

Deposição Electroless

J. P. Correia ^a
 A. P. Ricardo ^a
 L. M. Abrantes ^b

Introdução

A nível industrial, a *electroless* é extensivamente utilizada na preparação de materiais adequados a exigentes condições de aplicabilidade [1-3].

Não obstante, a interpretação plena do processo não está instituída e os mecanismos reaccionais envolvidos são matéria corrente de controvérsia científica.

Consequentemente, e antevendo potencialidades existentes na obtenção de novos materiais [4-6], o estudo e investigação fundamental relativos a esta área de desenvolvimento tecnológico concitam o interesse e mobilização de vastos recursos, particularmente nos países desenvolvidos [7,8].

Pese a importância da matéria, a natural especificidade implica na comunidade científica, não directamente envolvida, uma deficiente percepção do que é a *electroless*.

Assim, sem contemplar detalhes que importam ao âmbito restrito dos especialistas, o presente texto procura transmitir uma informação genérica, mas fundamentada, sobre o tema.

Caracterização sumária

A *Electroless*¹ é um processo autocatalítico de deposição metálica sobre um substrato, por redução dos correspondentes iões em solução, sem carecer de fornecimento externo de electrões, caracterizado por:

- i) Ausência de reacção envolvendo o substrato.
- ii) Selectividade, i.e., não ocorrência indiscriminadamente sobre qualquer material.

Difere, assim, de outros processos conducentes à formação de metal, igualmente isentos de consumo de energia eléctrica, nomeadamente o deslocamento galvânico ou reacção química espontânea.

Breve nota histórica

A *electroless* remonta a 1946, quando Abner Brenner e Grace Riddell, investigadores do National Bureau of Standards, USA, estudavam a electrodeposição de Níquel. A fim de obviar a oxidação anódica de determinados componentes da solução, adicionaram-lhe alguns agentes redutores, nomeadamente Hipofosfito de Sódio. Surpreendentemente, o Níquel depositado correspondia a uma eficiência de corrente de 130%, excedendo o máximo teoricamente previsível (Lei de Faraday).

Os mesmos autores vieram a verificar [9] que o excesso de

metal depositado devia-se a uma redução química, simultânea ao processo electrolítico.

Inicialmente denominada por *electrodeless*, um ano depois [10] surgiu a designação definitiva, *electroless*, até hoje instituída. Segundo o próprio Brenner [11], o nome realça a semelhança deste processo de deposição química com a electrodeposição, onde a reacção prossegue de forma contínua e constrói uma película de espessura macroscopicamente mensurável. Embora a descoberta lhes seja atribuída, os autores citados [9] referem trabalhos datados de 1845, onde foi observada a mesma redução do Níquel.

O sistema envolvido

A deposição *electroless* implica:

- i) Uma solução de iões metálicos.
- ii) Eventualmente um agente complexante desses iões, para evitar a sua precipitação na forma de sais insolúveis.
- iii) Um agente redutor, fonte dos electrões necessários ao processo de redução metálica.
- iv) Um substrato autocatalítico, ou catalisado apto a interagir com o redutor, promovendo a sua oxidação.
- v) Que o metal a depositar seja também autocatalítico, possibilitando a continuidade reaccional.
- vi) Aditivos que conferem ao depósito características físicas desejáveis.

Como não há recurso a fontes de energia eléctrica, a ausência de contactos possibilita usar-se qualquer tipo de substrato, mesmo não condutor (por exemplo, plástico, cortiça, aglomerado de madeira), desde que impregnado com um material catalítico.

A catálise pode envolver duas etapas:

– Sensibilização, através de uma solução ácida de Estanho (II) ou Titânio (III),

– Nucleação numa solução ácida de Paládio (II), em que o agente sensibilizador fica adsorvido à superfície do material, sendo oxidado pela solução de Paládio com simultânea formação de centros discretos de nucleação de Paládio metálico, onde a *electroless* irá iniciar-se. Após os primeiros instantes da reacção forma-se um filme homogéneo do metal a depositar, devido a coalescência dos núcleos [12-14] que permitirá a evolução do processo.

