 por quilowatt/hora. Adicionou-se os valores dos solventes usados na formulação, para produção de 6 mililitros de tinta e número de horas para um técnico de laboratório realizar todo o processo. Os custos de cada um destes itens são apresentados na Tabela 21. Como se pode ver, cada ml de tinta ficou em R\$ 22,84 (vinte e dois reais e oitenta e quatro centavos).

Tabela 21 – Custo para elaboração da tinta de Cu-Ag

Custos	Valor (R\$)
Insumos para síntese	14,49
Materiais descartáveis	1,40
Água ultrapura (síntese e lavagem)	0,05
Energia elétrica	8,77
Insumos para formulação da tinta	0,28
Horas trabalhadas	112,05
Valor de um ciclo para produzir um lote de tinta (6 ml)	137,04
Total por ml de tinta	22,84

Fonte: Elaborado pelo autor 2023

A suspensão de grafeno teve uma estimativa diferente, uma vez que o grafeno não foi sintetizado, mas adquirido de fornecedores. Assim, a premissa de cálculo não pode ser comparada às tintas de nanopartículas metálicas, dada as metodologias diferentes. Além disso, como esta pesquisa buscou otimizar a resistividade, os materiais usados para melhorar a adesão não foram considerados, pois aumentavam a resistência do filme.

Por isso, a Tabela 20 desconsiderou insumos para formulação e materiais, sendo apresentado os custos envolvidos para formar a suspensão: consumo de água, energia elétrica e hora técnica para execução do processo. O custo de cada mL da suspensão de grafeno ficou em R\$ 2,54 (dois reais e cinquenta e quatro centavos).

Tabela 22 – Custo para elaboração da suspensão de grafeno

Custos	Valor (R\$)
Insumos para dispersão (grafeno e CMC)	0,60
Água ultrapura (retirada excesso de CMC e lavagem)	0,06
Energia elétrica	6,72
Horas trabalhadas	56,25
Valor de um ciclo para produzir um lote de tinta (25 ml)	63,63
Total por ml de tinta	2,54

Fonte: Elaborado pelo autor 2023

Tomando como referência alguns valores comerciais de tinta de prata, como por exemplo da *Dycotec*, tem valor de venda de R\$ 16,33/g (referência DM-SIJ-3200)

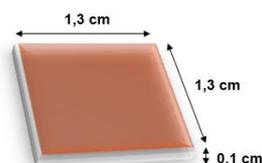
ou Sigma-Aldrich Brasil R\$ 138,28/ml (referência 901083). O valor da tinta da *Dycotec* foi inferior a tinta de Cu-Ag, porém não tem os impostos de importação inclusos. Já a Sigma-Aldrich tem um valor bem superior por ml. No caso das tintas comerciais de grafeno, a *Dycotec* custa R\$ 6,24/g (referência DM-GRA-9003) e Sigma-Aldrich Brasil a quantia de R\$ 232,20/ml (referência 793663). Os valores apresentados da tinta *Dycotec* foram convertidos pelo câmbio 1 Libra inglesa por R\$ 6,12 (seis reais e doze centavos, dado obtido em 25/08/2023 site do Banco Central do Brasil).

As referências foram colocadas para informar os valores praticados na comercialização de tintas usadas para jato de tinta e aerossol. É importante salientar que os custos apresentados tanto para tinta de Cu-Ag e suspensão de grafeno, não consideram taxa de lucro, impostos, embalagem, marketing, distribuição e outras demandas que envolvem a comercialização do produto. Também foi verificado que o principal custo está vinculado a hora técnica, dada as limitações de processo de uma escala laboratorial. Em uma escala de produção maior, este valor reduz, tornando mais competitivo comercialmente.

Uma estimativa de produção em escala industrial considerou a produção de um litro de tinta de Cu-Ag por apresentar os melhores resultados de blindagem. Assim, estimou-se a quantidade de peças (chips) a pintar por litro.

A pintura deve cobrir a área superior (1,3 x 1,3 cm) na Figura 72, com espessura do chip de 1 mm, isto é, uma área lateral (1,3 x 0,1 mm x 4). A espessura média do filme foi de 10 µm, de acordo com as imagens das figuras 70 e 71. Foi desconsiderada a área lateral, pois esta foi pintada junto com a área superior pelo aerógrafo em um ângulo de 45°. Foi considerado uma eficiência de 70% da área pintada, já que há uma perda de tinta no espaço entre os chips. O rendimento metálico da tinta é de ~20% de sólido, então em 1 litro haverá 200 cm³ de partículas Cu-Ag.

Figura 72 – a) cobertura de filme condutivo sobre chip



- Volume por peça (VP) = $1,3 \times 1,3 \times 0,001 = 1,69 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$
- Estimativa de peças pintadas = $200 \text{ (cm}^3\text{/L)} / 1,69 \times 10^{-3} \text{ (cm}^3\text{/peça)} \sim 118.000 \text{ pçs}$
- Produtividade de 70% na pintura = $118.000 / 0,70 = 82.600 \text{ peças}$

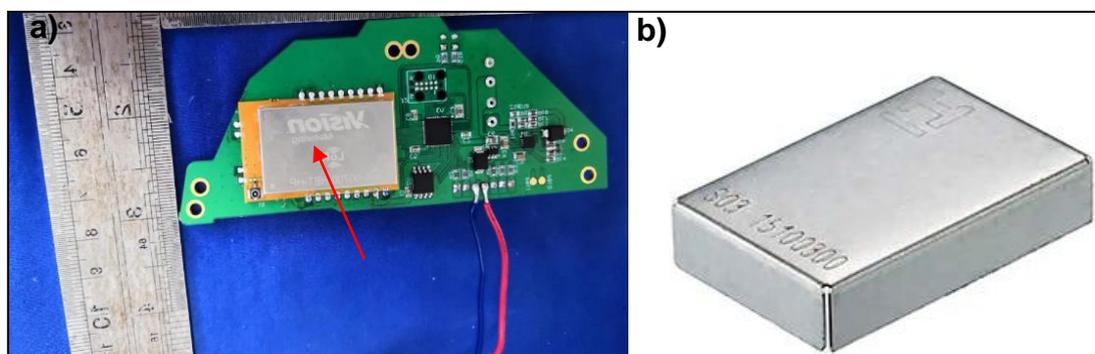
Portanto, considerando apenas o custo apresentado na Tabela 19 de R\$ 22,84/mL, estimou-se que para pintar 82.600 peças o custo de 1 litro de tinta seria de 22.840 R\$ ou R\$ 0,27 por peça em escala laboratorial.

4.3.2 Redução de material e ganho ambiental

A indústria eletrônica tem buscado reduzir o desperdício de material em seu processo produtivo. Como foi mencionado, o método mais comum para blindagem de chips é o uso de capas metálicas sobre o dispositivo. O trabalho de Park *et al.* (2016) mostrou que este método alcançou um S_{21} de -35 dB em frequências de até 5 GHz. Uma demonstração disso, se encontra na Figura 73 (a), em que um PCI contendo chip tipo LoRa (*Long Range*), é coberto por uma capa. O LoRa é protocolo usado para comunicação internet das coisas a grandes distâncias. A elaboração da tinta de Cu-Ag tem como objetivo ser uma alternativa tecnológica ao uso destas coberturas. O método se baseou no conceito de produção mais limpa pela redução de resíduos na fonte (nível 1).

Assim, foi feito um comparativo da quantidade de material metálico empregado nas capas para blindagem e o filme da tinta de Cu-Ag sobre o SiP. Além da proteção ao dispositivo, o filme de Cu-Ag pode gerar um ganho ambiental pela redução de metal utilizado. Foram estudadas algumas empresas que comercializam este material, como a *Digikey* e *Precision Micron*, a fim de se ter uma referência da quantidade de metal usado nestas coberturas. Como exemplo, a Figura 73 (b) traz uma capa metálica, com especificação S03-10100300R da *Digikey* e dimensões 1,0 cm x 1,0 cm x 0,3 cm de altura e 0,3 mm de espessura.

Figura 73 – a) PCI com capa sobre chip, b) capa metálica comercial S03-10100300R



Fonte: retirado de sites a) FCC <https://fccid.io/Y8E-VM-LORA/Internal-Photos/Internal-photos-4342716>, b) empresa www.digikey.com

Considerando que a solução proposta nesta pesquisa usou uma tinta de Cu-Ag para cobrir um chip de 1,3 x 1,3 cm x 0,1 cm de altura da Figura 72, em que se obteve uma espessura superior teve 10 μm , a capa produzida pelo filme de Cu-Ag teve um volume de $1,69 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ de material metálico.

Ao se comparar a mesma área do chip (1,3 x 1,3 cm) e a espessura da especificação S03-10100300R de 0,03 cm, o volume de material usado é de $5,07 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$. Estas dimensões podem ser utilizadas para uma capa metálica de níquel prata, porque as empresas citadas disponibilizam fazer sob medida.

Portanto, ponderando apenas o volume de metal necessário para blindar o mesmo dispositivo, o uso de capa metálica requer aproximadamente 334 vezes mais material. Isto pode gerar um ganho ambiental (baseado nos conceitos de produção mais limpa) por substituição ou redução de material, pois a tinta de Cu-Ag tem uma eficiência de blindagem de pelo menos -40 dB e usa uma quantidade menor de metal (Figura 74). Além disso, há o ganho pela redução da prata como material condutivo nas tintas, pois o teor maior de cobre de foi de ~85% nas nano e micropartículas.

Uma avaliação complementar se encontra no Apêndice 2, na qual foram avaliados os pós de cobre, prata e grafeno produzidos por outros métodos. A avaliação foi realizada pelas informações contidas no banco de dados do software CES *EduPack*® para a comparar as respectivas resistividades destes materiais em função da pegada de carbono, consumo de água e energia de produção primária.

