



19 ES	11 21	NUMERO 18.5.76	10 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION 18.5.76	

P.- 62.992
PC-5773/SPN/O

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO 21497/75	32 FECHA 20.5.75	33 PAIS G. Bretaña
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C23C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO DE DEPOSICION DE RUTENIO METALICO SOBRE UN <u>SUS</u> TRATO CALIENTE"		
71 SOLICITANTE (S) INTERNATIONAL NICKEL LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Thames House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra		
72 INVENTOR (ES) Jeffrey Norman Crosby y Robert Sydney Hanley		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

P.-62.992

1 El presente invento se refiere a la deposición de rutenio, en particular por el llamado método de deposición de vapor.

5 En un método de deposición química de vapor, el rutenio puede depositarse sobre una superficie de un sustrato calentando la superficie y descomponiendo el vapor de un compuesto de rutenio sobre la superficie caliente. Diversos compuestos de rutenio, tales como cloruro de rutenio-carbonilo, rutenio-penta(trifluorofosfina) $[\text{Ru}(\text{PF}_3)_5]$, rutenoceno y yoduro de rutenio-ciclopentadienildicarbonilo ($\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2$) I) han sido propuestos como fuentes del vapor. Sin embargo, estos compuestos son inadecuados para empleo general bien debido a que las velocidades de deposición del rutenio que pueden obtenerse son muy bajas, es decir del orden de 0,2 μm (micrometros) de espesor medio por hora ($\mu\text{m}/\text{h}$) o debido a que solamente pueden dar velocidades altas de revestimiento cuando producen revestimientos delgados y así realmente solo pueden emplearse para depositar revestimientos delgados. Verdaderamente, a menudo es difícil producir a partir de estos compuestos incluso depósitos delgados que se adhieran al sustrato. Además, frecuentemente los compuestos son difíciles o caros de preparar y algunos de ellos corroen al sustrato. Por ejemplo, el rutenoceno, el yoduro de rutenio-ciclopentadienildicarbonilo y el rutenio-penta(trifluorofosfina) son difíciles, y por tanto caros de preparar. El cloruro de rutenio-carbonilo corroe algunos sustratos y es también difícil de preparar como producto consistente, por ejemplo puede obtenerse una forma sustancialmente no volátil que se descompone antes de que pueda volatilizarse.

30 Debido a las dificultades anteriores para deposi-

1 tar el rutenio por deposición química de vapor, se han reali-
zado ensayos para depositarlo por otros caminos, por ejemplo
por electrodeposición. Se ha propuesto, por ejemplo, electro-
depositar rutenio en al menos las superficies adyacentes al
5 borde cortante o a cada borde de una herramienta adecuada pa-
ra cortar metal u otro material, tal como roca, para aumen-
tar la vida de corte de la herramienta. Sin embargo, la elec-
trodeposición tiene la desventaja de que la superficie que
ha de revestirse tiene que estar completamente limpia y en
10 general atacada químicamente. Además, debido a que muchos ba-
ños de galvanoplastia de rutenio son muy ácidos, puede ser
necesario proteger la superficie que ha de revestirse dándo-
le primero un revestimiento súbito de un metal resistente a
los ácidos tal como oro o paladio. El empleo de oro o paladio
15 hace más caro el proceso pero no alarga la vida de corte de
la herramienta.

El revestimiento de rutenio en la herramienta debe
ser generalmente de al menos 2 μm de espesor medio. Los méto-
dos de deposición química de vapor citados antes no son ge-
20 neralmente adecuados para depositar dicho revestimiento, de-
bido especialmente a que las velocidades de deposición son
demasiado bajas para los espesores requeridos.

Sin embargo, se ha encontrado sorprendentemente un
procedimiento de deposición química de vapor para depositar
25 rutenio en condiciones especiales, que hace posible deposi-
tar rutenio sobre un sustrato a una velocidad que puede ser
continuamente tres o más veces más rápida que la de los an-
teriores procedimientos de deposición química de vapor y pue-
de ser más rápida que la electrodeposición, y es suficiente
30 grande para ser adecuada para fabricación comercial de reves-

1 timientos relativamente gruesos de rutenio. El procedimiento
presente permite también incluso que un revestimiento sustan-
cialmente uniforme sea producido sobre todas las caras del
sustrato.

5 De acuerdo con el presente invento se proporciona
un procedimiento en el que se deposita rutenio metálico so-
bre un sustrato caliente descomponiendo sobre él, en un va-
cío parcial sustancialmente estático, vapor de un complejo
de rutenio con un compuesto de β -dicarbonilo de fórmula
10 $R_1\text{-CO-CHR}_2\text{-CO-R}_3$, en el que cada uno de R_1 y R_3 , que pueden
ser iguales o diferentes, es un grupo alcoholo, haloalcoholo,
alcoxi, arilo (por ejemplo, fenilo) o arilo sustituido con
alcoholo, nitro o halógeno (por ejemplo fenilo) y R_2 es un
átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo o haloalcoholo.

15 La velocidad de deposición del rutenio sobre el
sustrato es preferiblemente de al menos 4 μm de espesor me-
dio por hora, especialmente al menos 5 $\mu\text{m/h}$ o incluso mayor.