A catálise pode também ser realizada por simples imersão do substrato em soluções, por vezes coloidais, à base de Paládio

^a Departamento de Energias Renováveis, LNETI, Azinhaga dos Lameiros à Entrada do Paço do Lumiar, 1699 Lisboa Codex

^b CECUL, Departamento de Química, FCL, Rua da Escola Politécnica, 1294 Lisboa Codex

¹ Também designada Deposição Química ou Deposição Autocatalítica

[15,16]. As partículas de Paládio adsorvem-se, constituindo os pontos activos para o desencadear do processo.

No caso de condutores electrónicos naturalmente não catalíticos, o início da *electroless* pode ser induzido, através do contacto galvânico com um metal que lhe confira o potencial de electrodo compatível com o desencadear da reacção (Figura 1).

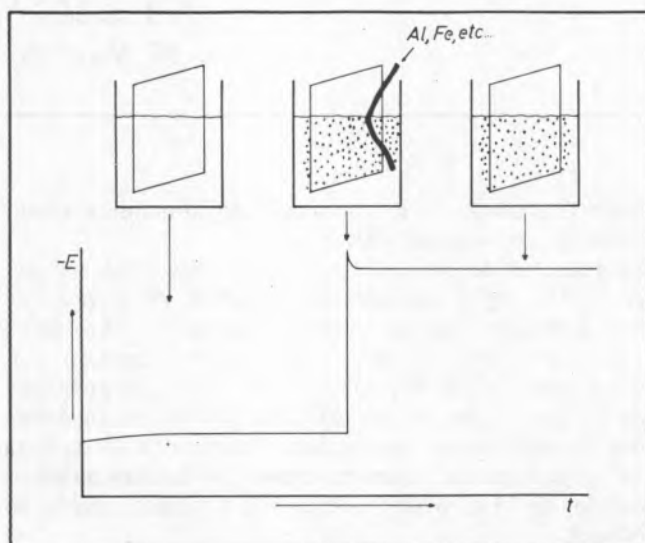


FIGURA 1

Efeito da indução sobre o potencial do espécime a recobrir (condutor electrónico não catalítico)

Como indutores são utilizados metais electronegativos (Al, Zn, Fe). A primitiva ideia [17,18] que a indução era devida ao par galvânico formado com o substrato, – os electrões gerados reduzindo o ião metálico a depositar – está ultrapassada. Com efeito, o processo age sobre o agente redutor conferindo ao substrato a capacidade de o adsorver e quebrar as suas ligações [19,20].

A Tabela 1 sumariza diversos metais depositados por *electroless* e os agentes redutores normalmente empregues.

TABELA 1

Agentes redutores usados em deposição *electroless* e metais por eles depositados.

AGENTE REDUTOR	METAL
Dimetilaminoborano	Ni, Co, Au, Ag [21]
Hipofosfito de sódio	Ni, Co [21], Pd, Cu [22], Ag [23], As [24]
Formaldeído	Cu [21,25]
Borohidreto de sódio ou potássio	Au [21], Ag [26]
Hidrazina	Pt, Pd [27], Ni [21], Cu [22], Ag [26]
Ti ³⁺	Sn [28]

Registe-se o número restrito de redutores e o caso particular do Ti³⁺ empregue na deposição autocatalítica do Estanho. É ainda de notar que o uso de redutores com Fósforo e Boro, designadamente hipofosfito e aminoboranos, implica a formação de Metal-P (ou B), como acontece com o Cobalto e o Níquel. O teor de Fósforo e Boro nos depósitos é controlável por correcta adequação das condições operativas.

Os sais e complexantes vulgarmente usados estão indicados na Tabela 2.

