

(11) Patent numeris: **6548** (51) Int. Cl. (2018.01): **C23C 18/00**

(21) Paraiškos numeris: **2016 536**

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

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

(45) Patent 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:

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

(73) Patent 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-rodžio lydinio cheminio nusodinimo tirpalas ir platinos-rodžio lydinio
tolydžios dangos formavimo būdas**

(57) Referatas:

Išradimas priskiriamas metalų cheminio (autokatalizinio) metalų lydinio nusodinimo tirpalams ir procesams, būtent platinos-rodžio lydinio cheminiam nusodinimui. Išradimas gali būti panaudotas nusodinant platinos-rodžio dangas ant dielektrikų, puslaidininkų arba sudėtingos konfigūracijos laidininkų. Išradimu siekiama sumažinti platinos-rodžio lydinio cheminio nusodinimo tirpalo toksiškumą, padidinti dangos formavimosi greitį bei supaprastinti ir atpiginti tolydžios platinos-rodžio dangos formavimo būdą. Pagal išradimą platinos-rodžio lydinio cheminio nusodinimo būdas apima dengiamo paviršiaus sensibilizavimą SnCl_2 tirpale, aktyvavimą PdCl_2 tirpale bei panardinimą į vonią su cheminio nusodinimo tirpalu, kuris susideda iš platinos(IV) jonų šaltinio K_2PtCl_4 ribose 0,003-0,03 M, rodžio(III) jonų šaltinio RhCl_3 ribose 0,001 - 0,005 M, diizopropanolamino (Dipa) ribose 0,015 - 0,25 M, hidrazino N_2H_4 ribose 0,01 - 0,1 M ir pH reguliatoriaus - koncentruotos acto rūgšties CH_3COOH iki mišinio pH 11,5.

Technikos sritis

Išradimas siejamas su platinos-rodžio lydinio dangos formavimo procesu 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, o Rh^{3+} - iki metalinio Rh, bei platinos-rodžio lydinio cheminio nusodinimo tirpalu, skirtu šiam metodui. Išradimas gali būti panaudotas nusodinant platinos-rodžio lydinio dangas ant dielektrikų, puslaidininkų arba sudėtingos konfigūracijos laidininkų, pvz., gaminant elektronikos prietaisus ir jų komponentus, mikroelektronikoje chemiškai padengiant platinos-rodžio lydinį ant natūralaus arba jau padengto kitų medžiagų sluoksniais silicio kaip barjerinis sluoksnis, panaudojant platinos-rodžio lydinio dangas efektyviai apsaugai nuo korozijos, o taip pat nusodinant platinos-rodžio lydinio sluoksnį, kaip raketinio kuro degimo katalizatorių, ant sudėtingos konfigūracijos ir prigimties nešėjų aerokosminių variklių gamyboje.

Technikos lygis

Šiuo metu yra žinomi trys platinos-rodžio lydinių cheminio nusodinimo tirpalai. Visi jie yra šarminiai, o Pt^{4+} ir Rh^{3+} reduktoriumi naudojamas hidrazinas arba natrio tetrahydroboratas.

US 3486928 (1969 12 30) aprašoma šarminė cheminio platinos-rodžio lydinio nusodinimo vonia, kurioje $Pt(IV)$ jonų šaltiniu naudojamas heksahidroksi platinos(IV) kompleksas, o rodžio(III) jonų šaltiniu panaudotas $(NH)_3RhCl_6$ kompleksas bei hidrazinas kaip reduktorius. Šio tirpalo trūkumai: tirpalai nestabilūs aukštesnėje nei 35 °C temperatūroje, tirpalo stabilizavimo priedu naudojamas kancerogeniškas etilendiaminas, hidrazino kiekis tirpale turi būti pastoviai papildomas, nes, esant didesnėms hidrazino koncentracijoms, vyksta $Pt(IV)$ ir $Rh(III)$ redukcija visame tirpalo tūryje. Verta paminėti, kad autoriams nepavyko gauti lydinių, kuriuose rodžio būtų daugiau nei 20 masės procentų.

