

(11) Patento numeris: **6547** (51) Int. Cl. (2018.01): **C23C 18/00**

(21) Paraiškos numeris: **2016 535**

(22) Paraiškos padavimo data: **2016-12-28**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2018-07-10**

(45) Patento paskelbimo data: **2018-08-10**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

**Aldona JAGMINIENĖ, LT
Eugenijus NORKUS, LT
Ina STANKEVIČIENĖ, LT
Loreta TAMAŠAUSKAITĖ TAMAŠIŪNAITĖ, LT
Aldona BALČIŪNAITĖ, LT
Aušrinė ZABIELAITĖ, LT
Benjaminas ŠEBEKA, LT
Vytenis BUZAS, LT
Liudas TUMONIS, LT**

(73) Patento savininkas:

**Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras,
Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius, LT**

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

**Virgina Adolfina DRAUGELIENĖ, UAB TARPINĖ, A.P. Kavoliuko g. 24-152,
LT-04328 Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

Platinos cheminio nusodinimo tirpalas ir platinos tolydžios dangos formavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas priskiriamas metalų cheminio (autokatalizinio) nusodinimo procesams, būtent platinos cheminiam nusodinimui. Išradimas gali būti panaudotas nusodinant platinos dangas ant dielektrikų, puslaidininkų arba sudėtingos konfigūracijos laidininkų. Išradimu siekiama sumažinti platinos cheminio nusodinimo tirpalo toksiškumą, supaprastinti ir atpiginti tolydžios platinos dangos formavimo būdą. Pagal išradimą platinos cheminio nusodinimo būdas apima dengiamo paviršiaus sensibilizavimą SnCl_2 tirpale, aktyvavimą PdCl_2 tirpale bei panardinimą į vonią su cheminio nusodinimo tirpalu, kur minėta tirpalą sudaro: 0,003 - 0,03 M koncentracijos $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, kaip platinos(IV) jonų šaltinis, 0,015 - 0,25 M koncentracijos diizopropanolaminas (Dipa), kaip ligandas, 0,01 - 0,1 M koncentracijos hidrazinas N_2H_4 , kaip reduktorius ir koncentruota acto rūgštis CH_3COOH kaip pH reguliatorius iki mišinio pH 10.

Technikos sritis

Išradimas siejamas su platinos dangos formavimo būdu naudojant cheminio (besrovio) nusodinimo metodą, paremtą autokatalizinės metalų jonų redukcijos reakcijomis, kai reduktoriaus anodinės oksidacijos metu susidarę elektronai redukuoja Pt^{4+} jonus iki metalinės Pt, bei platinos cheminio nusodinimo tirpalu, skirtu šiam būdui realizuoti. Išradimas gali būti panaudotas nusodinant platinos dangas ant dielektrikų, puslaidininkų arba sudėtingos konfigūracijos laidininkų, pvz., gaminant elektronikos prietaisus ir jų komponentus, mikroelektronikoje chemiškai padengiant platiną ant natūralaus arba jau padengto kitų medžiagų sluoksniais silicio kaip barjerinis sluoksnis, panaudojant platinos dangas efektyviai apsaugai nuo korozijos, o taip pat nusodinant platinos sluoksnį, kaip raketinio kuro degimo katalizatorių, ant sudėtingos konfigūracijos ir prigimties nešėjų aerokosminių variklių gamyboje.

Technikos lygis

Šiuo metu žinomus platinos cheminio nusodinimo tirpalus galima suskirstyti į šarminius ir rūgštinius.

US 3486928 (1969 12 30) aprašoma cheminio platinavimo vonia, kurioje $Pt(IV)$ jonų šaltiniu naudojamas heksahidroksi platinos(IV) kompleksas, bei hidrazinas kaip reduktorius. Šio tirpalo trūkumai: aukštesnė nei kambario temperatūra ($35\text{ }^{\circ}\text{C}$), tirpalo stabilizavimo priedu naudojamas kancerogeniškas etilendiaminas, hidrazino kiekis tirpale turi būti pastoviai papildomas, nes, esant didesnėms hidrazino koncentracijoms, vyksta $Pt(IV)$ redukcija visame tirpalo tūryje.

US 3698939 (1972 10 17) taip pat aprašytas šarminis platinos cheminio nusodinimo tirpalas. Jo trūkumai: temperatūra aukštesnė nei kambario, pH palaikymui naudojamas stipriai garuojantis amoniakas, tirpale naudojami bent trys skirtingi stabilizuojantys priedai, galintys sorbuotis į nusodinamą platinos dangą, hidrazino kiekis tirpale turi būti pastoviai papildomas, nes, esant didesnėms hidrazino koncentracijoms, vyksta $Pt(IV)$ redukcija visame tirpalo tūryje.

