

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2630162

**Способ получения аморфных пленок Co-P на
диэлектрической подложке**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
научное учреждение "Федеральный исследовательский центр
"Красноярский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук" (RU)*

Авторы: *Подорожняк Сергей Александрович (RU), Чжан
Анатолий Владимирович (RU), Патрин Геннадий Семенович
(RU)*

Заявка № 2016141178

Приоритет изобретения 19 октября 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 05 сентября 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 19 октября 2036 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Налиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 18.09.2017)
Пошлина: учтена за 3 год с 20.10.2018 по 19.10.2019

(19) RU (11) [2 630 162](#) (13) C1

(51) МПК

[C23C 18/18 \(2006.01\)](#)

[C23C 18/32 \(2006.01\)](#)

[C23C 18/36 \(2006.01\)](#)

(21)(22) Заявка: [2016141178](#), 19.10.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.10.2016

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.10.2016

(45) Опубликовано: [05.09.2017](#) Бюл. № [25](#)

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2501888 C1, 20.12.2013. RU
2306367 C1, 20.09.2007. RU 2544334 C1,
20.03.2015. SU 1663047 A1, 15.07.1991. US
8846529 B2, 30.09.2014.

Адрес для переписки:

660036, г. Красноярск, Академгородок, 50,
стр. 38, ИФ СО РАН, патентный отдел

(72) Автор(ы):

Подорожник Сергей Александрович (RU),
Чжан Анатолий Владимирович (RU),
Патрин Геннадий Семенович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
научное учреждение "Федеральный
исследовательский центр "Красноярский
научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук" (RU)

(54) Способ получения аморфных пленок Co-P на диэлектрической подложке

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химического осаждения магнитомягких и магнито жестких пленок состава кобальт-фосфор, применяющихся в качестве сред для магнитной и термомагнитной записи, для создания микроэлектромагнитных механических устройств (MEMS), а также в датчиках слабых магнитных полей, в устройствах СВЧ: фильтрах, ограничителях мощности, амплитудных модуляторах, фазовых манипуляторах. Способ включает очистку диэлектрической подложки, двойную сенсбилизацию в растворе хлористого олова, активацию в растворе хлористого палладия и осаждение магнитной пленки Co-P. При этом между этапами сенсбилизации проводят термообработку при температуре 300-450°C, а осаждение магнитной пленки Co-P осуществляют на высушенную подложку из раствора, содержащего, г/л: кобальт сернокислый $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 10, гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 7,5, натрий лимоннокислый $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ - 25, при 95-100°C и pH раствора от 7,1 до 9,6, который задают путем добавления в раствор щелочи. Техническим результатом изобретения является получение как высококоэрцитивных, так и низкокоэрцитивных пленок Co-P и упрощение технологии за счет сокращения количества технологических операций. 1 ил., 1 табл.

Изобретение относится к области химического осаждения магнитомягких и магнито жестких пленок состава кобальт-фосфор, применяющихся в качестве сред для магнитной и термомагнитной записи, для создания микроэлектромагнитных механических устройств (MEMS), а также в датчиках слабых магнитных полей, в устройствах СВЧ: фильтрах, ограничителях мощности, амплитудных модуляторах, фазовых манипуляторах.

Существующие способы получения магнитных пленок Co-P химическим осаждением на стеклянные подложки включают стадии химической очистки, сенсibilизации, активации и осаждения из растворов с использованием в качестве восстановителя гипофосфита натрия. Для повышения качества пленок (адгезии, магнитных и других свойств) используются различные виды и режимы предварительной химической и термической обработки стекла, различные составы растворов с добавками солей в основном органических кислот и др. [Вансовская К.М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом / Под ред. П.М. Вячеславова. - Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение, 1985. - 103 с., ил. (Б-чка гальванотехника; Вып. 7)].

Наиболее близким к заявляемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения магнитных пленок Co-P с заданными значениями коэрцитивной силы H_C [патент 2501888, МПК C23C 18/18, опубл. 20.12.2013 г. (прототип)], включающий очистку подложки, двойную сенсibilизацию в растворе хлористого олова с промежуточной обработкой в растворе перекиси водорода, активацию в растворе хлористого палладия, термообработку при температуре 150-450°C в течение 30-40 мин, осаждение магнитной пленки Co-P на немагнитный аморфный слой Ni-P толщиной 20-30 нм при наложении в плоскости пленки однородного магнитного поля, при этом на магнитную пленку Co-P дополнительно осаждают немагнитный аморфный слой Ni-P толщиной от 2,0 до 6,0 нм с последующим осаждением идентичной Co-P пленки.

Однако способ-прототип сложен в реализации и не обеспечивает получения высококоэрцитивных пленок.

Техническим результатом изобретения является получение как высококоэрцитивных, так и низкокоэрцитивных пленок Co-P и упрощение технологии за счет сокращения количества технологических операций.

Технический результат достигается тем, что в способе получения аморфных пленок Co-P на диэлектрической подложке, включающем очистку подложки, двойную сенсibilизацию в растворе хлористого олова, активацию в растворе хлористого палладия и осаждение магнитной пленки Co-P, новым является то, что между этапами сенсibilизации проводят термообработку при температуре 300-450°C, а осаждение магнитной пленки Co-P осуществляют на высушенную подложку из раствора, содержащего, г/л: кобальт сернокислый $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ - 10, гипофосфит натрия $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ - 7,5, натрий лимоннокислый $Na_3C_6H_5O_7$ - 25, при 95-100°C и pH раствора от 7,1 до 9,6, который задают путем добавления в раствор щелочи.