Cheminio platinos-rodžio lydinio nusodinimo tirpalas trumpai aprašytas JPS5939504 (1984 09 25). Skirtingai nuo aukščiau paminėto patento, čia reduktoriumi naudojamas natrio tetrahydroboratas, $Pt(IV)$ ir $Rh(III)$ jonų šaltiniais buvo chloridiniai kompleksai, o stabilizatoriumi naudotas hidroksilaminas arba etilendiaminas. Lydinio nusodinimas buvo atliekamas ne aukštesnėje nei 40 °C

temperatūroje. Šio tirpalo trūkumai: tirpalo stabilizavimo priedu naudojami kancerogeniški etilendiaminas ar hidroksilaminas, tirpalai nestabilūs aukštesnėje nei 40 °C temperatūroje. Kitas trūkumas yra tame, kad gautose dangose šalia redukuotos platinos-rodžio, būtinai susidaro elementinis boras ar į jas sorbuojami boro junginiai, o tai įtakoja platinos-rodžio dangos grynumą.

Dar viena platinos-rodžio lydinio cheminio nusodinimo vonia yra žinoma iš US 6706420 (2004 03 16) patento aprašymo, kur Pt(IV) ir Rh(III) jonų šaltiniais buvo amoniakiniai-nitritiniai minėtų metalų kompleksai, tirpalo pH 8–13. Gautuose platinos-rodžio lydinuose rodžio kiekis svyravo nuo 1 iki 13 masės %. Šios platinos-rodžio cheminio nusodinimo vonios trūkumai: pH palaikymui naudojamas stipriai garuojantis koncentruotas amoniakas, kurio koncentracija tirpale nurodyta nuo 150 iki 200 ml/l.

Sprendžiama techninė problema

Išradimu siekiama sumažinti platinos-rodžio lydinio cheminio nusodinimo tirpalo toksiškumą, padidinti dangos formavimosi greitį bei supaprastinti ir atpiginti tolydžios platinos-rodžio dangos formavimo būdą, leidžiantį nusodinti tolydžias ir kompaktiškas platinos-rodžio lydinio dangas aukštesnėje temperatūroje ir be reduktoriaus papildymo proceso metu bei santykinai brangių priedų naudojimo, ir kuriose rodžio būtų daugiau nei 20 masės %.

Išradimo esmės atskleidimas

Pagal pasiūlytą išradimą platinos-rodžio lydinio cheminio nusodinimo tirpalas apima 0,003–0,03 M koncentracijos K_2PtCl_6 , kaip platinos(IV) jonų šaltinį, 0,001–0,005 M koncentracijos $RhCl_3$, kaip rodžio(III) jonų šaltinį, 0,015–0,25 M koncentracijos diizopropanolaminą (Dipa), kaip ligandą, 0,01–0,1 M koncentracijos hidraziną N_2H_4 , kaip reduktorių, ir koncentruotą acto rūgštį CH_3COOH , kaip pH reguliatorių iki pH 11,5.

Platinos cheminio nusodinimo tirpalas yra sudarytas iš 0,0014 M K_2PtCl_6 , 0,0014 M $RhCl_3$, 0,03 M Dipa, 0,056 M N_2H_4 , CH_3COOH iki pH 11,5.

Platinos-rodžio lydinio tolydžios dangos formavimo būde, apimančiame dengiamo paviršiaus sensibilizavimą $SnCl_2$ tirpale ir aktyvavimą $PdCl_2$ tirpale bei panardinimą į vonią su cheminio nusodinimo tirpalu, kur cheminio nusodinimo tirpalas yra pagal bet kurį išradimo apibrėžties 1–2 punktą.

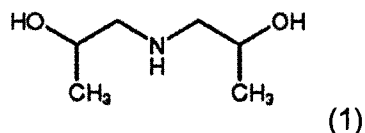
Sensibilizavimui naudojamo SnCl_2 tirpalo koncentracija yra ribose 0,1–1,0 g/l, o aktyvavimui naudojamo PdCl_2 tirpalo koncentracija yra ribose 0,05–1,0 g/l. Platinos cheminio nusodinimo metu minėto tirpalo temperatūra yra apie 60 °C. Platinos-rodžio cheminio nusodinimo procesas vyksta leidžiant per tirpalą azotą, kuris atlieka maišymo funkciją bei stabilizuoja tirpalą.

