

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ИМИНОДИАЦЕТАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
просп. Палладина, 32/34, Киев-142, 03680, Украина; e-mail: kublan@ukr.net*

В микроэлектронике для нанесения функциональных покрытий палладием и его сплавами с заранее заданными свойствами широко используются электролиты на основе комплексонов, поскольку они нетоксичны, устойчивы, легко утилизируются, позволяют управлять с помощью соответствующих электродных стадий структурой и свойствами получаемых покрытий.

В качестве объекта исследования выбраны аналог глицина – иминодиацетат и иминодиацетатные комплексы палладия (II).

Цель данной работы – исследование комплексоновой системы $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$ – H_2ida – NaClO_4 – H_2O для возможности использования иминодиацетатного электролита в микроэлектронике для получения мелкокристаллических, хорошо сцепленных с основой, пластичных палладиевых покрытий.

Нами синтезированы моно- и бис-иминодиацетатные комплексы палладия (II). Методами ИК – спектроскопии и рентгенофазового анализа проведена идентификация синтезированных комплексов палладия (II). Установлено, что палладий (II) образует с иминодиацетатом (H_2ida) в зависимости от соотношения компонентов $\text{C}_{\text{Pd}}^{2+}/\text{C}_{\text{ida}}^{2-}$ и pH раствора протонированные и непротонированные комплексы $[\text{PdHida}]^+$; $[\text{Pdida}]$ и $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$.

Исходя из равновесий, протекающих в иминодиацетатном электролите, их констант, с учетом материального баланса по ионам палладия (II), лиганда и водорода рассчитано распределение ионных форм палладия (II) в зависимости от равновесной концентрации $[\text{ida}]^{2-}$ и pH раствора. Установлено, что преобладающими формами существования ионов палладия (II) и лиганда в иминодиацетатном электролите, содержащем 100-кратный избыток свободного лиганда, при pH 3.8 являются комплексы $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$ и протонированная форма лиганда Hida^- .

Из вольтамперометрических измерений определены энергетические (энергия реорганизации системы, растворителя и комплексного иона, фактическая энергия активации, энергии активации диффузии, реакции перехода, безбарьерного и безактивационного разряда) и кинетические (токи обмена, коэффициенты переноса и коэффициенты диффузии) параметры электровосстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) из электролита, содержащего избыток свободного лиганда. Установлено, что электрохимически активными комплексами (ЭАК), принимающими участие в реакции перехода, являются комплексы $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$, восстановление которых лимитируется присоединением первого электрона. Предложен механизм электродного процесса.

С учетом ионного состава, массопереноса, кинетики и механизма электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, природы лимитирующей стадии, энергетических характеристик процесса предложен состав комплексоновой электролитной системы и режим электролиза для получения качественных, мелкокристаллических и хорошо сцепленных с основой функциональных палладиевых покрытий.

Палладиевые покрытия испытывали на пластичность методом перегиба на 180° с последующим разглаживанием складки до излома образца. Покрытия электрохимическим палладием, осажденные из предложенного иминодиацетатного электролита толщиной 0.50, и 0.75 мкм, выдерживают 4 и 5 перегибов соответственно.