TABELA 2

Agentes usuais em soluções *electroless*

METAL	SAL DO METAL	AGENTE COMPLEXANTE
Cu [29,30]	Sulfato	Tartarato de sódio e potássio EDTA
Co [3,31]	Sulfato, Cloreto	Citrato, Sais de amónio
Ni [32,33]	Sulfato, Cloreto	Sais de ácidos carboxílicos, Sais de amónio
Au [34]	Cianeto de ouro e potássio	Cianeto de potássio
Pd [21,35]	Cloreto	EDTA, Sais de amónio
Ag [36]	Cianeto de prata e sódio	Cianeto de sódio
As [24]	Trióxido de arsénio	Citratos, cianetos, sais de amónio
Sn [37]	Cloreto	Citratos, EDTA

O processo de deposição

Durante muito tempo, admitiu-se que a deposição *electroless* se processava de acordo com a teoria do potencial misto [29,38]. Actualmente reconhece-se a sua ineficácia para descrever a realidade mecânica do processo [39,40]. Embora existam sistemas em que os valores previsíveis por essa teoria são próximos dos observados experimentalmente – deposição do Cobre na maioria das soluções [41] – tal facto deve-se à especificidade das reacções em questão e não pode ser generalizado a todos os sistemas *electroless*.

De uma forma geral pode dizer-se que a química de um processo *electroless* é a do agente redutor que integra o banho. Assim, parecem infrutíferas as tentativas que têm sido efectuadas com a finalidade de estabelecer um mecanismo universal para a deposição *electroless* [42], devido à especificidade de cada agente redutor. Não obstante, pode assinalar-se um conjunto de fases de ocorrência obrigatória para que a deposição *electroless* aconteça:

1) Adsorção do agente redutor à superfície do metal a recobrir. Este fenómeno terá de ser suficientemente forte para provocar ruptura do agente redutor, fixando os radicais entretanto formados.

2) Esses radicais provocam a redução, à superfície do substrato, dos iões metálicos em solução, precipitando o metal.

3) O depósito metálico terá de ter capacidade para provocar a adsorção/quebra do agente redutor.

Ficam pois, mais claras as características da deposição ser autocatalítica e da selectividade apresentada. Com efeito, os metais depositados por *electroless* são na sua generalidade bons catalisadores para reacções de hidrogenação/dehidrogenação, com elevada aptência para adsorver hidrogénio. De facto o radical \dot{H} forma-se quando as ligações do redutor são cindidas e irá reduzir os iões metálicos da solução. Igualmente o outro radical, simultaneamente formado, pode contribuir para a reacção. Para um caso particular, a Figura 2 esquematiza o mecanismo envolvido.

Convém salientar que os mecanismos específicos da oxidação de cada agente redutor não estão completamente esclari-

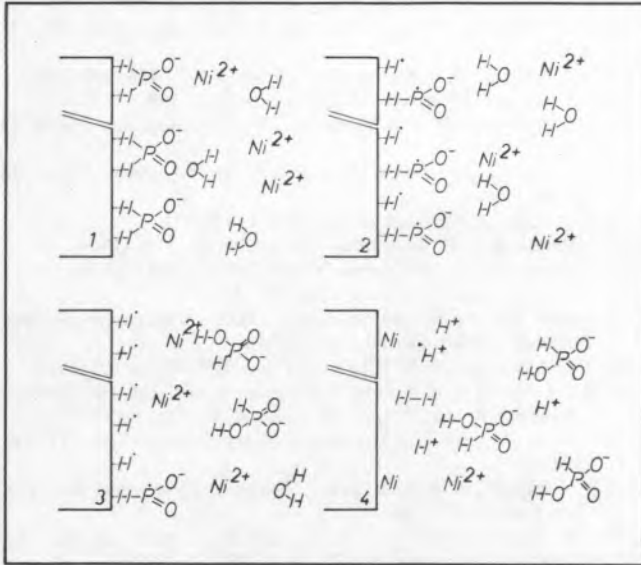


FIGURA 2

Esquema mecânico da electroless do Níquel usando Hipofosfito como agente redutor [20]

recidos, sendo a investigação neste domínio um assunto actual.

A qualidade dos depósitos

Os depósitos obtidos por *electroless* apresentam características de elevada uniformidade – espessura equivalente em todos os pontos onde houve contacto entre o substrato e a solução – aderência e fraca porosidade, garantindo-lhes melhor qualificação que os produzidos por via electroquímica tradicional para as mesmas condições de serviço. Verifica-se, assim, melhor resistência à corrosão e ao desgaste.