Išradimo naudingumas

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

Pagal pasiūlytą išradimą platinos-rodžio dangos formavimo būdas leidžia nusodinti tolydžias ir kompaktiškas platinos-rodžio lydinio dangas be reduktoriaus papildymo proceso metu, t. y., vykdant platinos-rodžio 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-rodžio lydinio dangos, Pt(IV) ir Rh(III) ligandu buvo panaudotas ekologiškai nekenksmingas ir nekancerogeniškas ligandas diizopropanolaminas (Dipa):



Formulė (1). Diizopropanolamino (Dipa) struktūrinė formulė

Pagal išradimą optimizuotos sudėties platinos-rodžio cheminio nusodinimo tirpalo, kuriame reduktoriumi naudojamas hidrazinas, o ligandu – diizopropanolaminas, panaudojimas 60 °C temperatūroje, užtikrinančioje didesnę dangos formavimosi greitį, bei leidžiant per tirpalą azotą, kuris atlieka maišymo funkciją bei stabilizuoja tirpalą, padeda išvengti intensyviau 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-rodžio dangos SEM (skenuojančio elektronų mikroskopo) nuotrauka. Dangos nusodinimo sąlygos: 0,0014 M H_2PtCl_6 , 0,0014 M RhCl_3 , 0,03 M Dipa, 0,056 M N_2H_4 , CH_3COOH iki pH 11,5; 60 °C; 60 min.

Fig.2 Nusodintos Pt-Rh dangos cheminė sudėtis pagal SEM duomenis. Dangos nusodinimo sąlygos, kaip ir 1 pav.

Fig.3 Ant šiurkštinto stiklo chemiškai nusodintos platinos-rodžio dangos SEM (skenuojančio elektronų mikroskopo) nuotrauka. Dangos nusodinimo sąlygos: 0,0014 M H_2PtCl_6 , 0,0014 M RhCl_3 , 0,03 M etilendiamino, 0,056 M N_2H_4 , CH_3COOH iki pH 11,5; 60 °C; 60 min.

Fig.4 Ant šiurkštinto stiklo chemiškai nusodintos platinos-rodžio dangos SEM (skenuojančio elektronų mikroskopo) nuotrauka. Dangos nusodinimo sąlygos: 0,0014 M H_2PtCl_6 , 0,0014 M RhCl_3 , 0,03 M Dipa, 0,056 M N_2H_4 , CH_3COOH iki pH 11,5; 60 °C; 60 min.

Išradimo realizavimo pavyzdys

Paruošiamas platinos cheminio nusodinimo tirpalas, kurio sudėtyje yra 0,015 M H_2PtCl_6 , 0,0014 M RhCl_3 , 0,03 M Dipa, 0,056 M N_2H_4 , CH_3COOH iki pH 11,5; 60 °C. Po to paruošiama šiurkštinto stiklo plokštelė: plokštelė 1 min. įmerkiama į 0,5 g/l SnCl_2 sensibilizavimo tirpalą, praplaunama dejonizuotu vandeniu, po to 1 min. pamerkiama į 0,5 g/l PdCl_2 aktyvavimo tirpalą, praplaunama dejonizuotu vandeniu ir įmerkiama į platinos-rodžio lydinio cheminio nusodinimo tirpalą, kur dangos nusodinimas vyksta 60 min. 60 °C temperatūroje, leidžiant per tirpalą (barbotuojant) azotą, kuris atlieka maišymo funkciją, kartu stabilizuodamas tirpalą, kuriame nėra papildomų tam skirtų priedų. Po 60 min. dengiama plokštelė išimama iš tirpalo, praplaunama dejonizuotu vandeniu ir išdžiovinama. Gaunama tolydi platinos-rodžio lydinio danga (Fig.1), kurios storis yra apie 0,2 μm . Pt-Rh lydinio sudėtyje yra 28,95 masės % (arba 43,58 atominiai %) rodžio (Fig.2).