El compuesto de β -dicarbonilo del cual se obtiene
el complejo debe tener al menos un átomo de hidrógeno en el
20 átomo de carbono de la posición α , como puede verse en su
fórmula. Preferiblemente los grupos R_1 y R_3 son alcoholo o
haloalcoholo, especialmente alcoholo o perfluoroalcoholo.
Preferiblemente R_2 es un átomo de hidrógeno. En un compues-
to de β -dicarbonilo especialmente preferido para formar com-
plejo con el rutenio, R_1 y R_3 son iguales y ambos son grupos
25 metilo y R_2 es un átomo de hidrógeno, siendo el compuesto
acetilacetona (pentan-2,4-diona), que es fácilmente asequi-
ble y es relativamente barato. Otros compuestos de β -dicarbo-
nilo preferidos son trifluoro(acetilacetona) ($\text{CF}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-}$
30 -CH_3) y hexafluoro(acetilacetona) ($\text{CF}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CF}_3$).

1 El complejo de rutenio con estos compuestos de
β-dicarbonilo generalmente puede considerarse que contiene
un catión de rutenio (III) con tres aniones derivados del
compuesto de β-dicarbonilo, siendo los tres aniones general-
5 mente iguales. Por ejemplo, el complejo de rutenio con tres
moléculas de acetilacetona es tris(acetilacetonato)-rutenio
(III), que se citará a continuación como Ru(acac)₃.

Estos complejos pueden prepararse generalmente de
modo fácil. Por ejemplo, el Ru(acac)₃ puede prepararse en
10 forma de un polvo cristalino rojo haciendo reaccionar acetil-
acetona con cloruro de rutenio (III), como se ha descrito
por G.A. Barbieri, en Atti. Acad. Linc., 23, (5), I, 336,
(1914). Puede ser necesario purificar el complejo, por ejem-
plo por recristalización, cuando la presencia de ciertas im-
15 purezas puede conducir a la formación de depósitos de rute-
nio no adherentes. Por ejemplo, el depósito formado al prin-
cipio puede ser negro y no adherirse al sustrato, y aunque
este depósito negro puede ser revestido con un revestimiento
metálico, el depósito como un todo no se adhiere al sustra-
20 to. Alternativamente, algunas veces es posible llevar a cabo
un ensayo en blanco hasta que ya no se forma depósito negro
y luego revestir un sustrato recién formado con un depósito,
que es metálico y se adhiere al sustrato.

En el procedimiento del presente invento existen
25 interacciones entre la naturaleza del complejo, la presión
empleada en el vacío parcial sustancialmente estático y las
temperaturas de la fuente y del sustrato. Estas interaccio-
nes se describirán con más detalle a continuación.

En una realización preferida del procedimiento del
30 presente invento, el vapor del complejo de rutenio se pro-

1 porciona sublimando un complejo sólido, que actua como fuente de rutenio. Como calentar el complejo puede descomponerlo
2 sin vaporización, el calentamiento debe llevarse a cabo preferiblemente de modo que el complejo sólido se sublime sustancialmente sin descomposición. Si el complejo puede fundir
5 debe tenerse cuidado de reducir o evitar la pérdida del complejo por flujo líquido.

El vapor del complejo debe descomponerse en un vacío parcial sustancialmente estático. Un vacío parcial puede
10 ser estático o dinámico. Un vacío parcial estático puede producirse haciendo el vacío un recipiente hasta una presión deseada y luego desconectando la bomba, por ejemplo cerrando una válvula entre el recipiente y la bomba, de modo que el vacío mantenido no sea por la bomba durante la deposición
15 del rutenio. Un vacío parcial dinámico puede producirse haciendo el vacío en un recipiente hasta una presión deseada y continuando el funcionamiento de la bomba durante la deposición del rutenio para intentar mantener la presión deseada o bajarla más. Por un "vacío parcial sustancialmente estático"
20 se entiende, bien un vacío parcial estático o un vacío parcial dinámico en el que las condiciones son en sustancia las mismas que en un vacío parcial estático; por ejemplo, el bombeo es solamente muy lento. Preferiblemente el vacío parcial es un vacío parcial estático, en el que la bomba no funciona en absoluto durante la deposición del rutenio. Un vacío parcial dinámico o no produce depósito o lo produce muy lentamente, de modo que en la práctica solamente pueden obtenerse revestimientos delgados empleando un vacío parcial dinámico. Si se emplea un vacío parcial dinámico el poder de
25 deposición del procedimiento de deposición es muy pequeño y
30

1 la mayor parte del depósito formado aparece en las caras del
sustrato más próximas a la fuente del vapor. En contraste,
si se emplea un vacío estático el poder de deposición es bue
no y se deposita un revestimiento más o menos uniforme sobre
5 todas las caras del sustrato. Se cree, pero la Sociedad Solici
citante no desea estar vinculada a esta creencia, que es impo
rtante el movimiento imprimido por el paso del vapor al
sustrato originado por el bombeo. Cuanto más pequeño es este
movimiento imprimido es mejor; en un vacío parcial sin bombeo
10 beo será sustancialmente nulo.