Figura 74 – Chip com cobertura da tinta Cu-Ag



Fonte: Elaborado pelo autor 2023

5. CONCLUSÕES

A pesquisa sintetizou micro e nanopartículas de cobre recoberto por prata usadas em tinta aplicada por spray, atendendo aos objetivos específicos propostos dos itens (a) e (c).

As partículas apresentaram morfologia cúbica, octaédrica e irregular. O diâmetro médio foi de 281 nm, porém modificações na síntese com PVP K10 reduziram o tamanho médio para 151 nm. A distribuição de tamanho granulométrico mostrou que foram produzidas micro e nanopartículas de Cu-Ag.

A avaliação por DRX mostrou que as nanopartículas continham teor de ~85% de cobre ~10% de prata, mas apresentam em sua composição de óxidos como Cu_2O e CuO , indicando que o núcleo não foi completamente coberto pela prata em algumas micropartículas.

A respeito do objetivo específico do item (d), foi concluído que a tinta produziu um filme condutivo homogêneo, porém, em sua análise morfológica, notou-se a presença de microtrincas, aglomerados e porosidade. Apesar disso, os filmes apresentaram resistividade elétrica na ordem de $10^{-04} \Omega \cdot \text{cm}$ quando sinterizadas a temperaturas superiores a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera redutora, comparável a tintas condutivas de cobre, o que possibilita a aplicação em dispositivos eletrônicos.

A menor resistividade foi atingida a $180 \text{ }^\circ\text{C}$, o que é inferior as temperaturas normalmente usadas para tintas comerciais de cobre ($> 250^\circ\text{C}$), melhorando a eficiência energética do produto. A viscosidade encontrada mostra uma versatilidade para pintura, uma vez que ela pode ser utilizada tanto por *spray* como serigrafia. Também em atendimento ao objetivo específico (d), o filme sinterizado apresentou um bom desempenho de blindagem eletromagnética, na ordem média de -40 dB de magnitude no espectro de frequências entre 30 MHz e 4,0 GHz, obtendo melhor adesão sobre substrato PET.

A pintura do chip formou uma cobertura de $10 \mu\text{m}$ média de espessura em todo o dispositivo. Os objetivos (e) e (f) foram atingidos, pois a tinta Cu-Ag tem custo similar ao da prata, apesar das propriedades elétricas e de blindagem inferiores. A tinta mostrou também que pode ser considerada como alternativa a blindagem tradicional com capas metálicas porque gerou um ganho ambiental pela redução 334 vezes de metal empregado. Todavia, precisa de melhorias para alcançar o nível de protótipo.

Este trabalho desenvolveu uma dispersão aquosa de grafeno de poucas e multicamadas usando carboximetilcelulose como agente de suspensão em atendimento ao objetivo específico (b).

O objetivo específico (c) foi contemplado, uma vez que a morfologia analisada via AFM e MEV mostrou folhas e flocos de grafeno (4 – 20 nm), muito embora, tenha sido observado alguns aglomerados devido aos flocos mais espessos ou aos aglomerados pelo CMC. Este material mais espesso ocorreu devido ao sedimento da centrifugação de lavagem do CMC, posto que não foi filtrado para aumentar o rendimento da suspensão.

Os resultados da análise química mostraram que se trata de um grafeno com poucos defeitos na superfície, o que contribui para condutividade elétrica. O aumento do teor de grafeno nas suspensões não representou redução na resistividade, sendo que a suspensão de 4.0 - 1,6 % e de 4.7 -1,1 % alcançaram a menor valor.

Constatou-se que presença do CMC residual interfere na resistividade e, por isso, as amostras foram submetidas à um tratamento térmico de até 300 °C. Assim, degradou-se este agente estabilizante, reduzindo dez vezes a resistividade; todavia, para melhorar a condutividade, é necessário reduzir a resistência de contato entre as folhas/flocos de grafeno para intensificar a percolação elétrica.

Os filmes formados por micropipeta e *spray* foram uniformes e contínuos, apesar de algumas porosidades e aglomerados. A adesão no substrato PET foi muito boa, alcançando valor máximo de 5B na escala da norma ASTM d3355. A suspensão de grafeno formou filmes de baixa espessura (<10 µm) com ótima condutividade (3700 S/m) e eficácia de blindagem razoável com parâmetro S_{21} (-9dB), o que atende ao objetivo específico (d). Além disso, sua aplicação sobre o chip criou uma cobertura homogênea.

Para atender ao objetivo específico (e), foi realizada a avaliação de custos, obtendo-se um valor menor que as tintas metálicas, porém necessário que a tinta apresente melhorias na adesão e na blindagem para aplicação em chips eletrônicos.

Portanto, este trabalho científico, dentro de suas condições experimentais, demonstrou que a tinta de Cu-Ag e a suspensão de grafeno podem ser aplicadas por *spray*, produzindo blindagem e que são alternativas tinta de prata como cobertura condutora sobre chips eletrônicos. As tintas desenvolvidas apresentaram um ganho ambiental, não só porque foram elaboradas com base de água, mas pela redução de material empregado pelos métodos tradicionais como as capas metálicas para

blindagem. Ficam oportunidades de melhorias na adesão à determinados substratos para tinta de Cu-Ag, incremento na condutividade e blindagem no caso da suspensão de grafeno.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- 1) Reduzir o tamanho médio das micropartículas de cobre;
- 2) Melhorar a deposição da prata sobre as nanopartículas de cobre com uso de reagente que controle a galvanização;
- 3) Melhorar a cobertura do core-shell a fim de evitar o uso de atmosfera redutora na sinterização;
- 4) Aumentar a adesão da tinta de Cu-Ag aos substratos de vidro e epóxi;
- 5) Melhorar a razão de aspecto do grafeno para reduzir o número de camadas de pintura para aumento da condutividade;
- 6) Adicionar material aditivo na suspensão (binder) para formular uma tinta, aumentando a adesão sem comprometer a resistividade;
- 7) Testar métodos de compressão mecânica dos filmes de grafeno para reduzir a porosidade melhorar o contato entre as folhas e flocos, a fim de aumentar a condutividade e blindagem;
- 8) Usar nanopartículas metálicas e magnéticas para formação de filmes compósitos de grafeno para blindagem eletromagnética dos chips;

7. REFERÊNCIAS

ABDUL SALAM, A. et al. Electrochemical fabrication of Ag–Cu nano alloy and its characterization: an investigation. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 383–392, 1 dez. 2015.

ARYA, S. et al. Comparative study of CuO, CuO@Ag and CuO@Ag:La nanoparticles for their photosensing properties. **Materials Research Express**, v. 6, n. 11, 16 out. 2019.

ASIA-PACIFIC INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTROMAGNETIC COMPATIBILITY 2012.05.21-24 SINGAPORE; APEMC 2012.05.21-24 SINGAPORE. **Planar Material Sample Fixture Characterization and Application for EMI Shielding Effectiveness Evaluations**. [s.l: s.n.].

CANO-RAYA, C. et al. **Chemistry of solid metal-based inks and pastes for printed electronics – A review**. **Applied Materials Today** Elsevier Ltd, , 1 jun. 2019.

CAO, X. G.; ZHANG, H. Y. Preparation of silver-coated copper powder and its oxidation resistance research. **Powder Technology**, v. 226, p. 53–56, ago. 2012.

CAREY, T. et al. Spray-Coating Thin Films on Three-Dimensional Surfaces for a Semitransparent Capacitive-Touch Device. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 23, p. 19948–19956, 13 jun. 2018.

CHANDRAN, N. et al. **Structural and optical properties of copper nanoparticles synthesized via wet chemical route**. AIP Conference Proceedings. **Anais...American Institute of Physics Inc.**, 26 jun. 2020.

CHANG, Q. et al. Water-Soluble Hybrid Graphene Ink for Gravure-Printed Planar Supercapacitors. **Advanced Electronic Materials**, v. 4, n. 8, 1 ago. 2018.

CHOI, W. et al. Synthesis of graphene and its applications: A review. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 35, n. 1, p. 52–71, jan. 2010.

DAI, X. et al. Room temperature sintering of Cu-Ag core-shell nanoparticles conductive inks for printed electronics. **Chemical Engineering Journal**, v. 364, p. 310–319, 15 maio 2019.

DE BRITTO, D.; ASSIS, O. B. G. Thermal degradation of carboxymethylcellulose in different salty forms. **Thermochimica Acta**, v. 494, n. 1–2, p. 115–122, 10 out. 2009.

DE, S. et al. Spray-On Reduced Graphene Oxide-Poly(vinyl alcohol) Supercapacitors for Flexible Energy and Power. **Advanced Materials Interfaces**, v. 5, n. 23, 7 dez. 2018.

DE, S.; COLEMAN, J. N. Are there fundamental limitations on the sheet resistance and transmittance of thin graphene films? **ACS Nano**, v. 4, n. 5, p. 2713–2720, 25 maio 2010.

Electrochemical fabrication of Ag–Cu nano alloy and its characterization_FT IR. [s.d.].

EMC of Analog Integrated Circuits. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.springer.com/series/7381>.

ENGELS, V. et al. Nanoparticulate copper - Routes towards oxidative stability. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 28, p. 6496–6502, 28 jul. 2010.

ERICKSON, S. et al. **EMI Shielding for System in Package using Nozzle-Less Ultrasonic Spray Coating and Silver Particle Free Ink.** 2020 International Wafer Level Packaging Conference, IWLPC 2020. **Anais...**Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 13 out. 2020.

FERNANDES, I. J. et al. Silver nanoparticle conductive inks: synthesis, characterization, and fabrication of inkjet-printed flexible electrodes. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, 1 dez. 2020.