A oxidação do agente redutor, inerente à génese da formação dos depósitos, conduz à integração dos elementos, formando soluções sólidas com o metal, – por exemplo Ni-P (B) quando a solução comporta hipofosfito (dimetilaminaborano) –. Tal facto permite influenciar a estrutura e as propriedades físicas do depósito, variando o teor do elemento ou ainda por aplicação de tratamentos térmicos, particularmente no que se refere a:

- dureza
- resistência à abrasão
- ductibilidade
- resistividade eléctrica
- susceptibilidade magnética
- aderência
- resistência à corrosão.

Na Tabela 3 comparam-se algumas propriedades relevantes, de filmes finos vulgarmente utilizados, com películas de Ni-P *electroless*.

As aplicações

O Cobre *electroless* tem larga aplicação no fabrico de circuitos impressos e híbridos, metalização de plásticos e em blindagens electromagnéticas [43,44].

Os depósitos autocatalíticos de Cobalto, devido a notórias propriedades magnéticas têm interesse nas unidades de memória [45,46].

A principal aplicação do Paládio centra-se na indústria das comunicações, onde é usada para contactos. Poderá vir a ser

TABELA 3
Algumas propriedades de filmes finos sobre aço [7]

Propriedades	Ni-P electroless (14% at. P)	Ni electrolytico	Cr duro
DUREZA / HV ₁₀₀	500-600	150-400	800-1000
DUREZA/HV ₁₀₀ (após tratamento térmico-400 °C, 1h)	até 1100	150-400	–
TENSÕES INTERNAS / MPa	< 7	3-205	200-300
RESISTÊNCIA À CORROSÃO	muito boa	boa	boa

utilizado como barreira de difusão entre Ouro/Metal de forma a prolongar a vida dos depósitos de Ouro [35].

Naturalmente, o Níquel químico ocupa a primeira posição em termos quantitativos de produção, consequência da qualidade e propriedades notáveis dos respectivos depósitos. São conhecidas vastas aplicações nas indústrias Aeronáutica, Automóvel, Electrónica, Armamento, Nuclear, Petroquímica, devido à sua resistência à usura e corrosão [8]. Nos EUA, em 1984, mais de 1000 instalações produziram recobrimentos a Ni-P e na Europa, o maior produtor nacional, França, ultrapassou as 31 toneladas [7]. Estima-se que 70% da produção seja para recobrimento de Aço, 20% sobre Alumínio, 6% sobre Aço Inox e o restante dedicado a depósito sobre diversos metais.

Embora sem grande aplicação até ao presente, começam a surgir trabalhos relativos a depósitos *electroless* de Ferro [22], Rutério [47], Ródio [48], Bismuto [49] e Antimónio [50].

Com aspecto inovador, surge o campo fecundo de formação de ligas – Ni-Cu-P [51], Ni-P-B [52], Co-Ni-P [53], Co-Ni-Mn-P [54], Co-Ni-Mn-Re-P [55] e outras – com propriedades "talhadas" conforme as necessidades de aplicação e, em particular, a possibilidade de codepositar materiais inertes – Ni-P-PTFE [56].

A economia processual

Há uma certa tendência para assumir que a *Electroless* tem menores custos produtivos que a Electrodeposição tradicional, consequência lógica da eliminação do consumo energético na sua forma mais nobre (energia eléctrica).

Tal não é verdadeiro, pois os reagentes envolvidos são de preço elevado e os banhos de Deposição Autocatalítica têm uma degradação incomparavelmente superior aos de Electrodeposição.

Porém, em microeconomia, o que importa é a aptência de mercado para absorver o produto em termos de relação qualidade/preço. Assim, a Indústria centra-se na formação de depósitos destinados a fins exigentes e aplicações nobres e aplica-se activamente na optimização da química reaccional, base essencial de competitividade e de exercício em condições atractivas de rentabilidade.

