

## DEPOSIÇÃO AUTOCATALÍTICA DE LIGAS COBRE-COBALTO EM BANHOS DE HIPOFOSFITO

José Inácio Ferrão de Paiva Martins e Angelina Maria da Costa Santos  
Departamento de Engenharia Química - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
Rua dos Bragas 4099 PORTO CODEX

### ABSTRACT

A kinetic study of the electroless autocatalytic deposition of copper-cobalt alloys from hypophosphite solutions is presented. As the cobalt is present in solution, it deposits. Its function is to promote the reducing agent oxidation which is not catalysed by copper surfaces.

Degreased aluminium wires were used as substrate. Several parameters were varied around standard conditions. Deposition rates were determined by gravimetric measurements and the elemental composition of the metallic deposits by X rays analysis (EDS/WDS). Also the ionic composition of each solution was calculated presupposing thermodynamic equilibrium.

Distinct mechanisms were found. Activ centers only control deposition rates when cobalt molar percentages lower than 5. Hypophosphite concentration is a determinant factor if below  $600 \text{ mol/m}^3$ . The deposition rate is sensitive to small pH variations only between 8.5 and 11. Citrate and boric acid are important to increase the reaction but should not exceed  $50 \text{ mol/m}^3$  and  $400 \text{ mol/m}^3$  respectively. It is suggested that the species resulting from the boric acid ionization are protons accepters along the metalization process.

### 1. Introdução

Embora tal não aconteça com o cobre, espécies como níquel e cobalto mostraram ser capazes de catalisar a oxidação do hipofosfito, daí a sua codeposição. As ligas assim obtidas possuem características distintas das apresentadas pelos filmes de cobre. Procura-se aqui interpretar o mecanismo de deposição das ligas Cu-Co-P a partir dos dados experimentais de velocidade de deposição e composição elementar dos estratos metálicos e das composições iónicas dos sistemas determinadas com base no pressuposto de equilíbrio termodinâmico utilizando o método de Newton-Raphson para resolução do sistema de equações não lineares.

### 2. Procedimento experimental

As deposições metálicas realizaram-se sobre fios de alumínio com cerca de 3 cm de comprimento e 1,5 mm de diâmetro previamente desengordurados e submetidos a um tratamento de remoção da camada passiva. Alguns parâmetros foram variados em torno de uma operação standard (ver tabela 1), tendo-se fixado o pH por meio de NaOH. Todas as deposições tiveram a duração de 40 min e realizaram-se a  $65^\circ\text{C}$  sem agitação exterior, tendo-se utilizado 50 ml de solução por amostra. As velocidades globais foram determinadas com base nas pesagens efectuadas. A análise elementar dos depósitos metálicos foi efectuada por raios X (EDS/WDS).

**Tabela 1** - Valores standard para os parâmetros de deposição. As concentrações referem-se à quantidade total dos componentes usada na preparação dos banhos.

[CuSO <sub>4</sub> ]	[CoSO <sub>4</sub> ]	[NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ]	[Na Citrato]	[H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ]	pH	Temperatura
24 mol/m <sup>3</sup>	4 mol/m <sup>3</sup>	270 mol/m <sup>3</sup>	52 mol/m <sup>3</sup>	500 mol/m <sup>3</sup>	10,0	65 °C

### 3. Resultados e conclusões

A velocidade global de deposição (VGD) e a de deposição de cobre (VDCu) aumentam com a concentração de  $\text{CoSO}_4$  até  $\sim 1 \text{ mol/m}^3$ , sendo constantes para valores superiores (figuras 1 e 2). A deposição de cobalto é favorecida pelo aumento deste parâmetro até  $\sim 1,5 \text{ mol/m}^3$ , aumentando menos significativamente para valores superiores.

Dado que o teor da fase sólida reactiva em cobalto aumenta com a concentração de  $\text{Co}^{2+}$ , conclui-se que a densidade de centros activos é um factor importante na deposição dos três elementos até  $\sim 3\%$  molar, para cobre e fósforo, e  $\sim 5\%$  molar para cobalto, atingindo-se, para densidade superiores, um tipo de controle cinético ou difusional independente destes centros.

