



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C25D 3/56 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2018127633, 27.07.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
27.07.2018

Дата регистрации:  
13.01.2020

Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 27.07.2018

(45) Опубликовано: 13.01.2020 Бюл. № 2

Адрес для переписки:  
124482, Москва, г. Зеленоград, корп. 352, кв. 23,  
Тихонову Роберту Дмитриевичу

(72) Автор(ы):  
Тихонов Роберт Дмитриевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):  
Тихонов Роберт Дмитриевич (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2623536 C2, 17.02.2017. SU 324305  
A1, 23.12.1971. CN 100585020 C, 27.01.2010.

(54) Способ электрохимического осаждения пленок пермаллоя Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> для интегральных микросхем

(57) Реферат:

Изобретение относится к области гальванотехники, в частности к осаждению сплава пермаллоя Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> для получения магнитомягкого материала элементов интегральных микросхем, концентрирующих или экранирующих магнитное поле. Способ включает осаждение из хлоридного электролита, содержащего атомы никеля и железа с конгруэнтным составу сплава соотношением концентраций Ni/Fe=4,26, в гальванической ванне с вертикальным расположением электродов при постоянном токе и перемешивании электролита с осаждением пленки в локальных областях катода, ограниченных фоторезистивной маской на окисленной кремниевой пластине, поверхность

которой металлизирована никелем с подслоем нихрома и контактирует на краю пластины с отрицательным электродом, причем анодом служит пластина графита, при этом электролит содержит, моль/л: NiCl<sub>2</sub> 0,0016±5%, FeCl<sub>2</sub> 0,00037±5%, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,404±20%, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>S 0,0146±50%, NH<sub>4</sub>OH 0,0047±50%, а электрохимическое осаждение проводят при температуре электролита 22±3°C, pH=6,0±0,5 и плотности тока 4±1,0 мА/см<sup>2</sup>. Техническим результатом является получение пленок пермаллоя при комнатной температуре толщиной порядка 1-20 мкм при малом механическом напряжении в пленке на кремниевых подложках и высоких магнитных свойствах. 6 ил., 1 табл.

RU 2 710 749 C1

RU 2 710 749 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11)**2 710 749** (13) **C1**(51) Int. Cl.  
*C25D 3/56* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(52) CPC  
*C25D 3/56 (2019.08)*(21)(22) Application: **2018127633, 27.07.2018**(24) Effective date for property rights:  
**27.07.2018**Registration date:  
**13.01.2020**

Priority:

(22) Date of filing: **27.07.2018**(45) Date of publication: **13.01.2020** Bull. № 2

Mail address:

**124482, Moskva, g. Zelenograd, korp. 352, kv. 23,  
Tikhonovu Robertu Dmitrievichu**

(72) Inventor(s):

**Tikhonov Robert Dmitrievich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Tikhonov Robert Dmitrievich (RU)**(54) **METHOD OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF PERMALLOY FILMS Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> FOR INTEGRATED CIRCUITS**

(57) Abstract:

FIELD: physics; chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the field of electroplating, in particular, to the deposition of permalloy alloy Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> to produce magnetically soft material of elements of integral microsystems, which concentrate or screen magnetic field. Method includes deposition from chloride electrolyte containing nickel and iron atoms with congruent composition of alloy by ratio of concentrations Ni/Fe = 4.26, in galvanic bath with vertical arrangement of electrodes at direct current and mixing the electrolyte with deposition of film in local areas of the cathode, limited by a photoresist mask on an oxidised silicon plate, the surface of which is metal-coated with nickel with a sublayer of nichrome

and contacts at the edge of the plate with a negative electrode, wherein the anode is a graphite plate, wherein electrolyte contains, mol/l: NiCl<sub>2</sub> 0.0016 ± 5 %, FeCl<sub>2</sub> 0.00037 ± 5 %, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.404 ± 20 %, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>S 0.0146 ± 50 %, NH<sub>4</sub>OH 0.0047 ± 50 %, and electrochemical deposition is carried out at temperature of electrolyte 22 ± 3 °C, pH = 6.0 ± 0.5 and current density 4 ± 1.0 mA/cm<sup>2</sup>.

EFFECT: technical result is production of permalloy films at room temperature with thickness of about 1–20 μm at low mechanical stress in film on silicon substrates and high magnetic properties.

1 cl, 6 dwg, 1 tbl

C 1  
6  
9  
7  
0  
1  
7  
2  
R UR U  
2  
7  
1  
0  
7  
4  
9  
C 1

Изобретение относится к области электрохимического осаждения сплавов, в частности к осаждению сплава пермаллоя  $Ni_{81}Fe_{19}$  для получения магнитомягкого материала элементов интегральных микросистем, концентрирующих или экранирующих магнитное поле.

5 Известны способы электрохимического осаждения пермаллоя.