Referências

- [1] L. F. Spencer, *Met. Finish.*, **72** (12), 58 (1978).
- [2] S. K. Doss, P. B. P. Phipps, *Plat. Surf. Finish.*, **72** (4), 64 (1985).
- [3] Y. H. Chang, C. C. Lin, M. P. Hung, T. S. Chin, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 985 (1986).
- [4] L. G. Bhatgadde, S. Mahapatra, *Solid State Technol.*, **26** (12), 181 (1983).

- [5] L. Lacourcele, *Pint. y Acabados*, **29** (159), 69 (1987).
- [6] W. T. Ferrar, D. F. O'Brien, A. Warshawsky, C. L. Voycheck, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1), 288 (1988).
- [7] C. R. Shipley Jr., *Plat. Surf. Finish.*, **71** (6), 92 (1984).
- [8] M. Bottari, *Surfaces*, **164**, 52 (1984).
- [9] A. Brenner, G. Riddell, *J. Res. Nat. Bureau of Standards*, **37**, 31 (1946).
- [10] A. Brenner, G. Riddell, *J. Res. Nat. Bureau of Standards*, **39**, 385 (1947).
- [11] A. Brenner, *Modern Electroplating*, Ed. by F. A. Lowenheim, John Wiley & Sons, 2nd Ed.
- [12] J. Przyłuski, M. Kasprzak, J. Bielinski, *J. Surf. Coat. Technol.*, **31**, 203 (1987).
- [13] Y. Harada, K. Fushimi, S. Madokoro, H. Sawai, S. Ushio, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2428 (1986).
- [14] A. M. Mance, R. A. Waldo, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2729 (1988).
- [15] J. Gomes, "Novo banho de alta velocidade para deposição de Cobre electroless em circuitos impressos profissionais", rel. interno, EID, Monte da Caparica (1983).
- [16] A. P. F. Ricardo, "Estudo de catalisadores coloidais e soluções electroless para metalização selectiva em circuitos impressos", Relatório de Estágio, FCL/EID (1988).
- [17] J. L. Fang, *Huaxue Xuebao*, **41** (2), 129 (1983).
- [18] J. Loránth, A. Szász, Proc. 6th Galvanotech. Symp. [Votr.], 159 (1985).
- [19] J. P. Correia, L. M. Abrantes, 38th Meeting of ISE, paper 3.40, Maastrich, Holland (1987).
- [20] L. M. Abrantes, J. P. Correia, 40th Meeting of ISE, Kyoto, Japan (1989).
- [21] F. Pearlstein, *Modern Electroplating*, Ed. by F. A. Lowenheim, John Wiley & Sons, 3rd Ed. (1974).
- [22] G. Gutzeit, E. B. Saubestre, D. R. Turner, *Electroplating Engineering Handbook*, Ed. by A. K. Graham, 3rd Ed., Van Nostrand Reinhold Comp., N. Y. (1971).
- [23] P. R. Brookshire, Pat. 2, 976, 180 (USA) (1981).
- [24] H. L. Pinkerton, *Electroplating Engineering Handbook*, Ed. by A. K. Graham, 3rd Ed., Van Nostrand Reinhold Comp., N. Y. (1971).
- [25] J. F. Nuzzi, *Plat. Surf. Finish.*, **70** (1), 51 (1983).
- [26] A. Vaskelis, O. Diemontaite, *Liet. TSR Mokslu Akad. Darb.*, Ser. B, (4), 23 (1975).
- [27] R. F. Vines, R. H. Atkinson, F. H. Reid, *Modern Electroplating*, Ed. by Lowenheim, John Wiley & Sons, 3rd Ed. (1974).
- [28] K. J. Schmidt, M. Schmitz, Pat. 3, 322, 156 (RFA) (1985).
- [29] S. M. El-Raghy, A. A. Abo-Salama, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 171 (1979).
- [30] B. J. Feldman, O. R. Melroy, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 640 (1989).
- [31] I. Kiflawi, M. Schlesinger, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 872 (1983).
- [32] A. T. El-Mallah, M. E. A. El-Hassam, D. A. El-Sayed, *Med. Finish.*, **79** (12), 65 (1981).
- [33] C. E. Yamashiro, J. J. Podesta, A. J. Arvia, *An. Asoc. Quim. Argent.*, **74** (2), 119 (1986).
- [34] Y. Okinaka, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 739 (1973).
- [35] F. Pearlstein, R. F. Weightman, *Plating*, **56** (10), 1158 (1969).
- [36] F. Pearlstein, R. F. Weightman, *Plating*, **58** (10), 1014 (1971).
- [37] *El Estaño y sus Aplicaciones*, **128**, 10 (1981).
- [38] I. Ohno, T. Tsuru, S. Haruyama, Proc. of 10th World Congress on Metal Finishing - Interfinish 80 - 152 (1980).
- [39] A. Oni, R. Cottis, G. E. Thompson, *Trans. IMF*, **65** (3), 105 (1987).
- [40] B. J. Feldman, O. R. Melroy, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 640 (1989).
- [41] P. Bindra, J. Roldan, *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 1254 (1987).
- [42] J. E. A. M. van den Meerakker, *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 395 (1981).
- [43] E. K. Yung, L. T. Romankiw, R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 206 (1989).
- [44] C. H. Ting, M. Paunovic, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 456 (1989).
- [45] O. Takano, H. Matsuda, *Met. Finish.*, **83** (1), 63 (1985).
- [46] D. W. Baudrand, M. Malik, *Met. Finish.*, **84** (3), 15 (1986).
- [47] J. Valsiuniene, A. Norgailaite, *Liet. TSR Mokslu Akad. Darb.*, Ser. B, (2), 3 (1980).
- [48] A. Juravicius, J. Valsiuniene, *Zashch. Met.*, **21** (5), 774 (1985).
- [49] V. A. Larin, L. Y. Fodorov, K. I. Bubnov, *Khimiya i Tekhnol. Oksidn. Magnit. Materialov*, (4), 166 (1978).
- [50] Y. N. Fligontov, Pat. SU 1, 155, 389 (URSS).
- [51] A. Hung, K.-M. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 72 (1989).
- [52] C. K. Mital, P. B. Shrivastava, *Met. Finish.*, **84** (10), 67 (1986).
- [53] M. R. Khan, E. L. Nicholson, *J. Mag. Mag. Mat.*, **54-57**, 1654 (1986).
- [54] H. Matsubara, M. Toda, T. Sakuma, T. Homma, T. Osaka, Y. Yamazaki, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 753 (1989).
- [55] I. Koiwa, M. Toda, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 597 (1986).
- [56] J. S. Hadley, L. E. Harland, *Met. Finish.*, **85** (12), 51 (1987).