US 3562911 (1971 02 16) pasiūlytame rūgštiniame platinos cheminio nusodinimo tirpale tirpalai rūgštinami druskos rūgšties tirpalu. Šio tipo tirpalo trūkumai panašūs kaip ir šarminių platinos cheminio nusodinimo tirpalų: temperatūra ženkliai aukštesnė nei kambario, pH palaikymui naudojamas stipriai garuojantis druskos rūgšties tirpalas, tirpale naudojami bent keturi skirtingi stabilizuojantys ir

drėkinamumą gerinantys priedai, galintys sorbuotis į nusodinamą platinos dangą.

DE 2607988 (1977 08 11) platinos(IV) jonų šaltiniu buvo pasirinktas cis-diamino Pt(IV) dinitritas, o stabilizatoriais naudoti natrio nitritas ir dinatrio vandenilio fosfatas. Be stabilizatorių naudojimo, kaip trūkumus, galima paminėti aukštą darbinę tirpalo temperatūrą (60–95 °C), bei būdą, kai hidrazinas pridedamas lašais, o ne visas reikalingas kiekis iš karto.

JPS 59336667 (1984 08 17) taip pat buvo naudojamas cis-diamino Pt(IV) dinitratas bei hidrazinas, ligandų pasirinkus lakų amoniaką. Stabilizatoriumi buvo panaudotas hidroksilamino hidrochloridas, o dirbama buvo aukštesnėje, nei kambario temperatūroje (40–50 °C).

US 6391477 (2002 05 21) Pt(IV) šaltiniu buvo naudojamas diamino Pt(IV) dinitritas arba kalio tetranitroplatinatas. Šio tirpalo temperatūra taip pat buvo aukštesnė nei kambario ir lygi 50 °C.

Be aukščiau paminėtuose patentuose naudojamo reduktoriaus buvo pasiūlyti ir kiti reduktoriai.

JP 09287078 (1997 11 04) autoriai reduktoriumi panaudojo taip pat, kaip ir hidrazinas, vandenilį turintį reduktorių – borohidridą. Pasiūlyto platinos cheminio nusodinimo tirpalo trūkumai susiję su kancerogeninių aminų, tokių kaip etilendiaminas, etilenaminas, metilaminas, piperidinas, panaudojimu ligandais bei įvairių priedų, įskaitant sierą turinčius, panaudojimu.

JP 201037612 (2016 03 22) reduktoriumi taip pat buvo panaudotas borohidridas, o ligandų – toksiškas polietilenaminas. Reiktų pažymėti, kad, kaip ir aukščiau pateiktame patente, pagrindinis trūkumas yra tame, kad gautose dangose šalia redukuotos platinos būtinai susidaro elementinis boras ar į jas sorbuojami boro junginiai, o tai daro įtaką platinos dangos grynumui.

US 9499913 (2016 11 22) Pt(IV) redukcijai platinos cheminio nusodinimo tirpaluose buvo panaudotas krūvio pernešimo reduktorius – Co(III)/Co(II) redokso pora.

US 9469902 (2016 10 18) Pt(IV) redukcijai platinos cheminio nusodinimo tirpaluose taip pat buvo panaudotas krūvio pernešimo reduktorius kita redokso pora – Ti(IV)/Ti(III). Abiejų pastarųjų dviejų patentų esminis trūkumas yra tai, kad procesai

turi vykti deguonies neturinčioje atmosferoje, nes Co(II) bei Ti(III) lengvai oksiduojami iki atitinkamai, Co(III) ir Ti(IV). Tokių sąlygų užtikrinimas reikalauja daug papildomos įrangos ir lėšų.

Sprendžiama techninė problema

Išradimu siekiama sumažinti platinos cheminio nusodinimo tirpalo toksiškumą, supaprastinti ir atpiginti tolydžios platinos dangos formavimo būdą, leidžiantį nusodinti tolydžias ir kompaktiškas platinos dangas kambario temperatūroje ir be reduktoriaus papildymo proceso metu bei santykinai brangių priedų naudojimo.

Išradimo esmės atskleidimas

Pagal pasiūlytą išradimą platinos cheminio nusodinimo tirpalą sudaro: 0,003–0,03 M koncentracijos $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, kaip platinos(IV) jonų šaltinis, 0,015–0,25 M koncentracijos diizopropanolaminas (Dipa), kaip ligandas, 0,01–0,1 M koncentracijos hidrazinas N_2H_4 , kaip reduktorius, koncentruota acto rūgštis CH_3COOH , kaip pH reguliatorius iki mišinio pH 10.