Для электрохимического осаждения сплава  $Ni_{80}Fe_{20}$  рекомендуется /1/ состав электролита, г/л: сульфат никеля - 60, сульфат железа - 2, борная кислота - 25, сахарин - 0,8, лаурилсульфат натрия - 0,4 с  $pH=1,8-2,0$ . Температура электролита выбирается в  
10 пределах  $20-90^{\circ}C$ , плотность тока  $2,5-20 \text{ mA/cm}^2$ ,  $pH - 2-2,5$ , никелевый анод. Недостатки сульфатного электролита - повышенная хрупкость покрытия, плохая адгезия и примесь серы в пленке до 2%.

В патенте /2/ предлагается аппаратура осаждения пленок пермаллоя. Перемешивание электролита создает ламинарный поток, а подложки размещаются встык к стенкам  
15 гальванической ванны, что должно обеспечивать равномерную толщину пленок, однородный состав и магнитные свойства. Состав электролита, г/л:  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  15;  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  3,88-11,5; лаурилсульфат 0,2; серная кислота 30 мл.

В патенте /3/ изготовление магнитные пленки  $Ni-Fe$  для устройств памяти проводится электроосаждением из электролита, содержащего малые концентрации: ионов  $Ni - 3 \text{ г/л}$ ,  
20 ионов  $Fe - 0,35 \text{ г/л}$  без комплексообразующих добавок, но с добавкой ионов меди  $Cu - 0,35 \text{ г/л}$ .

В качестве прототипа выбран патент РФ /4/, в котором описан способ электрохимического осаждения пленок пермаллоя сплава  $Ni_{81}Fe_{19}$  для интегральных  
25 микросистем в гальванической ванне с вертикальным расположением электродов при постоянном токе и перемешивание электролита, отличающийся тем, что использует хлоридный электролит, содержащий атомы никеля и железа при соотношении концентраций  $Ni/Fe=4,26$ , соответствующем составу сплава, в электролит с температурой  $60-70^{\circ}C$  вводят добавку соляной кислоты для получения  $pH=1,7 \pm 10\%$ , а осаждение  
30 проводят при плотности тока  $20 \pm 1,0 \text{ mA/cm}^2$  в локальных областях, ограниченных фоторезистивной маской на окисленной кремниевой пластине, поверхность которой металлизирована никелем с подслоем нихрома, при этом катодом и анодом служат листы никелевой фольги, причем катод контактирует с металлизированным слоем на краю кремниевой пластины.

При реализации этого патента выяснилось, что при изменении содержания основных солей хлорида никеля  $NiCl_2$  и хлорида железа  $FeCl_2$  в составе хлоридного электролита с отношением концентраций атомов никеля и железа  $N_{Ni}/N_{Fe}=4,26$ , гидролиз и  
35 диссоциация хлоридов железа зависят от концентрации. Хлорид никеля в растворе при комнатной температуре полностью гидролизуется и диссоциирует. Константа диссоциации  $NiCl_2$  составляет  $K=2,5 \cdot 10^9$ . Константы диссоциации  $FeCl_2 - 1,2 \cdot 10^{-2}$ . Хлорид  
40 железа при комнатной температуре гидролизуется и диссоциирует не полностью. Для усиления гидролиза соли раствор разбавляют и нагревают /5/.

В патенте /4/ полная электролитическая диссоциация хлорида железа достигается за  
45 счет нагрева электролита до температуры  $60-70^{\circ}C$ .

Задачей изобретения является повышение воспроизводимости точного состава пленок пермаллоя  $Ni_{81}Fe_{19}$  для концентраторов и экранов магнитного поля в полупроводниковых магниточувствительных микросистемах и улучшение их магнитных

свойств за счет задания состава электролита при концентрациях менее, моль/л:  $N_{Ni}$  - 0,046;  $N_{Fe}$  - 0,01 при комнатной температуре 19-25°C.

Техническим результатом изобретения является получение пленок пермаллоя при комнатной температуре толщиной порядка 1-20 мкм при малом механическом напряжении в пленке на кремниевых подложках и высоких магнитных свойствах.

Поставленная задача решается тем, что способ включает осаждение из хлоридного электролита, содержащего атомы никеля и железа с конгруэнтным составу сплава соотношением концентраций  $Ni/Fe=4,26$ , в гальванической ванне с вертикальным расположением электродов при постоянном токе и перемешивании электролита с осаждением пленки в локальных областях катода, ограниченных фоторезистивной маской на окисленной кремниевой пластине, поверхность которой металлизирована никелем с подслоем нихрома и контактирует на краю пластины с отрицательным электродом, причем анодом служит пластина графита, при этом электролит содержит, моль/л:  $NiCl_2$  0,0016±5%,  $FeCl_2$  0,00037±5%,  $H_3BO_3$  0,404±20%,  $C_7H_5NO_3S$  0,0146±50%,  $NH_4OH$  0,0047±50%, а электрохимическое осаждение проводят при температуре электролита 22±3°C,  $pH=6,0±0,5$  и при плотности тока 4±1,0 мА/см<sup>2</sup>.