Palyginimui buvo nusodinta Pt-Rh lydinio danga, vietoje Dipa ligandu naudojant įprastinį ligandą – etilendiaminą (Fig.3). Gautieji rezultatai rodo, kad Dipa atveju (Fig.4) formuojasi tolydžiai dengiamą paviršių padengiantis Pt-Rh sluoksnis, kai, tuo tarpu etilendiamino atveju dengiamasis paviršius yra nepilnai padengiamas danga (Fig.3).

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Platinos-rodžio lydinio cheminio nusodinimo tirpalas, apimantis platinos(IV) jonų šaltinį, rodžio(III) 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 K_2PtCl_6 , kaip platinos(IV) jonų šaltinį;

0,001–0,005 M koncentracijos $RhCl_3$, kaip rodžio(III) jonų šaltinį;

0,015–0,25 M koncentracijos diizopropanolaminą (Dipa), kaip ligandą;

0,01–0,1 M koncentracijos hidrazino N_2H_4 , kaip reduktorių;

koncentruotą acto rūgštį CH_3COOH , kaip pH reguliatorių iki pH 11,5.

2. Platinos cheminio nusodinimo tirpalas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėtas mišinio tirpalas yra sudarytas iš 0,0014 M K_2PtCl_6 , 0,0014 M $RhCl_3$, 0,03 M Dipa, 0,056 M N_2H_4 , CH_3COOH iki pH 11,5.

3. Tolydžios platinos-rodžio lydinio dangos formavimo būdas, apimantis dengimo paviršiaus sensibilizavimą $SnCl_2$ tirpale ir 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, kad 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 yra palaikoma apie 60 °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-rodžio cheminio nusodinimo procesas vyksta leidžiant per tirpalą azotą, kuris atlieka maišymo funkciją bei stabilizuoja tirpalą.

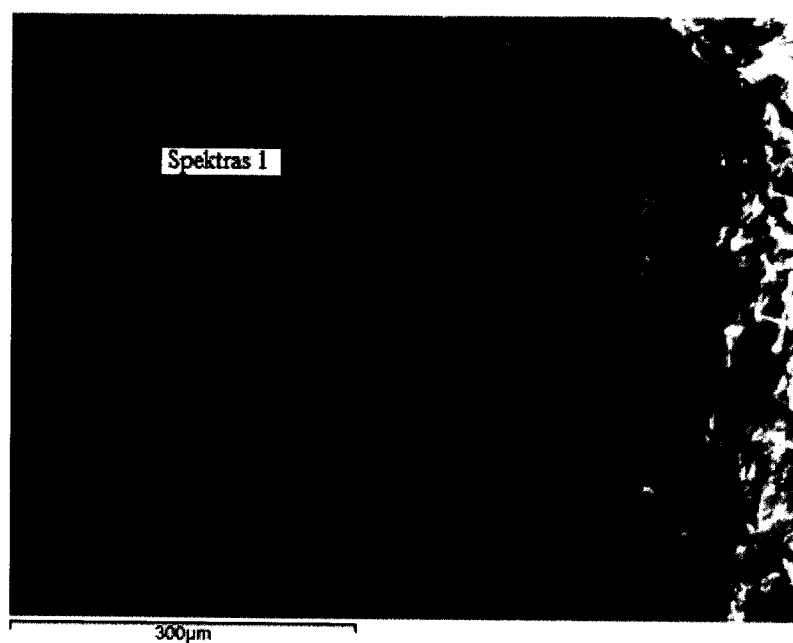
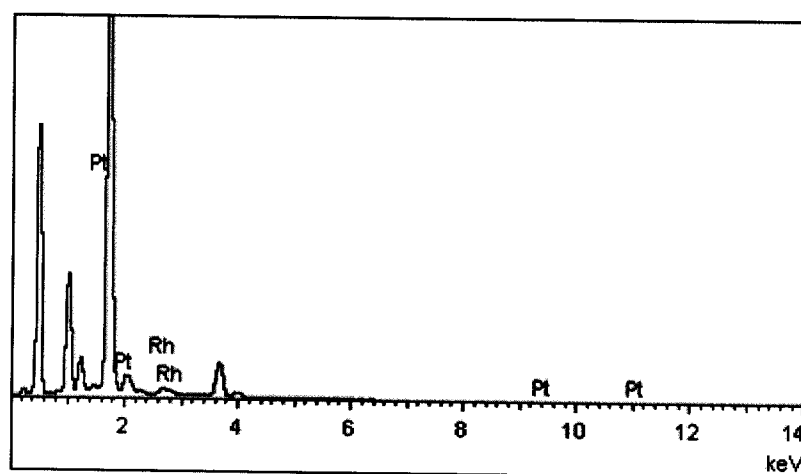