Las presiones citadas en esta memoria se midieron de la forma siguiente. El volumen se sometió a bombeo de vacío hasta la presión requerida y la presión se tomó tal como se midió por un manómetro McLeod justo antes de que el volume
15 men se cerrara y antes de comenzar el calentamiento. Un mano
ómetro McLeod es un manómetro de presión de vacío en el que una muestra de gas a baja presión se comprime en una relación conocida hasta que su presión puede medirse fiablemente. Para presiones bastante elevadas que sean fiablemente medibles de modo directo por un manómetro de mercurio, el manómetro McLeod puede sustituirse por un manómetro de mercurio. Pueden emplearse otros métodos de medir la presión, en cuyo caso debe
20 be tenerse en cuenta para cualquier manera que estas medidas puedan diferir de las obtenidas con un manómetro de McLeod (o manómetro de mercurio) y el gas no calentado.
25

La presión máxima que puede emplearse en el vacío parcial sustancialmente estático depende de la volatilidad del complejo y de su temperatura de descomposición. Cuanto más baja es la temperatura de descomposición, más baja es la temperatura que debe emplearse para la volatilización. A una
30

1 temperatura de volatilización dada, cuanto más baja es la
presión empleada, mayor es la volatilización del complejo.
Por lo tanto la presión debe elegirse de modo que de, a una
temperatura inferior a la temperatura de descomposición, una
5 velocidad de volatilización para el complejo suficiente pa-
ra proporcionar un depósito de rutenio en el sustrato a la
velocidad deseada. Por ejemplo con $\text{Ru}(\text{acac})_3$ se forma lenta-
mente un depósito visible a una presión de aproximadamente
100 mm (milímetros) de mercurio (100 torr) empleando una tem-
10 peratura de volatilización de 210°C y una temperatura del
sustrato (descomposición) de 580°C . A una presión de 10 torr
la velocidad es, por lo demás en las mismas condiciones,
aproximadamente $4 \mu\text{m}/\text{h}$. La presión es preferiblemente no ma-
yor de 0,5 torr y preferiblemente de 10^{-2} a 10^{-3} torr mien-
15 tras que a una presión de aproximadamente 10^{-2} torr puede
obtenerse, por lo demás en las mismas condiciones, una ve-
locidad de revestimiento de aproximadamente $15 \mu\text{m}/\text{h}$. No hay
límite inferior para la presión, pero el vacío es siempre
solo parcial, dado que siempre hay algo de vapor del comple-
20 jo de rutenio presente durante la deposición. Con un comple-
jo más volátil sería posible probablemente trabajar a una
presión incluso mayor de 100 torr. Aparte del vapor del com-
plejo, pueden estar presentes gases inertes, tales como ni-
trógeno, y también pueden estar presentes gases a presiones
25 bajas tal como aire. Por ejemplo, a presiones de aproximada-
mente 10^{-1} a 10^{-3} torr, puede estar presente aire con el va-
por.

En cuanto a la vaporización de la fuente, cuanto
más volátil es el complejo empleado como fuente, menor puede
30 ser la temperatura de la fuente. Para una fuente de rutenio

1 y una presión dadas hay generalmente un intervalo de tem-
peraturas de la fuente adecuada para proporcionar la volatili-
zación necesaria y para una temperatura de volatilización da-
da hay un límite superior para las presiones adecuadas como
5 puede verse anteriormente respecto a $\text{Ru}(\text{acac})_3$ a una tempe-
ratura de la fuente de 210°C . La temperatura máxima de la
fuente depende de cuanta descomposición puede tolerarse, así
como de la presión y del complejo empleado.

La velocidad de deposición aumenta con el aumento
10 de la volatilización. Por ejemplo, empleando una fuente de
 $\text{Ru}(\text{acac})_3$, una presión de 10^{-2} a 10^{-3} torr y una temperatu-
ra del sustrato de aproximadamente 500°C , una temperatura de
la fuente de aproximadamente 140°C produce vaporización de-
tectable, pero insuficiente para formar un depósito. Emplean-
15 do la misma presión, temperatura del sustrato y fuente, las
temperaturas de la fuente de aproximadamente 150 a 180°C dan
velocidades de deposición moderadas de 1 a $2 \mu\text{m}/\text{h}$ (micróme-
tros de espesor medio por hora). La temperatura óptima de la
fuente es de 200 a 210°C , por ejemplo 200 a 205°C , que a una
20 temperatura del sustrato de por ejemplo 500°C puede dar una
velocidad de deposición de hasta $15 \mu\text{m}/\text{h}$, por ejemplo hasta
 $6 \mu\text{m}/\text{h}$, respectivamente. Preferiblemente las condiciones de
la deposición se eligen de modo que produzcan una velocidad
de revestimiento de al menos $10 \mu\text{m}/\text{h}$. A aproximadamente 215°C
25 el $\text{Ru}(\text{acac})_3$ muestra signos de fusión y descomposición. Pue-
den emplearse temperaturas superiores pero hay un inconvenien-
te creciente originado por la descomposición de la fuente. La
temperatura óptima para el $\text{Ru}(\text{acac})_3$ es aproximadamente 210°C
a la cual la velocidad es aproximadamente $15 \mu\text{m}/\text{h}$ o superior.
30 El complejo $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{-CO-CH-CO-CF}_3)_3$ es más volátil que el

1 Ru(acac)₃ y por tanto puede emplearse una temperatura de la
fuente inferior, siendo la temperatura óptima aproximadamen
te 130 a 150°C. Las temperaturas de la fuente citadas en es
ta memoria son según se miden por un termopar colocado fuera
5 del recipiente que contiene la fuente y próximo a la fuente
dentro del espacio calentado.