FRANCO, M. et al. Water-Based Graphene Inks for All-Printed Temperature and Deformation Sensors. **ACS Applied Electronic Materials**, v. 2, n. 9, p. 2857–2867, 22 set. 2020.

GARAKANI, M. A. et al. Scalable spray-coated graphene-based electrodes for high-power electrochemical double-layer capacitors operating over a wide range of temperature. **Energy Storage Materials**, v. 34, p. 1–11, 1 jan. 2021.

GEETHA, S. et al. EMI shielding: Methods and materials - A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 4, p. 2073–2086, 15 maio 2009.

GODOY, A. P. et al. Enhancing the electromagnetic interference shielding of flexible films with reduced graphene oxide-based coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 158, 1 set. 2021.

GUPTA, A. et al. **Raman Scattering from High Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films.** [s.l: s.n.].

HAN, D. et al. Emission Area Patterning of Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs) via Printed Dielectrics. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 37, 12 set. 2018.

HAN, X. et al. Scalable, printable, surfactant-free graphene ink directly from graphite. **Nanotechnology**, v. 24, n. 20, 24 maio 2013.

Henry Ott - Noise Reduction Techniques in Electronic Systems-Wiley Sons (1988). [s.d.].

HTWE, Y. Z. N.; MARIATTI, M. Surfactant-assisted water-based graphene conductive inks for flexible electronic applications. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 125, p. 402–412, 1 ago. 2021.

Innovative EMI Shielding Solutions on Advanced SiP Module for 5G Application. [s.l: s.n.].

INSTITUTE OF ELECTRICAL AND ELECTRONICS ENGINEERS; IEEE ELECTRONICS PACKAGING SOCIETY. **EMI Shielding Solutions for RF SiP Assembly.** [s.l: s.n.].

JAAKKOLA, K. et al. Screen-printed and spray coated graphene-based RFID transponders. **2D Materials**, v. 7, n. 1, 2020.

JEONG, S. et al. Controlling the thickness of the surface oxide layer on Cu nanoparticles for the fabrication of conductive structures by ink-jet printing. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 5, p. 679–686, 11 mar. 2008.

JEONG, S. et al. Stable aqueous based Cu nanoparticle ink for printing well-defined highly conductive features on a plastic substrate. **Langmuir**, v. 27, n. 6, p. 3144–3149, 15 mar. 2011.

JEONG, S. et al. Air-stable, surface-oxide free Cu nanoparticles for highly conductive Cu ink and their application to printed graphene transistors. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 15, p. 2704–2710, 21 abr. 2013.

JIA, J. et al. Effects of processing and material parameters on synthesis of monolayer ultralarge graphene oxide sheets. **Carbon**, v. 77, p. 244–254, 2014.

JIANFENG, Y. et al. Preparation of PVP coated Cu NPs and the application for low-temperature bonding. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 40, p. 15981–15986, 28 out. 2011.

KARAGIANNIDIS, P. G. et al. Microfluidization of Graphite and Formulation of Graphene-Based Conductive Inks. **ACS Nano**, v. 11, n. 3, p. 2742–2755, 28 mar. 2017.

KIM, C. K. et al. A novel method to prepare Cu@Ag core-shell nanoparticles for printed flexible electronics. **Powder Technology**, v. 263, p. 1–6, 2014.

KNOFF, G. K. et al. **Flexible electrical circuits printed on polymers using graphene-cellulose inks**. Proceedings - IEEE International Symposium on Circuits and Systems. **Anais...Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.**, 29 jul. 2016.

KRCMAR, P. et al. Fully inkjet-printed cuo sensor on flexible polymer substrate for alcohol vapours and humidity sensing at room temperature. **Sensors (Switzerland)**, v. 19, n. 14, 2 jul. 2019.

KUMAR, M. et al. Yolk Type Asymmetric Ag-Cu₂O Hybrid Nanoparticles on Graphene Substrate as Efficient Electrode Material for Hybrid Supercapacitors. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie**, v. 233, n. 1, p. 85–104, 1 jan. 2019.

LEE, C. et al. Cu-Ag core-shell nanoparticles with enhanced oxidation stability for printed electronics. **Nanotechnology**, v. 26, n. 45, 22 out. 2015.

LI, J. et al. Efficient inkjet printing of graphene. **Advanced Materials**, v. 25, n. 29, p. 3985–3992, 7 ago. 2013.

LI, J. et al. **EMI Shielding Technology in 5G RF System in Package Module**. Proceedings - Electronic Components and Technology Conference. **Anais...Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.**, 1 jun. 2020.

LI, W. et al. Highly conductive copper films based on submicron copper particles/copper complex inks for printed electronics: Microstructure, resistivity, oxidation resistance, and long-term stability. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 732, p. 240–247, 25 jan. 2018.

LIAO, K. H. et al. **Novel EMI shielding methodology on highly integration SiP module**. 2012 2nd IEEE CPMT Symposium Japan, ICSJ 2012. **Anais...**2012.

LIU, J. et al. Novel Cu-Ag composite nanoparticle paste for low temperature bonding. **Materials Letters**, v. 248, p. 78–81, 1 ago. 2019a.

LIU, S. et al. Structure inheritance in nanoparticle ink direct-writing processes and crack-free nano-copper interconnects printed by a single-run approach. **Materials**, v. 12, n. 9, 2019b.

LOTYA, M. et al. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 10, p. 3611–3620, 18 mar. 2009.

MAJEE, S. et al. Scalable inkjet printing of shear-exfoliated graphene transparent conductive films. **Carbon**, v. 102, p. 51–57, 1 jun. 2016.

MATES, J. E. et al. Durable and flexible graphene composites based on artists' paint for conductive paper applications. **Carbon**, v. 87, n. C, p. 163–174, 1 fev. 2015.

MCGRATH, T. E.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. **Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose**. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jaap>.

MILARDOVIĆ, S. et al. Synthesis and electrochemical characterization of AgNP ink suitable for inkjet printing. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, n. 11, p. 11136–11149, 1 nov. 2018.

MO, L. et al. Silver nanoparticles based ink with moderate sintering in flexible and printed electronics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 20, n. 9, 1 maio 2019.

MOŚCICKI, A. et al. Ink for Ink-Jet Printing of Electrically Conductive Structures on Flexible Substrates with Low Thermal Resistance. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 7, p. 4100–4108, 1 jul. 2017.

MOTT, D. et al. Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles. **Langmuir**, v. 23, n. 10, p. 5740–5745, 8 maio 2007.

MOU, Y. et al. Fabrication of highly conductive and flexible printed electronics by low temperature sintering reactive silver ink. **Applied Surface Science**, v. 459, p. 249–256, 30 nov. 2018.

MUKAI, K. et al. **A New Reliable Adhesion Enhancement Process for Directly Plating on Molding Compounds for Package Level EMI Shielding**. Proceedings - Electronic Components and Technology Conference. **Anais...**Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 16 ago. 2016.

NAGHDI, S. et al. **A review of conductive metal nanomaterials as conductive, transparent, and flexible coatings, thin films, and conductive fillers: Different deposition methods and applications.** *Coatings* MDPI AG, , 1 ago. 2018.

PARK, H. H. et al. Near-field shielding measurement of small shield cans in metallic mobile devices for RF interference analysis. **Electronics Letters**, v. 52, n. 11, p. 980–982, 26 maio 2016.

PARMAR, S. et al. Modified graphene as a conducting ink for electromagnetic interference shielding. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 52, n. 37, 12 jul. 2019.

PARVEZ, K. et al. Water-based and inkjet printable inks made by electrochemically exfoliated graphene. **Carbon**, v. 149, p. 213–221, 1 ago. 2019.

PEI, L.; LI, Y. F. Rapid and efficient intense pulsed light reduction of graphene oxide inks for flexible printed electronics. **RSC Advances**, v. 7, n. 81, p. 51711–51720, 2017.

PENG, Y. H. et al. Study on synthesis of ultrafine Cu-Ag core-shell powders with high electrical conductivity. **Applied Surface Science**, v. 263, p. 38–44, 15 dez. 2012.

PEROTTI, G. F. et al. Exfoliation of carboxymethylcellulose-intercalated layered double hydroxide in water. **Applied Clay Science**, v. 205, 1 maio 2021.

Preparation of Cu nanoparticles with NaBH₄ by aqueous reduction method. [s.d.].

QI, T. et al. Rapid low temperature sintering in air of copper submicron particles with synergistic surface-activation and anti-oxidative protection. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 13, p. 12669–12678, 1 jul. 2019.

SAIDINA, D. S. et al. Synthesis and Characterization of Graphene-Based Inks for Spray-Coating Applications. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, n. 9, p. 5757–5770, 15 set. 2019.

SAKURAI, S.; AKIYAMA, Y.; KAWASAKI, H. Filtration-induced production of conductive/robust Cu films on cellulose paper by low-temperature sintering in air. **Royal Society Open Science**, v. 5, n. 7, 1 jul. 2018.

SARTO, M. S.; TAMBURRANO, A. Innovative test method for the shielding effectiveness measurement of conductive thin films in a wide frequency range. **IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility**, v. 48, n. 2, p. 331–341, maio 2006.

SCHRAND, A. M. et al. **Metal-based nanoparticles and their toxicity assessment.** *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, set. 2010.

SECOR, E. B. et al. Inkjet printing of high conductivity, flexible graphene patterns. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 8, p. 1347–1351, 18 abr. 2013.

SEIFERT, T. et al. Additive manufacturing technologies compared: Morphology of deposits of silver ink using inkjet and aerosol jet printing. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 2, p. 769–779, 21 jan. 2015.