Minėtas tirpalas yra iš 0,015 M $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, 0,03 M Dipa, 0,056 M N_2H_4 ir CH_3COOH iki pH 10.

Platinos tolydžios dangos formavimo būdas, apimantis dengimo paviršiaus sensibilizavimą SnCl_2 tirpale, aktyvavimą PdCl_2 tirpale bei panardinimą į vonią su cheminio nusodinimo tirpalu pagal bet kurį iš 1–2 išradimo apibrėžties punktų.

Sensibilizavimui naudojamo SnCl_2 tirpalo koncentracija yra ribose 0,1–1,0 g/l, o aktyvavimui naudojamo PdCl_2 tirpalo koncentracija yra ribose 0,05–1,0 g/l. Platinos cheminio nusodinimo metu minėto tirpalo temperatūra neviršija 20 °C.

Platinos cheminio nusodinimo procesas vyksta, leidžiant per tirpalą azotą, kuris atlieka maišymo funkciją bei stabilizuoja tirpalą.

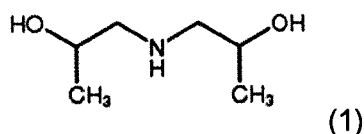
Išradimo naudingumas

Pagal pasiūlytą išradimą platinos cheminio nusodinimo tirpalas yra netoksiškas, kadangi naudojamas ekologiškas ir nekancerogeninis Pt(IV) ligandas, taip pat tirpalas neturi papildomų priedų, galinčių sorbuotis į nusodinamas platinos dangas.

Pagal pasiūlytą išradimą platinos dangos formavimo būdas leidžia nusodinti

tolydžias ir kompaktiškas platinos dangas kambario temperatūroje ir be reduktoriaus papildymo proceso metu, t. y., vykdant platinos cheminį nusodinimą iš pradinio tirpalo be reaguojančių tirpalo komponentų papildymo.

Reduktoriumi naudojant hidraziną, kurio anodinės oksidacijos reakcijos metu susidaro tik dujiniai produktai ir neužteršia gautos suredukuotos metalinės platinos dangos, Pt(IV) ligandu buvo panaudotas ekologiškai nekenksmingas ir nekancerogeniškas ligandas diizopropanolaminas (Dipa):



Formulė (1). Diizopropanolamino (Dipa) struktūrinė formulė

Pagal išradimą optimizuotos sudėties platinos cheminio nusodinimo tirpalo, kuriame reduktoriumi naudojamas hidrazinas, o ligandu – diizopropanolaminas, panaudojimas kambario temperatūroje, užtikrinančioje didesnį tirpalo tūrinį stabilumą bei padedančioje išvengti aukštesnėse temperatūrose vykstančio hidrazino skilimo, o tuo pačiu ir papildomo hidrazino pridėjimo į platinos cheminio nusodinimo tirpalą.

Išradimas detaliau paaiškinamas brėžiniais, kurie neapriboja išradimo apimtį ir kuriuose pavaizduota:

Fig.1 Ant šiurkštinto stiklo chemiškai nusodintos platinos dangos SEM (skenuojančio elektronų mikroskopo) nuotrauka. Dangos nusodinimo sąlygos: 0,015 M $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, 0,03 M Dipa, 0,056 M N_2H_4 , CH_3COOH iki pH 10; 20 °C, dengiama 90 min.

Fig.2 Platinos cheminio nusodinimo kinetika.

Išradimo realizavimo pavyzdys

Paruošiamas platinos cheminio nusodinimo tirpalas, kurio sudėtyje yra 0,015 M $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, 0,03 M Dipa, 0,056 M N_2H_4 , CH_3COOH iki pH 10; 20 °C. Po to, kaip nurodyta, paruošiama šiurkštinto stiklo plokštelė: plokštelė 1 min. įmerkama į 0,5 g/l SnCl_2 sensibilizavimo tirpalą, praplaunama dejonizuotu vandeniu, po to 1 min. pamerkama į 0,5 g/l PdCl_2 aktyvavimo tirpalą, praplaunama dejonizuotu vandeniu ir įmerkama į platinos cheminio nusodinimo tirpalą, kur dangos nusodinimas vyksta 90 min., leidžiant per tirpalą (barbotuojant) azotą, kuris atlieka maišymo funkciją, kartu

stabilizuodamas tirpalą, kuriame nėra papildomų tam skirtų priedų. Po 90 min. dengiama plokštelė išimama iš tirpalo, praplaunama dejonizuotu vandeniu ir išdžiovinama. Gaunama tolydi platinos danga (1 pav.), o nusėdusios platinos kiekis yra apie 0,25 mg/cm² (2 pav.).