El vapor producido por la fuente se difunde hasta
el sustrato con un gradiente de concentración entre la fuen
te y el sustrato. Durante la difusión el vapor puede llegar
10 a estar en contacto con una pared del recipiente que lo con
tiene, en donde puede condensarse o incluso descomponerse.
La pared se mantiene preferiblemente a una temperatura ade-
cuada de modo que el vapor ni condensa ni se descompone en
la pared.

15 El vapor del complejo debe descomponerse sobre la
superficie del sustrato si el rutenio formado ha de formar
parte de un revestimiento adherente. Para promover la adhe-
rencia del revestimiento, el sustrato debe estar limpio y li
bre de grasa. Esta limpieza puede hacerse fácilmente, por
20 ejemplo con tetracloruro de carbono.

La temperatura del sustrato debe ser bastante ele-
vada para ser capaz de descomponer el vapor del complejo y
por ello depende de la estabilidad térmica del complejo. Ge
neralmente hablando, cuanto mayor es la temperatura del sus
25 trato, más rápida es la descomposición del complejo, pero sin
embargo hay un límite superior para la temperatura del sus-
trato. Este límite superior aparece debido a que, cuando el
sustrato llega a estar demasiado caliente, puede descompo-
ner el vapor antes de que éste alcance la superficie del sus
30 trato. Muy poco, o incluso nada, del rutenio formado de este

1 modo lejos de la superficie llega a incorporarse en un re-
vestimiento adherente sobre el sustrato. Por consiguiente,
el límite superior de la temperatura del sustrato se alcan-
za cuando dicha descomposición lejos de la superficie del
5 sustrato evita que alcance la superficie vapor suficiente pa-
ra formar un depósito a la velocidad deseada. Preferiblemen-
te, la temperatura del sustrato es tal que la descomposición
lejos de la superficie se hace mínima o nula, es decir sus-
tancialmente todo el rutenio en el vapor del complejo de ru-
10 tenio descompuesto por el sustrato se deposita sobre el sus-
trato. El intervalo adecuado de las temperaturas del sustra-
to depende del complejo y del sustrato empleados. Para el
 $\text{Ru}(\text{acac})_3$, el intervalo preferido es 550 a 650°C, siendo la
temperatura óptima aproximadamente 580°C. Para el complejo
15 $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{-CO-CH-CO-CF}_3)_3$, que es térmicamente más estable que
el $\text{Ru}(\text{acac})_3$, se requiere una temperatura del sustrato más
elevada, siendo la óptima aproximadamente 700 a 750°C. La
adecuabilidad de una temperatura de sustrato dada depende
en algún grado del aparato. Cuanto más cerca de la pared del
20 aparato esté el sustrato, más frío debe estar el sustrato pa-
ra evitar calentar la pared a una temperatura bastante alta
para descomponer el complejo sobre la pared. Por esta razón,
el sustrato se pone en suspensión generalmente en el aparato
de modo que esté separado de las paredes.

25 La temperatura del sustrato debe ser generalmente
más alta que la de la pared y así de acuerdo con esto debe
calentarse el sustrato. Con paredes de vidrio u otro mate-
rial no calentado por inducción de corrientes de radiofrecuen-
cia y un sustrato de metal, por ejemplo una pieza de inser-
30 ción para herramientas de carburo sinterizado, o de otro ma-

1 terial capaz de calentarse por inducción de corrientes de ra-
diofrecuencia, un método preferido de calentar el sustrato
es por calentamiento de inducción de corrientes de radiofre-
cuencia, dado que éste no calienta sustancialmente las pare-
5 des. La temperatura del sustrato se mide convenientemente
con un termómetro infrarrojo.

El depósito de rutenio producido por la descompo-
sición del complejo es de apariencia metálica y se adhiere
al sustrato, siempre que, como se ha mencionado antes, el
10 complejo esté sustancialmente puro.

El espesor del depósito, que en general es sustan-
cialmente uniforme, se mide corrientemente como una media
por un método de pesada. El sustrato se pesa antes y después
del revestimiento, siendo la diferencia el peso de rutenio
15 depositado. Para dar el espesor medio del depósito, este pe-
so puede luego dividirse por la densidad del rutenio (12,4
kilogramos/decímetro cúbico, kg/dm^3) (da el volumen de rute-
nio) y por el área revestida. El procedimiento del presente
invento puede emplearse para producir revestimientos de has-
20 ta 10 μm de espesor medio o incluso más gruesos.

La descomposición del complejo origina productos
de descomposición derivados de la parte orgánica del comple-
jo. Estos productos de descomposición contaminan el vacío
parcial pero en general, no interfieren con la deposición
25 aunque aumentan la presión; las presiones mencionadas en es-
ta memoria en el vacío sustancialmente estático son presio-
nes iniciales, no calculadas, tomándose generalmente de los
cambios en la presión originados por la descomposición. El
vaciado del aparato en preparación para otra serie de depo-
30 sición es generalmente suficiente para evitar que los produc

1 tos de descomposición interfieran con la deposición. Si es necesario, el aparato puede purgarse, por ejemplo con nitrógeno, para eliminarlos.