37
Rb
85,47

RUBÍDIO, de **rubidus**, ou vermelho (cor dos seus sais à chama); descoberto em 1861. O rubídio é usado em células fotoelétricas e é um potente combustível espacial. Tal como o potássio, é levemente radioactivo e tem sido usado para localizar tumores cerebrais, uma vez que é absorvido por estes e não pelo tecido normal.

38
Sr
87,62

ESTRÔNCIO, de **Strontian**, Escócia; descoberto em 1790; é um metal raro e uma espécie de inimigo do cálcio orgânico. O estrôncio 90, radioactivo, é absorvido pelo tecido ósseo ao invés do cálcio e, em certa quantidade, destrói a medula e pode causar o cancro.

39
Y
88,91

ÍTRIO, de **Ytterby**, cidade da Suécia onde foi descoberto em 1794; é um metal laminoso, com brilho cinzento metálico. O ítrio 90 é radioactivo e usa-se em medicina em agulhas que substituíram outros instrumentos cirúrgicos na eliminação da transmissão da dor na espinal medula.

40
Zr
91,22

ZIRCÓNIO, de **zircão**, nome da pedra semi-preciosa, na qual foi descoberto em 1789. É um metal não afectado pelos neutrões; usa-se, por isso, como revestimento interior de reactores em submarinos nucleares. Como material de construção usa-se em aviões a jacto e foguetões.