SHANG, S. et al. Synthesis of Cu@Ag core–shell nanoparticles for characterization of thermal stability and electric resistivity. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 124, n. 7, 1 jul. 2018.

SIM, S. B. et al. A study on the electromagnetic wave shielding property of photosintered copper-silver composite films. **Thin Solid Films**, v. 683, p. 144–149, 1 ago. 2019.

SINAR, D.; KNOFF, G. K. Printed graphene derivative circuits as passive electrical filters. **Nanomaterials**, v. 8, n. 2, 23 fev. 2018.

Standard Test Method for Measuring the Electromagnetic Shielding Effectiveness of Planar Materials 1. [s.d.].

SUI, Y. et al. Low temperature synthesis of Cu₂O crystals: Shape evolution and growth mechanism. **Crystal Growth and Design**, v. 10, n. 1, p. 99–108, 6 jan. 2010.

TAMBURRANO, A. et al. Coaxial waveguide methods for shielding effectiveness measurement of planar materials Up to 18 GHz. **IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility**, v. 56, n. 6, p. 1386–1395, 1 dez. 2014.

TANG, Y. et al. New insight into the size-controlled synthesis of silver nanoparticles and its superiority in room temperature sintering. **CrystEngComm**, v. 16, n. 21, p. 4431–4440, 7 jun. 2014a.

TAO, R. et al. Inkjet Printed Electrodes in Thin Film Transistors. **IEEE Journal of the Electron Devices Society**, v. 6, p. 774–790, 2 jul. 2018.

TENG, K. F. Theory of Pseudoplastic Screen Inks in Orifice Printing. **IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology**, v. 12, n. 2, p. 254–258, 1989.

TEXTER, J. **Graphene dispersions. Current Opinion in Colloid and Interface Science** Elsevier Ltd, , 2014.

TITKOV, A. I. et al. Synthesis of ~10 nm size Cu/Ag core-shell nanoparticles stabilized by an ethoxylated carboxylic acid for conductive ink. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 577, p. 500–508, 20 set. 2019.

TRAN, T. S.; DUTTA, N. K.; CHOUDHURY, N. R. **Graphene inks for printed flexible electronics: Graphene dispersions, ink formulations, printing techniques and applications. Advances in Colloid and Interface Science** Elsevier B.V., 1 nov. 2018.

TSAI, C. H. et al. Thermal stability of Cu at Ag core-shell nanoparticles. **Corrosion Science**, v. 74, p. 123–129, set. 2013.

UDDIN, M. E. et al. Effects of various surfactants on the dispersion stability and electrical conductivity of surface modified graphene. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 562, p. 134–142, 15 jun. 2013.

WAN, X.; HUANG, Y.; CHEN, Y. Focusing on energy and optoelectronic applications: A journey for graphene and graphene oxide at large scale. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 4, p. 598–607, 17 abr. 2012.

- WAN, Y. J. et al. Graphene paper for exceptional EMI shielding performance using large-sized graphene oxide sheets and doping strategy. **Carbon**, v. 122, p. 74–81, 1 out. 2017.
- WANG, C. et al. **Overview of carbon nanostructures and nanocomposites for electromagnetic wave shielding**. CarbonElsevier Ltd, , 1 dez. 2018.
- WANG, H. et al. **Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles**. **Materials Chemistry and Physics**, 15 dez. 2005.
- WILLIAMS, TIM. **EMC for Product Designers**. [s.l.] Elsevier Science, 2016.
- WOO, K. et al. Effect of carboxylic acid on sintering of inkjet-printed copper nanoparticulate films. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, n. 7, p. 2377–2382, 27 jul. 2011.
- WU, W. **Inorganic nanomaterials for printed electronics: A review**. **Nanoscale**Royal Society of Chemistry, , 14 jun. 2017.
- YAN, J. et al. Covalently bonded polyaniline/graphene composites as high-performance electromagnetic (EM) wave absorption materials. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 99, p. 121–128, 1 ago. 2017.
- YANG, W.; WANG, C. **Graphene and the related conductive inks for flexible electronics**. **Journal of Materials Chemistry C**Royal Society of Chemistry, , 2016.
- YANG, X. et al. Effect of the different shapes of silver particles in conductive ink on electrical performance and microstructure of the conductive tracks. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 23, n. 11, p. 1980–1986, 2012.
- YOKOYAMA, S. et al. Synthesis of metallic Cu nanoparticles by controlling Cu complexes in aqueous solution. **Advanced Powder Technology**, v. 25, n. 3, p. 999–1006, 2014.
- YU, M. H.; JOO, S. J.; KIM, H. S. Multi-pulse flash light sintering of bimodal Cu nanoparticle-ink for highly conductive printed Cu electrodes. **Nanotechnology**, v. 28, n. 20, 26 abr. 2017.
- ZACHARATOS, F. et al. Selective laser sintering of laser printed Ag nanoparticle micropatterns at high repetition rates. **Materials**, v. 11, n. 11, 31 out. 2018.
- ZHANG, W. et al. Synthesis of Ag/RGO composite as effective conductive ink filler for flexible inkjet printing electronics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 490, p. 232–240, 5 fev. 2016.
- ZHAO, J. et al. Re-organized graphene nanoplatelet thin films achieved by a two-step hydraulic method. **Diamond and Related Materials**, v. 84, p. 141–145, 1 abr. 2018.
- ZHAO, J.; ZHANG, D.; SONG, X. Simple and eco-friendly preparation of silver films coated on copper surface by replacement reaction. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 19, p. 7430–7434, 15 jul. 2012.

ZHAO, J.; ZHANG, D.; ZHAO, J. Fabrication of CuAg coreshell bimetallic superfine powders by eco-friendly reagents and structures characterization. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 9, p. 2339–2344, set. 2011

[EMI Shielding Products - Würth | Mouser](#) Acesso em: 26 Abr. 2021.

[Active Mold Packaging \(AMP\) Technology | LPKF](#) Acesso em: 26 Abr. 2021.

[EMI Shielding and SinterInks for 5G RF components | CAPLINQ BLOG](#): Acesso em: 26 abr. 2021.

<https://fccid.io/Y8E-VM-LORA/Internal-Photos/Internal-photos-4342716>, Acesso em: 05 ago. 2023.

<https://www.gov.br/aneel/pt-br/assuntos/tarifas/bandeiras-tarifarias>. Acesso em: 05 ago. 2023.

www.digikey.com Acesso em: 06 ago. 2023.

www.precisionmicro.com Acesso em: 05 ago. 2023.

[Low Temperature \(100oC\) Nanosilver sintered inkjet ink \(dycotecmaterials.com\)](#)

Acesso em: 25 ago. 2023.

<https://www.bcb.gov.br/conversao> Acesso em: 25 ago. 2023.

[DM-GRA-9003 - Dycotec Materials](#) Acesso em: 25 ago. 2023.

sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/901083 Acesso em: 25 ago. 2023.

[Graphene ink for inkjet printing, with ethyl cellulose in cyclohexanone and terpineol, inkjet printable \(sigmaaldrich.com\)](#) Acesso em: 25 ago. 2023.

<https://www.gov.br/aneel/pt-br/assuntos/tarifas/bandeiras-tarifarias>. Acesso em: 05 ago. 2023.

APÊNDICE 1

1 - Métodos usados para síntese de partículas de Cu e Cu-Ag

Identificação	Concentrações	Data	Referência	Resultado	Observações
CuMP 1	0,1M CuSO ₄ . 5H ₂ O 0,11 M PVP 0,2 M Ác. Ascórbico 1M NaOH	06/11/2019	Akash et al. Synthesis of Nano Copper Shell for Conductive Ink in Wearable Electronics. International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering. 8, 4473–4477 (2019).		As partículas possuíam uma cor rosada e precipitaram facilmente, o que indica que não são nanopartículas
CuMP 2	0,5M CuSO ₄ . 5H ₂ O 0,55 M PVP 1M Ác. Ascórbico 5M NaOH	19/11/2019	Akash et al. Synthesis of Nano Copper Shell for Conductive Ink in Wearable Electronics. International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering. 8, 4473–4477 (2019).	3,7411g CuMP 2	Obteve-se uma maior quantidade de partículas no final do que a síntese anterior
CuMP 3	1,14M NaPO ₂ H ₂ 1M CuSO ₄ . 5H ₂ O 2,5M PVP	05/12/2019	Lee, Y. et al. Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications of inkjet-printed electronics. Nanotechnology. v. 19. n. 41. 2008	Oxidou facilmente	Oxidou facilmente mudando a coloração das partículas de vermelho escuro para verde e amarelo
Cu@AgMP 4	0,1M CuSO ₄ . 5H ₂ O 0,3 M NaBH ₄ 1g PVP 0,1M AgNO ₃	09/01/2020	Sarkar, J., Bhattacharyya, M., Kumar, R., Mandal, N., & Mallik, M. (2016). Synthesis and characterizations of cu-ag core-shell nanoparticles. Advanced Science Letters, 22(1), 193–196. https://doi.org/10.1166/asl.2016.6804	0,3866g	Rendimento muito baixo.
Cu@AgMP 4.1	0,1M CuSO ₄ . 5H ₂ O 0,3 M NaBH ₄ 1g PVP 0,1M AgNO ₃	15/01/2020	Sarkar, J., Bhattacharyya, M., Kumar, R., Mandal, N., & Mallik, M. (2016). Synthesis and characterizations of cu-ag core-shell nanoparticles. Advanced Science Letters, 22(1), 193–196. https://doi.org/10.1166/asl.2016.6804		Rendimento permaneceu muito baixo.