5 Puede emplearse cualquier sustrato que sea sólido a la temperatura empleada en descomponer el complejo, por ejemplo vidrio o diamante. Sin embargo, el sustrato es preferiblemente metálico, especialmente una cara o caras metálicas adyacentes al borde cortante o a cada borde cortante de una herramienta de corte. Tales herramientas incluyen perforadoras, tales como perforadoras para roca, boquillas de corte, por ejemplo para cortar metales, o cualesquiera otras herramientas que tengan uno o más bordes cortantes y son citadas en lo sucesivo como "herramientas de corte" para simplificar. El borde y las partes cortantes de las caras ras-

10 cadora y de flanco de una herramienta de corte son superficies de trabajo que están sometidas durante el uso a un desgaste considerable, que limita la vida de corte de la herramienta.

15 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que dichas herramientas de corte cuando están revestidas por el procedimiento del invento muestran durante el uso, menos desgaste lateral que las herramientas revestidas con rutenio por el procedimiento de electrodeposición citado anteriormente.

20 Debido a este desgaste lateral reducido, las herramientas revestidas por el procedimiento presente se espera que muestren, en condiciones de trabajo equivalentes, mayor vida que las herramientas revestidas por el procedimiento de electrodeposición, puesto que el desgaste lateral es a menudo una causa del fallo de las herramientas revestidas por

25 electrodeposición y también, de las herramientas no revesti-

30

1 das. De modo similar, se espera que las herramientas revestidas por el procedimiento presente sean capaces de resistir, durante una vida dada, condiciones de trabajo más rigurosas que las herramientas revestidas por electrodeposición.

5 La herramienta de corte o frecuentemente, solo su parte cortante metálica, puede estar hecha de metal duro, acero de velocidad alta u otro material adecuado. El metal duro contiene un carbono o carburos que pueden ser cualquiera de los empleados comunmente en la producción de herramientas, por ejemplo las calidades de metales duros que consisten sustancialmente solo en carburo de wolframio y cobalto, y las calidades que emplean una mezcla de carburos en una matriz de cobalto, por ejemplo una mezcla de carburos de wolframio y titanio en cobalto, y una mezcla de carburos de wolframio y titanio con un carburo mixto de tántalo y niobio en cobalto.

15 Las herramientas de metal duro revestidas por el procedimiento presente pueden tratarse con calor, lo que hace que ocurra alguna difusión entre el revestimiento y el sustrato. Puede obtenerse difusión a una temperatura desde 20 1250 a 1400°C, pero se prefiere una temperatura desde 1300 a 1350°C, ya que la difusión es lenta por debajo de 1300°C y por encima de 1350°C puede existir cierta degradación del carburo. El tratamiento con calor se lleva a cabo preferiblemente en otro aparato del empleado para depositar el rutenio. 25 La vida de la herramienta revestida aumenta más por el tratamiento con calor, por ejemplo hasta tres veces.

El efecto beneficioso del revestimiento de rutenio en las herramientas electro-revestidas es más pronunciado

1 do con materiales cortantes duros que con materiales más blan
dos, en los que el efecto beneficioso es menor. Con herramien
tas revestidas por el procedimiento presente, el desgaste la
teral se reduce en un factor de hasta aproximadamente tres
5 o incluso más y así se aumenta la vida de la herramienta, pa
ra ambos tipos de material, aunque de nuevo son mayores los
beneficios para los materiales de corte más duros que para
los más blandos.

10 Preferiblemente los sustratos revestidos por el pro
cedimiento presente son sustancialmente no porosos.

Ejemplos adicionales de sustratos que pueden ser
revestidos por el procedimiento presente son aquellos que,
como las herramientas de corte, pueden estar sometidos a des
gaste y llegan a calentarse durante su uso. Ejemplos de es
15 tos otros sustratos son las matrices de estirado de alambre,
matrices de compactación o formación de polvo y algunos co
jinetes lisos.

Otro sustrato posible es titanio metálico en for
ma de un electrodo. Un electrodo de titanio revestido con
20 rutenio obtenido por el procedimiento del presente invento
puede emplearse como ánodo insoluble en un procedimiento de
extracción electrolítica de níquel. Para dicho empleo el re
vestimiento puede ser de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ de espesor y
preferiblemente se oxida de modo superficial, por ejemplo
25 mediante el procedimiento de oxidación anódica descrito en
la memoria de la patente del Reino Unido nº 1.285.417, de
la firma solicitante.

Otros empleos de los revestimientos de rutenio son
los productos para soldar revestidos de rutenio y los con
30 tactos eléctricos revestidos de rutenio, por ejemplo en los

1 interruptores de láminas. El revestimiento puede emplearse también decorativamente o para impartir resistencia a la co-
rrosión y resistencia al desgaste.

5 Una vez que se ha completado la deposición del ru-
tenio, es posible separar el sustrato, por ejemplo disolvién-
dolo químicamente. Este método puede emplearse para preparar
crisoles de rutenio.

10 El presente invento se ilustra por los Ejemplos si-
guientes.

EJEMPLO 1

Un aparato que puede emplearse, por ejemplo a esca-
la de laboratorio, se muestra en la única figura de los dibu-
jos que se acompañan.