Fig.1



Elementas	Masės %	Atominiai %
Rh	28,95	43,58
Pt	71,05	56,42
Iš viso:	100,00	

Fig.2

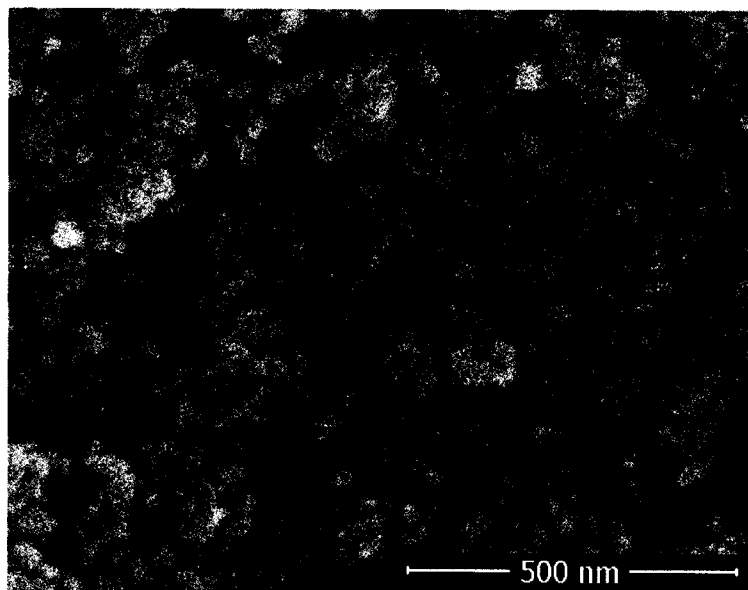


Fig.3

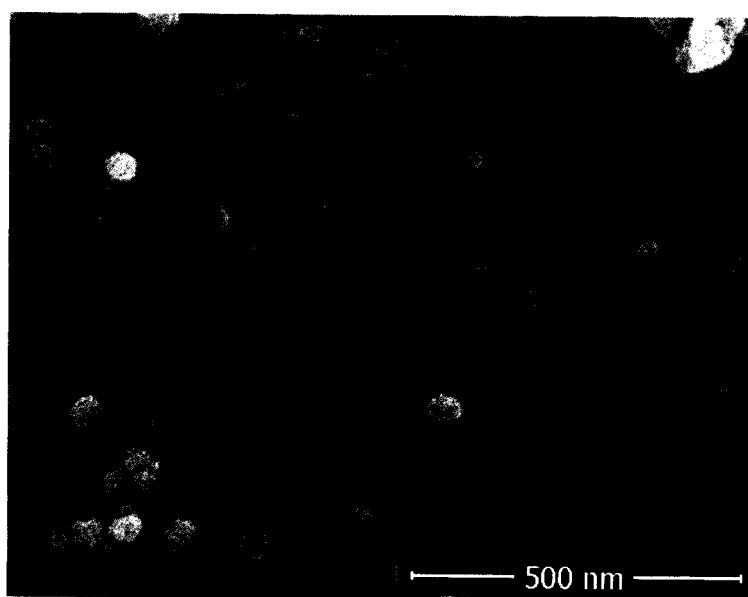


Fig.4