Identificação	Concentrações	Data	Referência	Resultado	Observações
Cu@AgMP 4.2	0,1M CuSO ₄ · 5H ₂ O 0,3 M NaBH ₄ 1g PVP 0,1M AgNO ₃	20/01/2020	Sarkar, J., Bhattacharyya, M., Kumar, R., Mandal, N., & Mallik, M. (2016). Synthesis and characterizations of cu-ag core-shell nanoparticles. <i>Advanced Science Letters</i> , 22(1), 193-196. https://doi.org/10.1166/asl.2016.6804		Rendimento permaneceu muito baixo.
Cu@AgP 5		30/01/2020	Yu, X., <i>et al.</i> (2017). A green approach of synthesizing of Cu-Ag core-shell nanoparticles and their sintering behavior for printed electronics. <i>Journal of Alloys and Compounds</i> , 724, 365-372. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.045	~ 0,78g	
Cu@AgP 5.1		05/04/2020	Yu, X., <i>et al.</i> (2017). A green approach of synthesizing of Cu-Ag core-shell nanoparticles and their sintering behavior for printed electronics. <i>Journal of Alloys and Compounds</i> , 724, 365-372. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.045	Com 1ml de sobrenatante obteve-se 1,6754g, considerando a massa do sobrenatante como 1g obteve-se: 0,6754g	Após a síntese das partículas de cobre a mistura estava extremamente viscosa. As partículas praticamente não eram separadas centrifugando a 15000rpm indicando a possibilidade de serem de tamanho nanométrico. As partículas começaram a formar aglomerados e decantar facilmente quando foram mais diluídas durante as centrifugações. Notou-se que isso acontecia devido ao pH ser 2, e que quando o pH estava maior (4 ou mais) elas não decantavam mais.

Identificação	Concentrações	Data	Referência	Resultado	Observações
Cu@AgP 5.2		19/02/2020	Yu, X., <i>et al.</i> (2017). A green approach of synthesizing of Cu-Ag core-shell nanoparticles and their sintering behavior for printed electronics. <i>Journal of Alloys and Compounds</i> , 724, 365–372. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.045		Baixando a quantidade de PVP parece que as partículas ficaram maiores. Com 12g ficou melhor
Cu@AgP 5.3		02/03/2020	Yu, X., <i>et al.</i> (2017). A green approach of synthesizing of Cu-Ag core-shell nanoparticles and their sintering behavior for printed electronics. <i>Journal of Alloys and Compounds</i> , 724, 365–372. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.045	0,4585g	O rendimento calculado para esta síntese foi de aproximadamente 62%.
Cu@AgP 6		16/03/2020	Shang, S., Kunwar, A., Wang, Y., Qi, X., Ma, H., & Wang, Y. (2018). Synthesis of Cu@Ag core-shell nanoparticles for characterization of thermal stability and electric resistivity. <i>Applied Physics A: Materials Science and Processing</i> , 124(7), 1–8. https://doi.org/10.1007/s00339-018-1887-8	1,5473g	Melhorar a redispersão das CuNPs em água. Alguns aglomerados estavam presentes durante a adição do nitrato de prata e desta forma nem todo cobre foi recoberto. O rendimento foi de 82%.
Cu@AgP 6.1		01/07/2020	Shang, S., Kunwar, A., Wang, Y., Qi, X., Ma, H., & Wang, Y. (2018). Synthesis of Cu@Ag core-shell nanoparticles for characterization of thermal stability and electric resistivity. <i>Applied Physics A: Materials Science and Processing</i> , 124(7), 1–8. https://doi.org/10.1007/s00339-018-1887-8		Melhorar a redispersão das CuNPs. Alguns aglomerados estavam presentes durante a adição do nitrato de prata e desta forma nem todo cobre foi recoberto.

Identificação	Concentrações	Data	Referência	Resultado	Observações
Cu@AgP 7	0,2M CuSO ₄ . 5H ₂ O 0,4 M NaBH ₄ 10,14 mmol/L PVP (360) 0,05 M AgNO ₃	08/07/2020	LEE, C. et al. Cu-Ag core-shell nanoparticles with enhanced oxidation stability for printed electronics. <i>Nanotechnology</i> , v. 26, n. 45, 2015. LIU, Q. M. et al. Preparation of Cu nanoparticles with NaBH ₄ by aqueous reduction method. <i>Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)</i> , v. 22, n. 1, p. 117-123, 2012. SHANG, S. et al. Synthesis of Cu@Ag core-shell nanoparticles for characterization of thermal stability and electric resistivity. <i>Applied Physics A: Materials Science and Processing</i> , v. 124, n. 7, p. 1-8, 2018.		Não pode aquecer a solução de CuSO ₄ até começar a adição de NaBH ₄ . A solução vai ficar preta e com bastante espuma após ser adicionado o NaBH ₄ . A espuma na superfície ficara um pouco verde (oxidação) depois de um tempo. Ao adicionar o AgNO ₃ as partículas aglomeram-se.
Cu@AgP 7.1	0,2M CuSO ₄ . 5H ₂ O 0,4 M NaBH ₄ 10,14 mmol/L PVP (360) 0,05 M AgNO ₃	22/07/2020	LEE, C. et al. Cu-Ag core-shell nanoparticles with enhanced oxidation stability for printed electronics. <i>Nanotechnology</i> , v. 26, n. 45, 2015. LIU, Q. M. et al. Preparation of Cu nanoparticles with NaBH ₄ by aqueous reduction method. <i>Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)</i> , v. 22, n. 1, p. 117-123, 2012. SHANG, S. et al. Synthesis of Cu@Ag core-shell nanoparticles for characterization of thermal stability and electric resistivity. <i>Applied Physics A: Materials Science and Processing</i> , v. 124, n. 7, p. 1-8, 2018.		Não é possível filtrar a solução de CuNP, demora muito e começa a oxidar. Durante a adição do AgNO ₃ , as partículas de cobre só aglomeraram quando a temperatura atingiu 75°C. Durante a lavagem das partículas nas últimas centrifugações parece que o precipitado aumenta de tamanho indicando a possibilidade da oxidação das partículas.
Cu@AgP 7.2	0,2M CuSO ₄ . 5H ₂ O 0,4 M NaBH ₄ 10,14 mmol/L PVP (360) 0,05 M AgNO ₃	05/08/2020	LEE, C. et al. Cu-Ag core-shell nanoparticles with enhanced oxidation stability for printed electronics. <i>Nanotechnology</i> , v. 26, n. 45, 2015. LIU, Q. M. et al. Preparation of Cu nanoparticles with NaBH ₄ by aqueous reduction method. <i>Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)</i> , v. 22, n. 1, p. 117-123, 2012. SHANG, S. et al. Synthesis of Cu@Ag core-shell nanoparticles for characterization of thermal stability and electric resistivity. <i>Applied Physics A: Materials Science and Processing</i> , v. 124, n. 7, p. 1-8, 2018.		Manter o N ₂ durante toda a síntese diminuiu bastante a perda e a oxidação. Durante a adição do AgNO ₃ , criou-se bastante espuma que dificultou a agitação, fazendo com o AgNO ₃ reaja na espuma no mesmo lugar. As partículas só aglomeraram após cinco minutos do final da adição de AgNO ₃ . Os filmes ficaram com aspecto metálico

2 - Métodos usados para suspensão de grafeno

Identificação	Fórmula	Massa (mg)	Volume (mL)	Solventes (% volume)	Fórmula (% massa)
ink 1 - 1,3% G	Grafeno	100	-	-	1,258
	PVP	1,5	-	-	0,019
	Álcool isopropílico	7850	10	100	98,724
ink 2 - 0,6% G	Grafeno	60	-	-	0,578
	PVP	12	-	-	0,116
	Etanol	6312	8	66,67	60,786
	Água ultrapura	4000	4	33,33	38,521
ink 3.1 - 1,1% G	Grafeno	50	-	-	1,089
	α -Terpineol	3736	4	80	81,377
	MEK	805	1	20	17,534
Ink 3.1.3 - 0,9% G	Grafeno	10	-	-	0,920
	α -Terpineol	747,2	0,8	66,67	68,778
	MEK	161	0,2	16,67	14,820
	EPS 10%	168,2	0,2	16,67	15,482
Ink 3.2 - 1,1% G	Grafeno	50	-	-	1,093
	α -Terpineol	3736	4	80	81,643
	Acetona	790	1	20	17,264
Ink 3.2.1 - 1% G	Grafeno	10	-	-	1,001
	α -Terpineol	747,2	0,8	72,73	74,772
	Acetona	158	0,2	18,18	15,811
	EPS 10%	84,1	0,1	9,09	8,416
Ink 3.2.2 - 0,75% G	Grafeno	10	-	-	0,749
	α -Terpineol	747,2	0,8	53,33	55,941
	Acetona	158	0,2	13,33	11,829
	EPS 10%	420,5	0,5	33,33	31,482
Ink 3.2.3 - 0,9% G	Grafeno	10	-	-	0,923
	α -Terpineol	747,2	0,8	66,67	68,968
	Acetona	158	0,2	16,67	14,584
	EPS 10%	168,2	0,2	16,67	15,525
Ink 3.2.3 - 1% G + 5% AgF	Grafeno	77,7	-	-	1,052
	α -Terpineol	4716	5,3	65,43	63,870
	Acetona	991,1	1,4	17,28	13,423
	EPS 10%	1193,3	1,4	17,28	16,161
	Flakes (AgF)	405,6	-	-	5,493