15 Con referencia al dibujo, se colocó algo de Ru(a-
cac)₃ cristalino rojo, como fuente de rutenio 1, en el ex-
tremo cerrado 2 de un tubo de vidrio 3. Por encima de la
fuente de rutenio 1, un sustrato 4, que era una pieza de in-
serción para herramienta de carburo sinterizado, se suspen-
20 dió por medio de un alambre de cobre 14 desde una varilla
soporte de vidrio 5.

La varilla 5 se mantuvo en una caperuza 6 hermética
ca al aire situada en el extremo abierto del tubo 3. Desde
la caperuza 6, la tubería 7 conducía por medio de una llave
25 giratoria 8 a una bomba de vacío giratoria y a un manómetro
McLeod (ambos sin representar).

La región del tubo 3 que contenía la fuente de ru-
tenio 1 se rodeó por un horno 9 que contenía algo de lana de
vidrio 10 en la cual se apoyaba el tubo 3. La temperatura del
30 horno y de la fuente de rutenio 1 se midió por un termopar

1 11 que estaba conectado por medio de los cables 12 a un voltímetro digital (no representado).

5 El sustrato 4 se calentó por un serpentín de calefacción 13 de un horno de inducción de 1 kilovatio (no representado). La temperatura del sustrato 4 se midió por un termómetro infrarrojo (no representado) que se colocó sobre el sustrato desde fuera del tubo 3.

10 Al principio del experimento, el horno 9 estaba en la posición más inferior, es decir separado del tubo 3 y por debajo de la posición ilustrada en los dibujos que se acompañan.

15 Con la llave giratoria 8 abierta, se hizo el vacío en el aparato con la bomba de vacío giratoria hasta una presión inicial de 10^{-2} torr, según se midió por el manómetro McLeod, y luego se cerró la llave giratoria 8. El sustrato se calentó entonces a una temperatura de aproximadamente 500°C. El horno 9 se calentó a 200°C y luego se elevó hasta rodear la región del tubo que contenía la fuente de rutenio 1.

20 Se formó un revestimiento adherente y uniforme de rutenio metálico sobre el sustrato 4 a una velocidad de aproximadamente $6 \mu\text{m}$ de espesor medio por hora, hasta un espesor medio final de $10 \mu\text{m}$.

25 Si el $\text{Ru}(\text{acac})_3$ había sido preparado hacía algún tiempo, por ejemplo varios años, el depósito fue inicialmente negro y no se adhería al sustrato. Siempre que se completó la deposición total del depósito negro si éste sustrato revestido de negro se reemplazó por otro, el depósito obtenido después fue uniforme, adherente y metálico.

EJEMPLO 2

Este Ejemplo compara, empleando el aparato mostrado en los dibujos que se acompañan, los resultados obtenidos empleando un vacío parcial estático de acuerdo con el invento, con los obtenidos empleando un vacío dinámico parcial o la presión atmosférica.

Empleando un vacío estático parcial, es decir uno que no estaba sometido a bombeo, una presión inicial de 0,4 torr, una fuente de $\text{Ru}(\text{acac})_3$ a una temperatura de 150°C y una temperatura del sustrato de aproximadamente 500°C producida por calentamiento con inducción de corrientes de radiofrecuencia, se produjo un revestimiento uniforme, adherente y metálico sobre un sustrato de carburo sinterizado a una velocidad de aproximadamente 1 $\mu\text{m}/\text{hora}$ ($\mu\text{m}/\text{h}$) hasta un espesor medio final de 3 μm .

En comparación, como ejemplo del empleo de un vacío parcial dinámico, es decir continuamente sometido a bombeo, se hizo vacío continuamente en un recipiente de reacción a una presión menor de 10^{-3} torr, y se encontró que una fuente de $\text{Ru}(\text{acac})_3$ se evaporaba bajo esta presión a temperaturas por encima de aproximadamente 140°C, siendo la velocidad de evaporación considerable a 160°C. A pesar de esta considerable velocidad de evaporación y empleando temperaturas del sustrato en el intervalo de 400 a 600°C, no se encontró posible producir un revestimiento metálico sobre un sustrato de carburo sinterizado.

Como ejemplo de la operación atmosférica, se vaporizó una fuente de $\text{Ru}(\text{acac})_3$ a una temperatura de 190 a 200°C en un gas portador de hidrógeno fluyente (100 milímetros por minuto, ml/min). El sustrato (una pieza de inserción para

1 herramienta de carburo sinterizado) se calentó a aproximada-
mente 500°C y aunque el revestimiento obtenido era brillante
limpio y metálico, era solo aproximadamente de 0,3 μm de es-
pesor después de una hora. Además, durante este tiempo la
5 fuente se redujo completamente a rutenio metálico y así el
procedimiento era ineficaz en cuanto al empleo del complejo.
Por consiguiente, se da al sustrato un revestimiento más rá-
pido en un vacío parcial estático.

10 EJEMPLO 3

Empleando el aparato mostrado en los dibujos que
se acompañan, una fuente de $\text{Ru}(\text{acac})_3$ sólido a una temperatu-
ra de 210°C produjo, sobre un sustrato de carburo sinteriza-
do a una temperatura de 580°C y a una presión inicial de 10^{-2}
15 torr, un revestimiento de rutenio de espesor medio 5 μm en
solamente 20 minutos, es decir una velocidad de revestimien-
to de 15 $\mu\text{m}/\text{h}$.