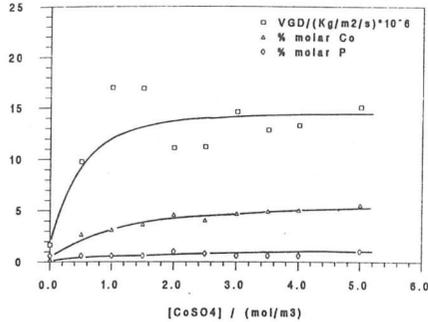


FIGURA 1 - Influencia da concentracao total de cobalto em solucao sobre a velocidade global de deposicao e a composicao do deposito. Os restantes parametros mantem os valores standard.

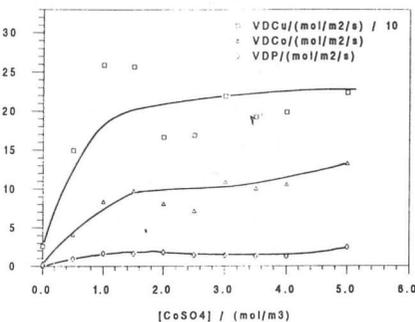


FIGURA 2 - Influencia da concentracao total de cobalto em solucao sobre as velocidades elementares de deposicao. Todos os restantes parametros mantem os valores standard.

Numa outra série de ensaios em que se variaram as concentrações de  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{CoSO}_4$  mantendo-se a sua soma constante e igual a  $28 \text{ mol/m}^3$  (figuras 3 e 4), observaram-se máximos na VGD e na VDCu correspondendo a cerca de 5% em cobalto, valor próximo do anterior. O máximo da VGD encontra-se deslocado para a direita relativamente ao apresentado pela deposição de cobre devido ao contínuo aumento da deposição de cobalto.

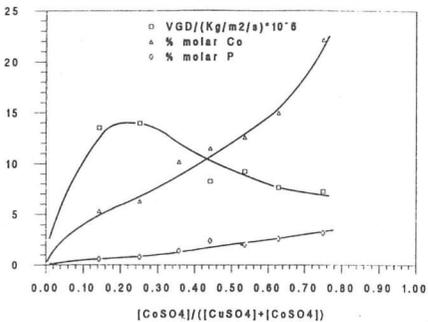


FIGURA 3 - Influencia da relacao entre as concentracoes totais de cobalto e cobre em solucao sobre a VGD e composicao do revestimento.  $[\text{CuSO}_4] + [\text{CoSO}_4]$  e constante e igual a  $28 \text{ mol/m}^3$ . Todos os restantes parametros mantem os valores standard.

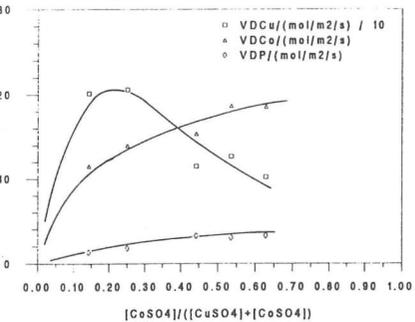


FIGURA 4 - Influencia da relacao entre as concentracoes totais de cobalto e cobre em solucao sobre as velocidades elementares de deposicao.  $[\text{CuSO}_4] + [\text{CoSO}_4]$  e constante e igual a  $28 \text{ mol/m}^3$ . Todos os restantes parametros mantem os valores standard.

Atendendo a que o complexante tem uma acção indirecta negativa sobre as velocidades de reacção, dada a sua capacidade complexante, o aumento da VDCu (e VGD) até  $[\text{Na Citrato}] \sim 50 \text{ mol/m}^3$ , (gama em que as percentagens molares de cobalto são superiores a 5%, e portanto correspondentes a um mecanismo independente da densidade dos centros activos), deverá estar relacionado com uma acção directa do complexante, possivelmente sobre o potencial da superfície activa.

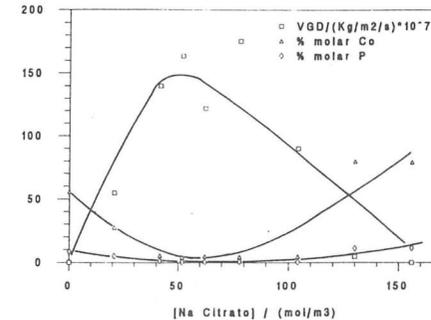


FIGURA 5 - Influencia da concentracao total de complexante sobre a velocidade global de deposicao e a composicao do deposito. Todos os restantes parametros mantem os valores standard.