Identificação	Fórmula	Massa (mg)	Volume (mL)	Solventes (% volume)	Fórmula (% massa)
Ink 3.2.3 - 1% G + 1% AgNPc	Grafeno	89,4	-	-	0,993
	α -Terpineol	6119,7	6,6	66,00	68,008
	Acetona	1266,1	1,7	17,00	14,070
	EPS 10%	1402,4	1,7	17,00	15,585
	AgNPc	120,9	-	-	1,344
Ink 5.1 - 1,2% G	Grafeno	50	-	-	1,185
	d-limoneno	3364	4	80	79,735
	MEK	805	1	20	19,080
Ink 5.1.3 - 1% G	Grafeno	10	-	-	0,988
	d-limoneno	672,8	0,8	66,67	66,482
	MEK	161	0,2	16,67	15,909
	EPS 10%	168,2	0,2	16,67	16,621
Ink 5.2 - 1,2% G	Grafeno	50	-	-	1,189
	d-limoneno	3364	4	80	80,019
	Acetona	790	1	20	18,792
Ink 5.2.3 - 1% G	Grafeno	10	-	-	0,991
	d-limoneno	672,8	0,8	66,67	66,680
	Acetona	158	0,2	16,67	15,659
	EPS 10%	168,2	0,2	16,67	16,670
Ink 4 - 1% G	Grafeno	200	-	-	0,962
	CMC	600	-	-	2,885
	Água ultrapura	20000	20	100	96,154
	PVA	100	-	-	16,129
Ink 4.1 - 0,8% G	Grafeno	5	-	-	0,806
	CMC	15	-	-	2,419
	Água ultrapura	500	0,5	100	80,645
	PVA	100	-	-	16,129
Ink 4.2 - 0,8% G	Grafeno	5	-	-	0,801
	CMC	15	-	-	2,404
	Água ultrapura	500	0,5	83,33	80,128
	PDAc	104	0,1	16,67	16,667
Ink 4.3 - 0,3% G	Grafeno	20	-	-	0,296
	CMC	60	-	-	0,889
	Água ultrapura	2000	2	28,41	29,647
	Etilenoglicol	1332	1,2	17,05	19,745
	PEDOT:PSS	1400	1,4	19,89	20,753
	Etanol	1893,6	2,4	34,09	28,070
	Etanolamina	40,4	0,04	0,57	0,599
Ink 4.4 - 0,9% G	Grafeno	5	-	-	0,943
	CMC	15	-	-	2,830
	Água ultrapura	500	0,5	98,04	94,340
	PEDOT:PSS	10	0,01	1,96	1,887

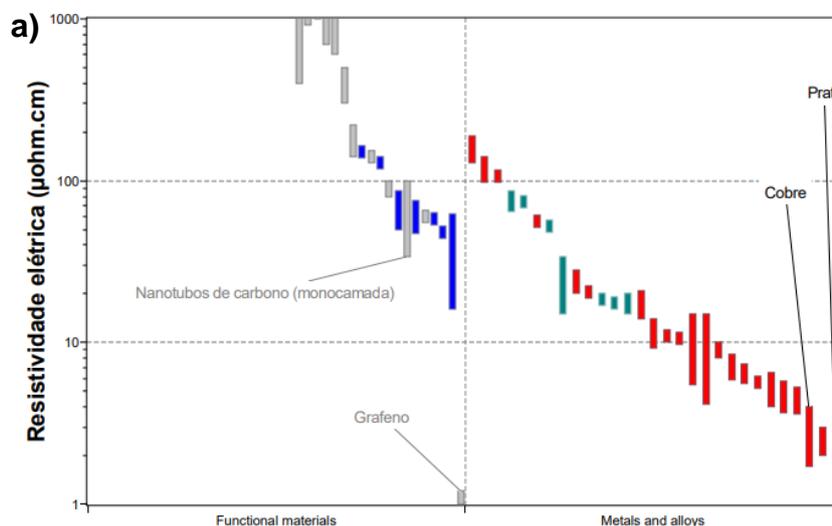
Identificação	Fórmula	Massa (mg)	Volume (mL)	Solventes (% volume)	Fórmula (% massa)
Ink 4.5 - 0,27% G	Grafeno	16	-	-	0,546
	CMC	16	-	-	0,546
	Água ultrapura	1000	1	33,33	34,118
	Etanol	789	1	33,33	26,919
	Etilenoglicol	1110	1	33,33	37,871
Ink 3.2 - 1% G + 20% T	Grafeno	20	-	-	1,207
	α -Terpineol	373,6	0,4	20	22,539
	Acetona	1264	1,6	80	76,255
Ink 3.2 - 1% G + 50% T	Grafeno	20	-	-	1,147
	α -Terpineol	934	1	50	53,555
	Acetona	790	1	50	45,298
Ink 3.2 - 1% G + 80% T	Grafeno	20	-	-	1,093
	α -Terpineol	1494,4	1,6	80	81,643
	Acetona	316	0,4	20	17,264
Ink 3.2.4 - 1% G + 80% T	Grafeno	20	-	-	1,081
	α -Terpineol	1494,4	1,6	80	80,761
	Acetona	316	0,4	20	17,077
	Hidroxietilcelulose	20	-	-	1,081
Ink 3.3 - 1% G + 80% T	Grafeno	50	-	-	1,094
	α -Terpineol	3736	4	80	81,733
	Álcool isopropílico	785	1	20	17,173
	Grafeno	500	-	-	0,487
ink 6 - 0,5% G (A)	N-metil-pirrolidona (NMP)	81679,79	79,46	79,46	79,513
	Água ultrapura	20544,95	20,54	20,54	20,000
	Grafeno	30	-	-	0,030
Complemento ink 6 - 0,03% CNT (B)	Nanotubos de carbono (CNT)	30	-	-	0,030
	PVP	105	-	-	0,105
	Água ultrapura	100000	100	100	99,865

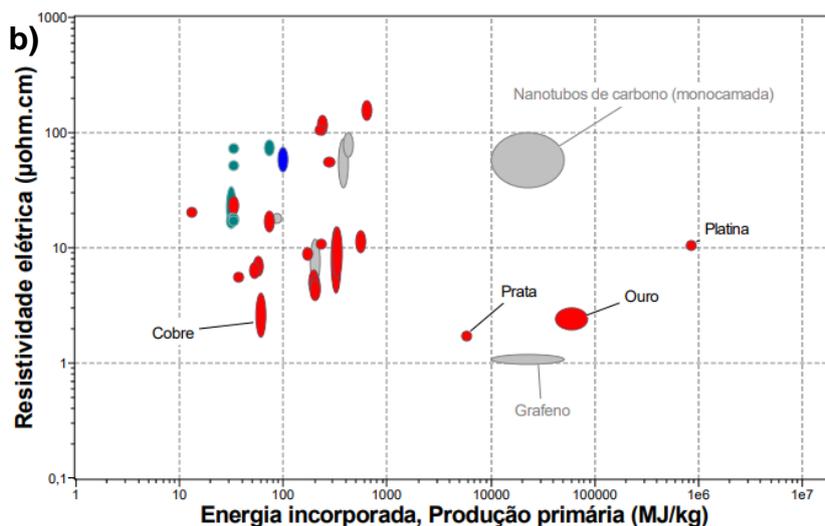
Identificação	Fórmula	Massa (mg)	Volume (mL)	Solventes (% volume)	Fórmula (% massa)
ink 4 - 1,6% G + 1,6% CMC	Grafeno	400	-	-	1,6
	CMC	400	-	-	1,6
	Água ultrapura	25000	25	100	96,9
ink 4 - 2,3% G + 2,3% CMC	Grafeno	600	-	-	2,3
	CMC	600	-	-	2,3
	Água ultrapura	25000	25	100	95,4
ink 4 - 3% G + 3% CMC	Grafeno	800	-	-	3,0
	CMC	800	-	-	3,0
	Água ultrapura	25000	25	100	94,0
ink 4.7 - 1,2% G + 1,2% CMC	Grafeno	11,2	-	-	1,2
	CMC	11,2	-	-	1,2
	Água ultrapura	700	0,7	70	73,1
	Alcool isopropílico	235,5	0,3	30	24,6
ink 4.7 - 1,7% G + 1,7% CMC	Grafeno	16,8	-	-	1,7
	CMC	16,8	-	-	1,7
	Água ultrapura	700	0,7	70	72,2
	Alcool isopropílico	235,5	0,3	30	24,3
ink 4.7 - 2,3% G + 2,3% CMC	Grafeno	22,4	-	-	2,3
	CMC	22,4	-	-	2,3
	Água ultrapura	700	0,7	70	71,4
	Alcool isopropílico	235,5	0,3	30	24,0
ink 4 - 1,6% G + 1,6% CMC híbrida com ink 8.1D (20%)	Grafeno	80	-	-	1,49
	CMC	80	-	-	1,49
	Água ultrapura	5033,3	5,03	96,79	93,88
	Etanol	131,37	0,1665	3,20	2,45
	Solsperse 20000	-	2,00E-04	0,004	-
	AgNP	36,963	-	-	0,69

APÊNDICE 2

Esta pesquisa fez uma avaliação através do *software CES EduPack*® dos materiais sugeridos como alternativa a prata na produção de filmes condutivos. Estas avaliações se realizaram com a base na resistividade elétrica dos materiais, cujo *software* considera rotas tradicionais de produção. Estas podem ser diferentes do método aqui proposto, mas foi adicionado a esta pesquisa como ferramenta de seleção de materiais para mostrar a energia incorporada, o consumo de energia primário de pós metálicos, suas pegadas de carbono e consumos de água para produção. Primeiramente foi selecionado o critério de seleção de materiais com resistividades abaixo de 1000 ohm.cm. O resultado foi metais puros, ligas metálicas e materiais funcionais. A Figura 1 indicou que o grafeno tem o menor valor, seguido da prata e depois o cobre o que indica que a escolha de nanomateriais condutivos foi adequada. No entanto, o grafeno tem maior energia incorporada, semelhante a prata ~10.000 MJ/Kg, enquanto o cobre é cerca de 100 vezes menor (Figura 1b).