20 EJEMPLO 4

Empleando el aparato mostrado en los dibujos que
se acompañan, se empleó una fuente de $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{-CO-CH-CO-CF}_3)_3$
a una temperatura de 130°C. La presión inicial en el vacío
estático fue 10^{-1} torr y la temperatura del sustrato era
aproximadamente 700°C. Se produjo un depósito bueno de rute-
25 nio con un espesor medio de 0,8 μm en 20 minutos, es decir
una velocidad de 2,4 $\mu\text{m}/\text{h}$.

EJEMPLO 5

30 Este Ejemplo y el Ejemplo 6 ilustran la reducción
del desgaste lateral obtenido en herramientas revestidas

1 por el procedimiento del presente invento, cuando se com-
ran con herramientas revestidas por electrodeposición. Las
herramientas revestidas se emplearon para mecanizar barras
de dos aceros, designadas por los tipos de la norma británi-
5 ca números 080 A 40 (antes llamado En 8) y 835 M 30 (antes
llamado En30B). El tipo 080 A 40 tiene una composición, en
tanto por ciento en peso, de 0,4 de carbono, 0,05-0,35 de
silicio, 0,8 de manganeso, 0,06 de azufre, 0,06 de fósforo
el resto hierro y una dureza Vickers (Hv) de 175. El tipo
10 835 M 30 tiene una composición, en tanto por ciento en peso,
de 4,1 de níquel, 1,2 de cromo, 0,3 de molibdeno, 0,3 de car-
bono, 0,1 de silicio, 0,5 de manganeso, 0,05 de azufre, 0,05
de fósforo, el resto de hierro y una dureza Vickers de 500.

15 Las herramientas empleadas se revestieron como si-
gue.

Una pieza de inserción para herramienta de carbu-
ro mixto pulida con precisión de la composición WC/TiC/TaNbC/
Co, de calidad P30, se limpió con tetracloruro de carbono y
luego se revistió con rutenio por el procedimiento del inven-
20 to, empleando el aparato de los dibujos que se acompañan,
hasta un espesor medio de 2 μm empleando una fuente de
Ru(acac)₃ a 200°C, una temperatura del sustrato de 600°C y
una presión de 10⁻² torr. La herramienta revestida se trató
con calor al vacío en una navecilla de grafito con una tapa-
25 dera, a una temperatura de 1325°C durante 1 hora, y se dejó
enfriar.

30 Para comparación, una pieza de inserción para he-
rramientas de carburo de la misma composición que la emplea-
da para la deposición química de vapor se limpió y se some-
tió a electrodeposición con oro hasta un espesor medio de

1 $1 \mu\text{m}$ empleando un electrolito de cianuro de oro patentado, y
luego se sometió a electrodeposición con rutenio hasta un es-
pesor medio de $4 \mu\text{m}$ empleando un electrolito que contenía
(NH_4)₃[Ru₂NCl₈(H₂O)₂]₇ (30 g/l (gramos/litro)) y sulfamato de
5 amonio (10 g/l) a pH 1,8, a una temperatura de 70°C y a una
densidad de corriente de cátodo de 1 A/dm² (amperio/décime-
tro cuadrado). La herramienta electrodepositada se trató
luego con calor como se ha descrito para la herramienta re-
vestida por deposición química de vapor.

10 Estas dos piezas de inserción revestidas se emplea-
ron para mecanizar una barra de acero del tipo 835 M 30 y su
comportamiento se comparó con el de la herramienta sin reves-
tir. Las condiciones de mecanización eran 41 metros de su-
perficie/minuto (mpm), 0,3 milímetros/revolución (mm/rev) y
15 2,0 milímetros (mm) de profundidad de corte.

La vida media de una pieza de inserción sin reves-
tir era aproximadamente 8 minutos, mientras que las dos pie-
zas de inserción revestidas siguieron mecanizando después
de 12 minutos. Sin embargo, el desgaste lateral medio des-
pués de 12 minutos con la pieza de inserción revestida por
20 el procedimiento del invento, era de solamente 0,1 mm en
comparación con aproximadamente 0,45 mm para la pieza de in-
serción electro-revestida.

25 Se realizaron otros ensayos de mecanización con
otras piezas de inserción de la misma composición y revesti-
das del mismo modo, pero empleando una velocidad de corte
de 215 mpm y una barra de acero tipo 080 A 40. Aquí las pie-
zas de inserción electro-revestidas y sin revestir fallaron
ambas después de 8 minutos, mientras que la pieza de inser-
ción revestida por el procedimiento del invento seguía cor-
30

1 tando después de 12 minutos. El desgaste lateral después de
4 minutos era aproximadamente 0,65 mm en la pieza de inser-
ción electro-revestida y aproximadamente 0,22 mm en la pie-
za de inserción revestida por el procedimiento del invento.