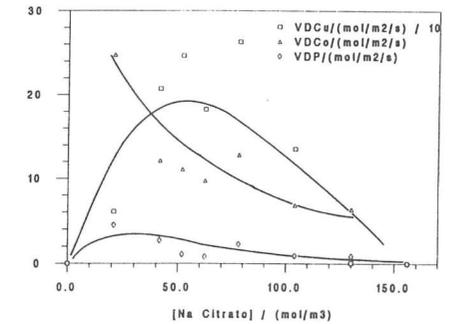


FIGURA 6 - Influencia da concentracao total de complexante sobre as velocidades elementares de deposicao. Todos os restantes parametros mantem os valores standard.

A VGD bem como as velocidades de deposição de cobre e de cobalto são favorecidas com o aumento da concentração de redutor até  $\sim 600 \text{ mol/m}^3$  (figuras 7 e 8). Aparentemente, a deposição de fósforo é independente deste parâmetro na gama analisada.

Conclui-se, portanto, que a concentração de  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  controla a reacção para valores inferiores ao indicado, havendo um outro tipo de controle para gamas superiores.

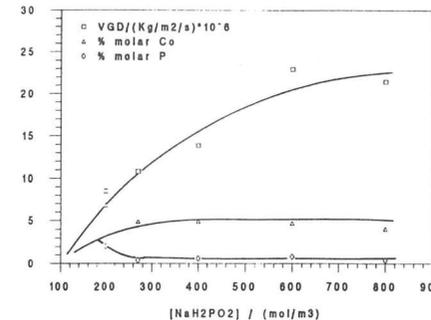


FIGURA 7 - Influencia da concentracao de redutor sobre a velocidade global de deposicao e a composicao do deposito. Todos os restantes parametros mantem os valores standard.

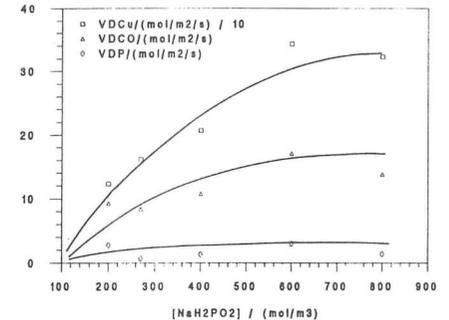


FIGURA 8 - Influencia da concentracao de redutor sobre as velocidades elementares de deposicao. Todos os restantes parametros mantem os valores standard.

A influência do pH encontra-se sumarizada nas figuras 9 e 10. A zona de grande sensibilidade situa-se entre os valores 9 e 10,5. A diminuição do teor dos revestimentos em cobalto e fósforo é devida a que o aumento da velocidade de deposição de cobre é mais significativo do que os correspondentes àqueles elementos.

Sendo o anião OH<sup>-</sup> um "forte" complexante dos catiões metálicos Cu<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup>, seria de esperar a diminuição da velocidade no sentido do pH crescente, pelo que este comportamento leva a considerar a hipótese de que HO<sup>-</sup> seja um reagente e/ou H<sup>+</sup> seja um produto das reacções elementares que compõe a deposição.

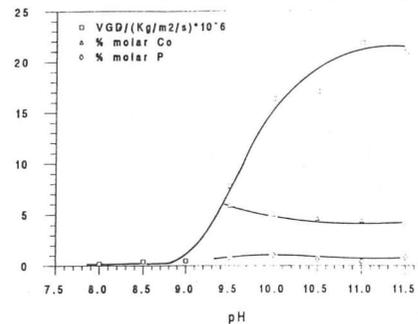


FIGURA 9 - Influencia do pH sobre a velocidade global de deposicao e a composicao do revestimento. Todos os restantes parametros mantem os valores standard.