Figura 1 – Resistividade elétrica comparada a) metais e ligas vs materiais funcionais, b) energia elétrica (produção primária).

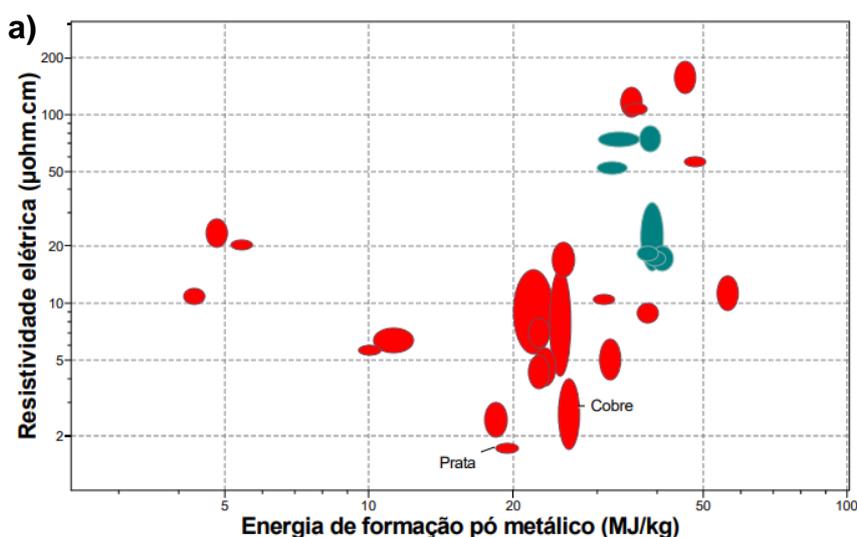


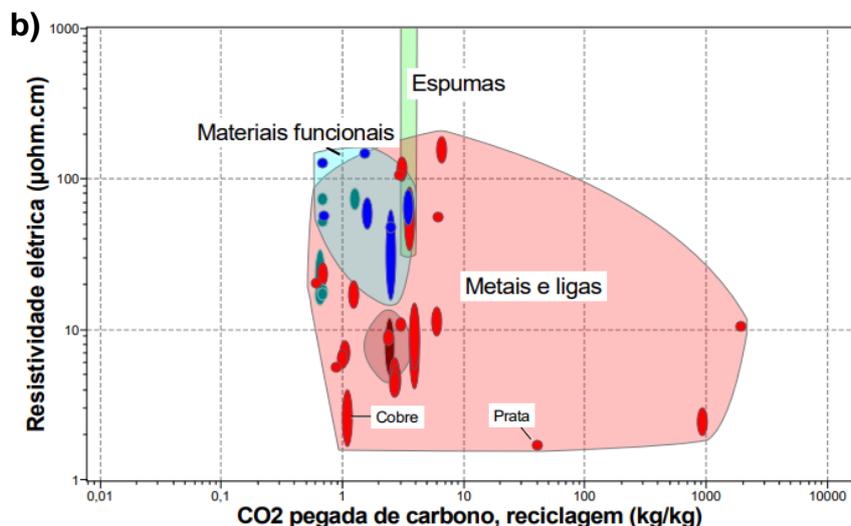


Fonte: Avaliação realizada pelo software CES *Edupack* (2023)

As análises de difração de raios-x no subcapítulo 4.1.3 mostraram que o pó metálico é composto de 85 (PVP 360) a 90% (PVP K10) em cobre. Sendo assim, a análise da Figura 2 (a) mostra que produção de pó de cobre consome ~ 28 MJ/Kg, enquanto da prata é de ~ 20 MJ/Kg, o que mostra um consumo maior de energia primária para formação do pó de Cu. Porém, ao se comparar a pegada de carbono com outros materiais, referente a reciclagem, o cobre tem valor quase 80 vezes menor que a prata, o que indica menor emissão de CO_2 (Figura 2 b).

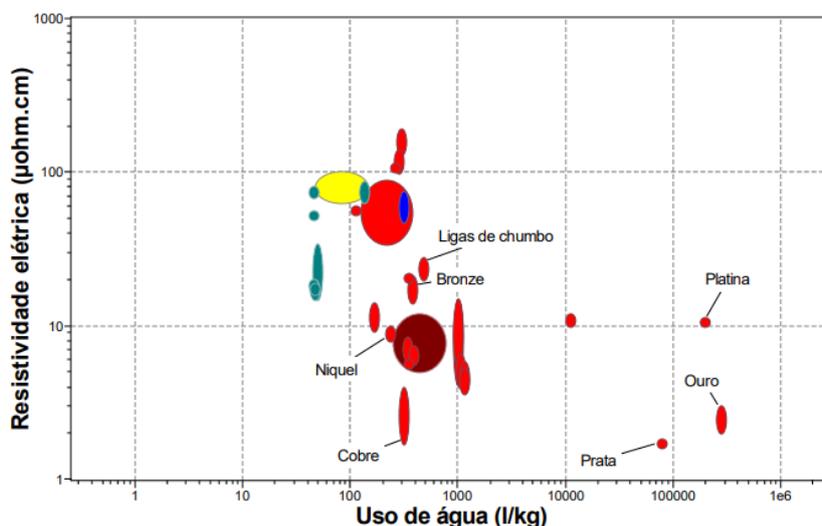
Figura 2 – Resistividade elétrica comparada a) energia de formação dos pós metálicos, b) pegada de carbono (reciclagem).





Ao se comparar o consumo de água para produção de diferentes metais, o cobre tem menor consumo que outros metais condutivos como platina, ouro e a prata. O cobre consome cerca de 300 L/Kg, enquanto a prata tem um consumo de 100.000 L/Kg como apresenta a Figura 3. Somente aços baixo e médio carbono, indicados em verde, têm consumo menor, porém sua resistividade é maior.

Figura 3 – Resistividade elétrica comparada metais e ligas vs consumo de água



Fonte: Avaliação realizada pelo software CES *EduPack* (2023)

Portanto, os gráficos que foram apresentados se basearam no banco de dados do CES *EduPack* que leva em consideração centenas de referências para produção dos materiais utilizados nesta pesquisa, não exatamente o mesmo método aqui proposto, mas serve de referência para avaliar os impactos ambientais destes materiais.

APÊNDICE 3

Refinamento Rietveld Cu-Ag sem atmosfera redutora

Profex



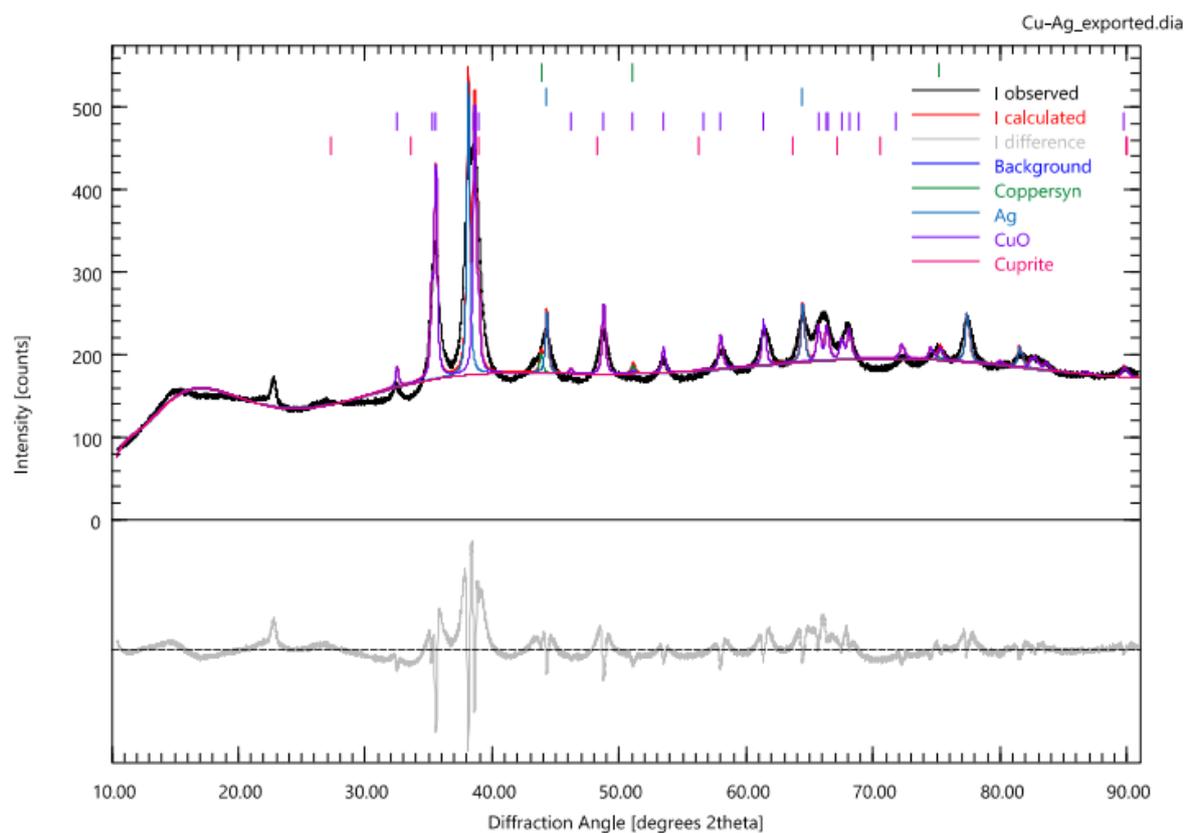
Sample Information

File Name	Cu-Ag_exported.dia			
Instrument configuration	Aeris-fds-Pixel1d-Medipix3.geq			
Wavelength	CU (1.5406 Å)			
Directory	D:/DRX/Refinamento Cu Ag ink powder Br/5			
Date of Refinement	segunda-feira agosto 21, 2023			
Operator	Lenovo			
Statistics	$R_{wp} = 6.93$	$R_{exp} = 7.40$	$\chi^2 = 0.8770$	GoF = 0.9365