5

EJEMPLO 6

Piezas de inserción para herramientas, de carburo mixto, de composición WC/TiC/TaNbC/Co, de calidad P 10, se revistieron como se ha descrito en el Ejemplo 5 hasta un es-
10 pesor medio de 3 μ m por el procedimiento del invento y otra pieza de inserción hasta un espesor medio de 4 μ m por elec-
trodeposición. Se realizaron ensayos de mecanización en ba-
rras de acero del tipo O50 A 40 en las condiciones descritas en el Ejemplo 5 pero con una velocidad de corte de 245 mpm.

15

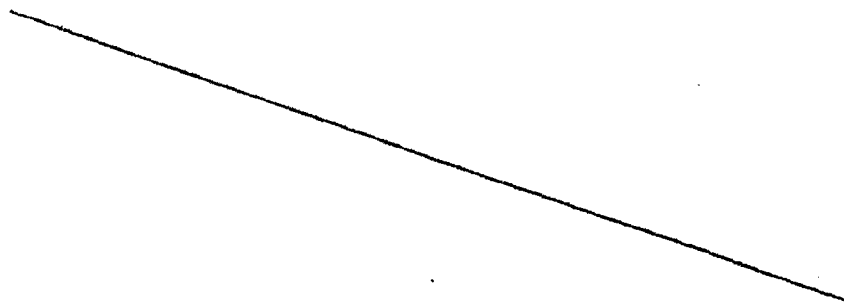
Después de 3,3 minutos, la pieza de inserción re-
vestida por el procedimiento presente mostró 0,14 mm de des-
gaste lateral, mientras que después de solamente 1,8 minutos
la pieza de inserción electro-revestida mostró 0,23 mm de
desgaste lateral.

20

Estos ensayos de mecanización muestran claramente
la mejora en el desgaste lateral, y en algún grado la mejora
en la vida de la herramienta, producida revistiendo las he-
rramientas de corte por el procedimiento del presente inven-
to.

25

30



REIVINDICACIONES

1
5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento de deposición de rutenio metálico sobre un sustrato caliente, decomponiendo sobre dicho sustrato, a un vacío parcial sustancialmente estático, vapor de un complejo de rutenio con un compuesto de β -dicarbonilo de fórmula $R_1-CO-CHR_2-CO-R_3$, en el cual cada R_1 y R_3 , que pueden ser iguales o diferentes, es un grupo alcoholo, halo-
15 alcoholo, alcoxi, arilo, o arilo sustituido con alcoholo, nitro o halógeno y R_2 es un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo o haloalcoholo.

20 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el vapor del complejo de rutenio se produce sublimando un complejo de rutenio sólido, sustancialmente sin descomposición del complejo sólido.

25 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª o 2ª, en el que el sustrato caliente tiene una temperatura tal que sustancialmente todo el rutenio en el vapor del complejo de rutenio descompuesto por el sustrato se deposita sobre el sustrato.

30 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que en el complejo de rutenio todos los grupos R_1 y R_3 son grupos metilo y todos los grupos R_2 son átomos de hidrógeno.

1 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el que el vapor del complejo de rutenio se produce calentando el complejo sólido a una temperatura de 200 a 205°C.

5 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª o 5ª, en el que el sustrato caliente tiene una temperatura de 550 a 650°C.

10 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el que el vapor del complejo de rutenio se produce calentando el complejo sólido a una temperatura de 200 a 210°C.

 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7ª, en el que el sustrato caliente tiene una temperatura de 550 a 650°C.

15 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que en todos los compuestos de β-dicarbonilo que forman complejo con el rutenio, uno de R₁ y R₃ es un grupo metilo y el otro de R₁ y R₃ es un grupo trifluorometilo y R₂ es un átomo de hidrógeno.

20 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª, en el que el vapor del complejo de rutenio se produce calentando el complejo sólido a una temperatura de 130 a 150°C.

25 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª ó 10ª, en el que el sustrato caliente tiene una temperatura de 700 a 750°C.

30 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que en el complejo de rutenio todos los grupos R₁ y R₃ son grupos trifluorometilo y todos los grupos R₂ son átomos de hidrógeno.

1 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, en el que el sustrato está adaptado para ser sometido a desgaste durante su empleo y llega a calentarse en dicho empleo.

5 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13ª, en el que el sustrato es una cara o caras metálicas adyacentes a un borde cortante de una herramienta de corte adecuada para empleo en el corte de metal o roca.

10 15ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14ª, en el que la cara o caras y el borde cortante están hechos de un metal duro.

15 16ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15ª, en el que el sustrato revestido con rutenio obtenido se trata con calor subsiguientemente para hacer que ocurra alguna difusión entre el revestimiento y el sustrato.

17ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16ª, en el que el sustrato revestido con rutenio se trata en calor a una temperatura de 1300 a 1350°C.

20 18ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, en el que el sustrato es de metal.

19ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18ª, en el que el sustrato es un contacto eléctrico adecuado para empleo en un interruptor de láminas.

25 20ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13ª a 16ª, 18ª y 19ª, en el que el sustrato se reviste mediante un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, 9ª y 12ª.

30 21ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18ª, en el que el sustrato es de titanio metálico y

1 está en forma de un electrodo.

22ª.- Un procedimiento de deposición de rutenio metálico sobre un sustrato caliente.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan, y para los fines que se han especificado.


Esta Memoria consta de veintiseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 18. MAY 1976

P.A.

Fernando de Eizaburu
Por Poder.



15

20

25

30

EBL.