На фиг. 1 представлена зависимость коэрцитивной силы от концентрации NaOH.

Ниже описывается пример конкретной реализации предлагаемого способа в сопровождении 1 табл. и фиг. 1.

Подготовка подложек перед нанесением Co-P производится следующим образом:

1) очистка от жировых загрязнений моющим средством для посуды и принадлежностей с последующей промывкой в потоке дистиллированной воды скоростью 5-10 мл/с, $T=20-30^\circ C$, $t=30$ с;

2) выдержка в ОСЧ азотной кислоте HNO_3 , насыщенной дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в течение 20 часов при $T=20-30^\circ\text{C}$ с последующей промывкой в потоке дистиллированной воды скоростью 5-10 мл/с, $T=20-30^\circ\text{C}$, $t=30$ с;

3) выдержка в растворе SnCl_2 в течение 120 с, с последующей промывкой в дистиллированной воде в течение 120 с при $T=95-100^\circ\text{C}$ с последующей промывкой в потоке дистиллированной воды скоростью 5-10 мл/с, $T=20-30^\circ\text{C}$, $t=30$ с. Раствор SnCl_2 готовится следующим образом: 100 мг SnCl_2 растворяется в 300 мл дистиллированной воды, нагревается до $95-100^\circ\text{C}$ и выдерживается в течение 15 минут. После остывания до $T \leq 50^\circ\text{C}$ раствор фильтруется через двойной фильтр класса «синяя лента»;

4) нагрев подложки до $T=300-400^\circ\text{C}$ в воздушной среде с выдержкой в течение 120 с, с последующей промывкой в потоке дистиллированной воды скоростью 5-10 мл/с, $T=20-30^\circ\text{C}$, $t=30$ с;

5) выдержка в растворе SnCl_2 аналогично п. 3;

6) выдержка в растворе PdCl_2 в течение 120 с, с последующей промывкой в потоке дистиллированной воды скоростью 5-10 мл/с, $T=20-30^\circ\text{C}$, $t=30$ с. Раствор PdCl_2 готовится следующим образом: 0,5-1 г PdCl_2 и 12-18 г HCl растворяются в 1 л дистиллированной воды;

7) сушка подложки при $T=60-80^\circ\text{C}$ до полного высыхания.

На подготовленную данным способом стеклянную подложку размером 16×16 мм и толщиной 0,17-0,19 мм (покровное стекло) осаждают Co-P толщиной 100 нм. Осаждение производится из раствора, в г/л: кобальт сернокислый $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 10, натрия гипофосфит $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 7,5, натрий лимоннокислый $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ - 25, при $T=95-100^\circ\text{C}$.

Требуемое для получения необходимой коэрцитивной силы пленок значение pH устанавливается в соответствии с табл. 1 добавкой щелочи (NaOH или KOH).

Таблица 1 – зависимость коэрцитивной силы от pH раствора восстановления

| pH раствора восстановления | Коэрцитивная сила плёнок, Э |
|----------------------------|-----------------------------|
| 7,4 | 600 |
| 7,6 | 650 |
| 7,8 | 825 |
| 8,0 | 950 |
| 8,3 | 1000 |
| 8,45 | 800 |
| 8,85 | 200 |
| 9,0 | 80 |
| 9,2 | 25 |
| 9,7 | 5 |
| 10,2 | 1 |

Из табл. 1 видно, что коэрцитивная сила пленок находится в непосредственной зависимости от концентрации pH раствора восстановления, что позволяет получать как высоко-, так и низкокоэрцитивные пленки с заданными значениями коэрцитивной силы в широком диапазоне.

Этот способ может быть успешно использован для получения как кристаллических высококоэрцитивных ($H_C > 100$ Э) так и нанокристаллических низкокоэрцитивных ($H_C < 100$ Э), пленок не только на полированное стекло, но и на другие диэлектрические материалы, например поликор, ситалл, кварц.

Важным достоинством с точки зрения упрощения организации технологического процесса является:

- 1) применение растворов с минимальным количеством компонентов;
- 2) отсутствие в растворе таких летучих компонентов, как аммиак, что способствует сохранению свойств раствора во времени;
- 3) получение однослойных пленок с заданными в широких пределах значениями коэрцитивной силы из растворов, отличающихся лишь значением pH.

Формула изобретения

Способ получения аморфных пленок Co-P на диэлектрической подложке, включающий очистку подложки, двойную сенсбилизацию в растворе хлористого олова, активацию в растворе хлористого палладия и осаждение магнитной пленки Co-P, отличающийся тем, что между этапами сенсбилизации проводят термообработку при температуре 300-450°C, а осаждение магнитной пленки Co-P осуществляют на высушенную подложку из раствора, содержащего, г/л: кобальт сернокислый $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ - 10, гипофосфит натрия $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ - 7,5, натрий лимоннокислый $Na_3C_6H_5O_7$ - 25, при 95-100°C и pH раствора от 7,1 до 9,6, который задают путем добавления в раствор щелочи.



ФИГ. 1