Global GOALS

Parameter	Value	ESD
QCoppersyn	0.026	0.004
QAg	0.143	0.003
QCuO	0.831	0.004
QCuprite	0.000000	0.000000

Diffraction Pattern



Refinamento Rietveld Cu-Ag pós atmosfera redutora

Profex



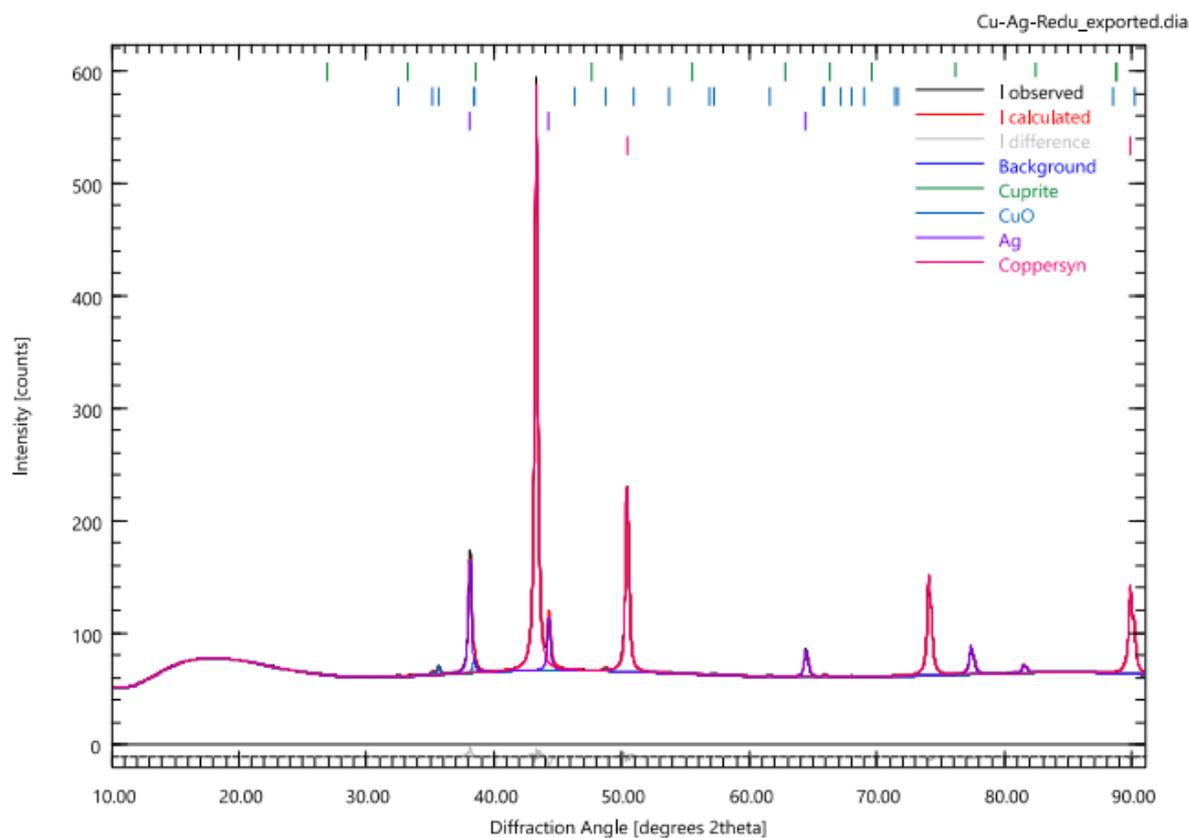
Sample Information

File Name	Cu-Ag-Redu_exported.dia			
Instrument configuration	Aeris-fds-Pixel1d-Medipix3.geq			
Wavelength	CU (1.5406 Å)			
Directory	D:/DRX/Refinamento Cu Ag powder reduced Norway/2			
Date of Refinement	segunda-feira agosto 21, 2023			
Operator	Lenovo			
Statistics	$R_{wp} = 0,65$	$R_{exp} = 70,24$	$\chi^2 = 0,0001$	GoF = 0,0093

Global GOALS

Parameter	Value	ESD
QCuprite	0,00	0,02
QCuO	0,04	0,04
QAg	0,09	0,02
QCoppersyn	0,86	0,04

Diffraction Pattern



ANEXOS

Technical Data Sheet



Trade name: XP Graphene
 Powder Product No: 001
 Version: 2.1

Page 1 of 3

Print date: 01.02.2020
 Revision date: 01.02.2020

1. Product Description:

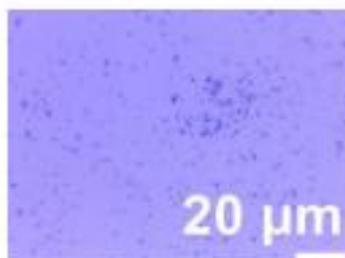
The XP Graphene from 2DM consists of high quality Extra Performance graphene powder. Our graphene is manufactured using a registered "top-down" approach exfoliation method. 2DM's graphene can be used in a wide range of applications such as composites, paintings, batteries, conductive inks or coatings.

2. Technical Aspects

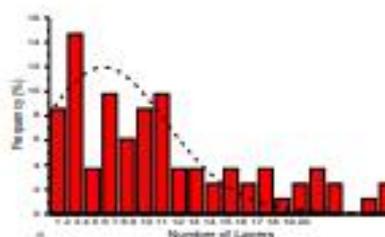
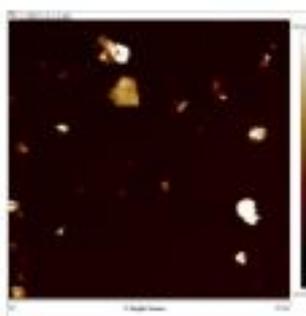
Parameter	
Appearance	Black Powder
Carbon Content	>95%
Average Specific Area	100-140 m ² /g
Average Lateral Size	1-2 μm

3. Characterization

3.1. Optical Microscopy



3.2. Atomic Force Microscopy



ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

Características gerais

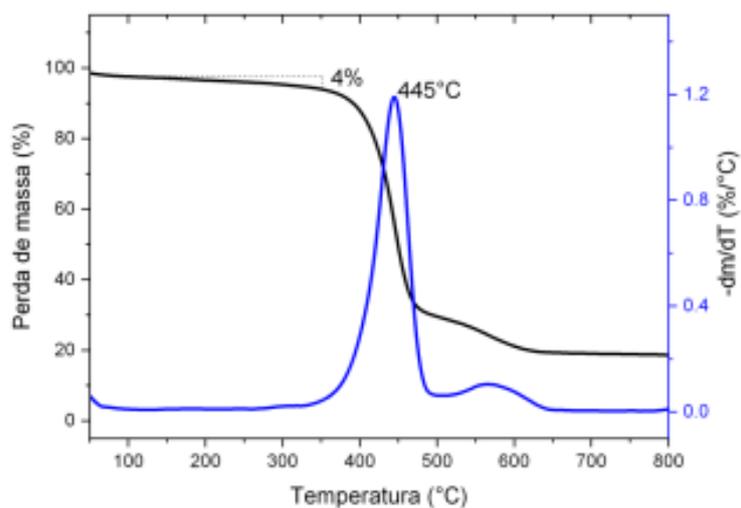
Cor: preta

Número de camadas: 1 a 10

Dimensões laterais: 1 a 10 μm

Grau de oxidação residual: < 5% em massa

Análise termogravimétrica (TGA)



Análise termogravimétrica realizada em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Graphen Pesquisa e Tecnologia Ltda.

R&D Laboratory

TECHNICAL DATA SHEETCode: *Standard Graphene Nanoplatelets***PRODUCT DATA**

CAS No.	7782-42-5
ChemicalNameChemical	Graphene nanoplatelets are unique nanoparticles consisting of short stacks of graphene sheets having a platelet shape
Formula Molecular	Carbonium
General description	Fine black Powder with multi graphene nanoplatelet with average platelet size of 10µm layer. The unique manufacturing processes are non-oxidizing so that material has a pristine graphitic surface of sp ² carbon molecules that makes it especially suitable for applications requiring high electrical or thermal conductivity. The unique size and platelet morphology of <i>Standard Graphene Nanoplatelets</i> makes these particles especially effective at providing barrier mechanical properties while their pure graphitic composition makes them excellent electrical and thermal conductors. The <i>Standard Graphene Nanoplatelets</i> can improve mechanical properties such as stiffness, strength, and surface hardness of the matrix material.

CHEMICAL SPECIFICATION

C (%m/m)	99.420
O (%m/m)	<0.05
Others: K, Al, S, Ni, Cl, Si, Mg, Fe, Cr(%m/m)	0.576
Surface Area – BET (m ² /g)- average	64.6
pH	6.5 – 7.5
Number of layers	30 – 50

CONTAINERS

Standard Packaging	5g (powder)
Bags (kg)	For customer order
Storage	Store in a clean, dry warehouse in the original unopened containers. Under these conditions the shelflife is 5 years.
Use	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Structural reinforcement in additive polymerization. ❖ Additives for paint industry ❖ Stabilizer of physical properties (mechanical, electrical, optical and thermal) in various chemical processes. ❖ Polymer filler to improve thermal, electrical and mechanical properties. ❖ Barrier material for packaging. ❖ Additive for super-strong concrete orfor high performance asphalt.