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Platinos cheminio nusodinimo tirpalas, apimantis platinos (IV) jonų šaltinį, ligandą, reduktorių ir pH reguliatorių, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėtas cheminio nusodinimo tirpalas apima:

- 0,003–0,03 M koncentracijos $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, kaip platinos(IV) jonų šaltinį;
- 0,015–0,25 M koncentracijos diizopropanolaminą Dipa, kaip ligandą;
- 0,01–0,1 M koncentracijos hidraziną N_2H_4 , kaip reduktorių;
- koncentruotą acto rūgštį CH_3COOH , kaip pH reguliatorių iki mišinio pH 10.

2. Tirpalas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėtas tirpalas yra iš 0,015 M $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, 0,03 M Dipa, 0,056 M N_2H_4 ir CH_3COOH iki pH 10.

3. Platinos tolydžios dangos formavimo būdas, apimantis dengimo paviršiaus sensibilizavimą SnCl_2 tirpale, aktyvavimą PdCl_2 tirpale bei panardinimą į vonią su cheminio nusodinimo tirpalu, b e s i s k i r i a n t i s tuo, minėtas cheminio nusodinimo tirpalas yra pagal bet kurį iš 1–2 punktų.

4. Būdas pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad sensibilizavimui naudojamo SnCl_2 tirpalo koncentracija yra ribose 0,1–1,0 g/l, o aktyvavimui naudojamo PdCl_2 tirpalo koncentracija yra ribose 0,05–1,0 g/l.

5. Būdas pagal bet kurį iš 3–4 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad platinos cheminio nusodinimo metu minėto tirpalo temperatūra neviršija 20 °C.

6. Būdas pagal bet kurį iš 3–5 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad platinos cheminio nusodinimo procesas vyksta leidžiant per tirpalą azotą, kuris atlieka maišymo funkciją bei stabilizuoja tirpalą.

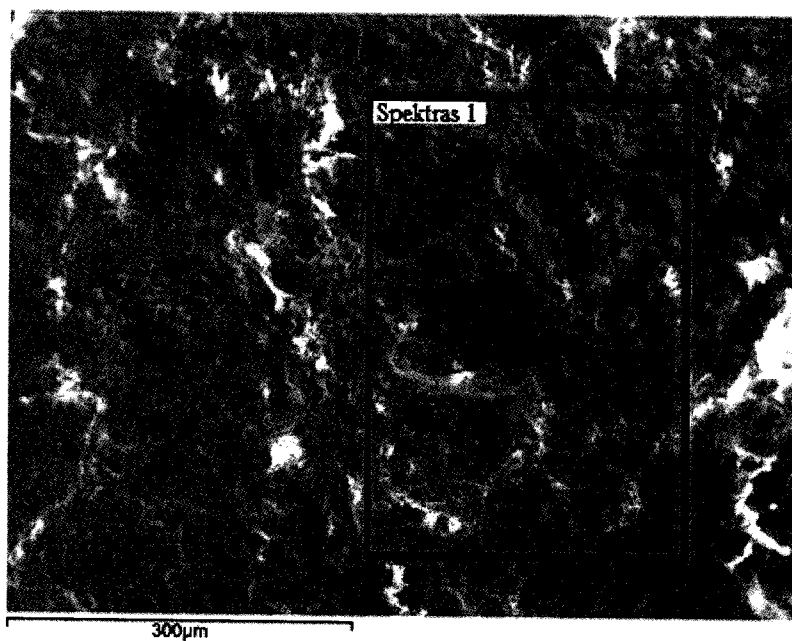


Fig 1

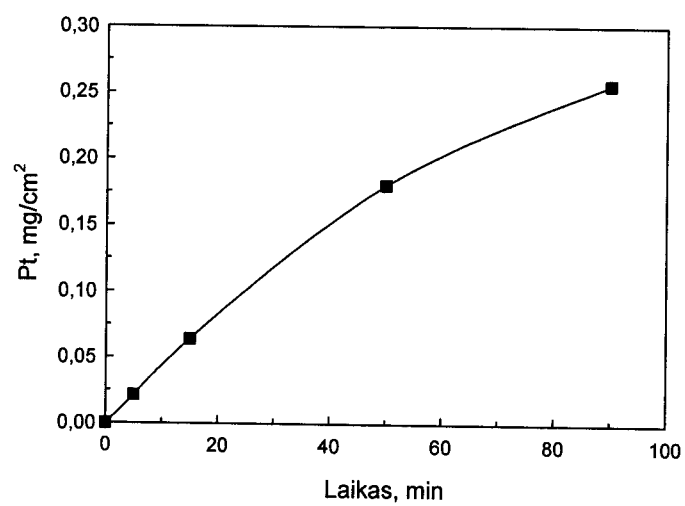


Fig. 2