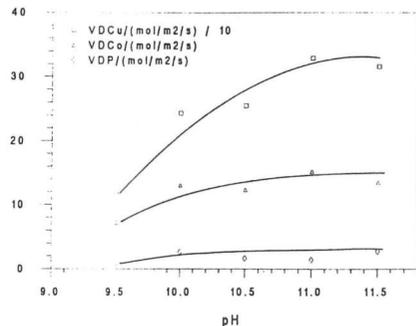


FIGURA 10 - Influencia do pH sobre as velocidades elementares de deposicao. Todos os restantes parametros mantem os valores standard.

As dependencias de VGD, VDCu e VDCo com a concentração total de ácido bórico, estabilizador e tampão do banho, apresentam máximos a ~300 mol/m<sup>3</sup> (figuras 11 e 12). Para o fósforo este máximo ocorre a ~500 mol/m<sup>3</sup>. É pois importante não só a presença deste componente, mas também a sua concentração, que não deverá ser excessiva.

A análise iónica das soluções revelou que se tomarmos duas espécies resultantes da ionização de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, a razão entre a mais e a menos hidrogenada aumenta com a concentração total introduzida. Tal sugere que este componente seja um aceitador dos protões provenientes das reacções de deposição, o que explica os resultados observados. Quanto ao fósforo, apresenta deposição máxima quando a percentagem molar de cobalto no filme é de 5%. O seu decrescimento estará portanto associado a uma dependencia da densidade de centros.

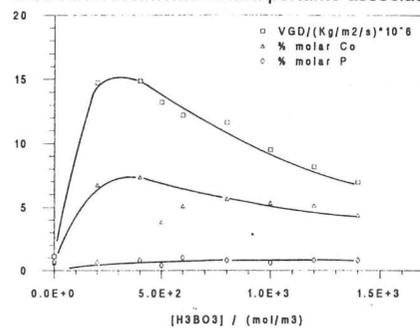


FIGURA 11 - Influencia da concentracao total de acido borico sobre a velocidade global de deposicao e sobre a composicao do deposito. Todos os restantes parametros mantem os valores standard.

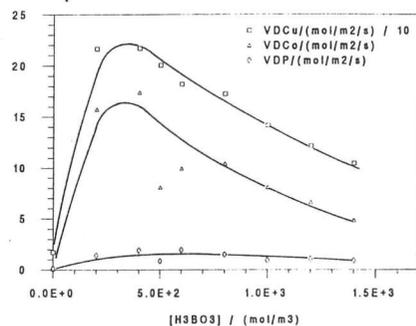


FIGURA 12 - Influencia da concentracao total de acido borico sobre as velocidades elementares de deposicao. Todos os restantes parametros mantem os valores standard.

SOCIEDADE PORTUGUESA DE ELECTROQUÍMICA  
PORTUGUESE ELECTROCHEMICAL SOCIETY  
Society officers

- Prof. JOÃO L. L. C. OLIVEIRA CABRAL, President  
Rua de Cedofeita, 347-2.º D.  
4000 PORTO
- Prof. JOSÉ I. S. F. SEITA, Vice-President  
Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro  
5000 VILA REAL
- Prof. CARLOS A. S. PALITEIRO, Secretary  
Chemistry Department  
Faculty of Sciences and Technology  
University of Coimbra  
3000 COIMBRA
- Prof. LUÍSA MARIA ABRANTES, Treasurer  
Chemistry Department  
University of Lisbon  
Rua Ernesto de Vasconcelos, C 1, 5.º  
1700 LISBOA
- Prof. JOÃO E. SIMÃO, Director of Publications  
Chemistry Department  
University of Aveiro  
3800 AVEIRO

Membership fees: individual members Esc. 3.500\$00  
collective members Esc. 15.000\$00

Those interested in membership of the Society should apply to the Secretary.



Destacar pelo picotado

PORTUGALÆ ELECTROCHIMICA ACTA is published quarterly by the Portuguese Electrochemical Society.

The address for the editorial office is

Prof. J. E. Simão  
Department of Chemistry  
University of Aveiro  
3800 AVEIRO  
PORTUGAL

Subscription free to members of the Portuguese Electrochemical Society. Subscription to non members Esc. 4.000\$00.

Those interested in the journal should fill in the overleaf form and send it to the above address.