Особенностью соли  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  при растворении в воде является неполный гидролиз и диссоциация молекул на ионы при больших концентрациях и комнатной температуре. Электролитическая диссоциация увеличивается при повышении температуры и при разбавлении электролита.

На фигуре 1 представлено распределение ионов железа в виде двух зарядных ионов  $Fe^{2+}$  и однозарядных ионов  $(Fe^{2+}Cl^-)^+$  в растворе  $FeCl_2$  в зависимости от концентрации  $FeCl_2$  до 1 моль/л при 25°C /6/.

Неполная электролитическая диссоциация при концентрации порядка 0,1 моль/л приводит к наличию в растворе  $FeCl_2$  молекул  $FeCl_2$ , однозарядных ионов  $(Fe^{2+}Cl^-)^+$  и двухзарядных ионов  $Fe^{2+}$ . Содержание однозарядных ионов  $(Fe^{2+}Cl^-)^+$  преобладает над количеством двухзарядных ионов  $Fe^{2+}$ . В процессе электроосаждения необходимо получить равномерное выделение ионов  $Ni^{2+}$  и ионов железа  $Fe^{2+}$ , а не хлорида железа  $(Fe^{2+}Cl^-)^+$ , который создает в осаждаемой пленке примесь хлора и при заданной величине тока увеличивает скорость электроосаждения железа по сравнению с двухзарядными ионами никеля. Выбор концентрации  $FeCl_2$  должен обеспечить в пленке преимущественное содержание ионов железа  $Fe^{2+}$ , а не хлорида железа  $(Fe^{2+}Cl^-)^+$ .

На фигуре 2 представлен оптический спектр пропускания  $T$  при комнатной температуре раствора  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  на длинах волн света 495 нм и 975 нм при изменении концентрации  $FeCl_2$  от 0,00156 моль/л до 0,45 моль/л. Пропускание света через раствор хлорида железа измерено с помощью спектрофотометра В-1100.

Разбавление электролита приводит к увеличению пропускания света на длине волны 495, связанной с ионом хлора. Начиная с концентрации  $FeCl_2$  равной 0,025 моль/л наблюдается особенность спектра на длине волны 975 нм - постоянному уровню поглощения на этой длине волны, соответствующей ионам железа. По данным спектрофотометрического контроля в результате электролитической диссоциации соли  $FeCl_2$  в разбавленном растворе начинается образование двухзарядного иона железа.

На фигуре 3 представлена зависимость  $pH$  хлоридного электролита с отношением

Ni/Fe=4,26, измеренная в диапазоне изменения концентрации  $\text{FeCl}_2$  0,015-0,002 моль/л.

При уменьшении концентрации солей кислотность электролита сначала растет, а потом падает и pH изменяется не монотонно. Изменение pH электролита соответствует переходу в электролите ионов железа из однозарядного в двух зарядное состояние при  $N_{\text{Fe}}=0,006$  моль/л, с последующим изменением определяемым разбавлением.

На фигуре 4 показано содержание железа в пленках сплава Fe-Ni, при электрохимическом осаждении из хлоридного электролита с концентрацией  $\text{NiCl}_2$  0,064 моль/л,  $\text{FeCl}_2$  0,015 моль/л разбавленного в 2, 4, 8 раз при плотности тока  $4 \text{ mA/cm}^2$

Исследование состава пленок проведено с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора PhilipsXL 40.

В соответствии с разным содержанием ионов железа процесс осаждения из электролитов с  $\text{FeCl}_2$  происходит с разным содержанием железа в пленке пермаллоя при комнатной температуре. Из зависимости содержания железа в пленках пермаллоя от разбавления хлоридного электролита следует, что пленки пермаллоя с составом  $\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}$  получают при электрохимическом осаждении с плотностью тока  $4 \text{ mA/cm}^2$  из хлоридного электролита с отношением Ni/Fe=4,26 при комнатной температуре и концентрации  $\text{Fe}^{+2}$  - 0,0037 моль/л. Следовательно, при этих концентрациях хлоридов никеля и железа в электролите заряды ионов никеля и железа  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  имеют при разряде на катоде одинаковую величину два и равную скорость осаждения.

Соответствие температуры электролита для электрохимического осаждения пленок сплава Ni-Fe с 19% железа и концентраций атомов железа в хлоридном электролите представлено на фигуре 5. При малых концентрациях хлоридов и комнатной температуре скорость осаждения значительно меньше, чем при больших концентрациях и температуре  $70^\circ\text{C}$ .

Электроосаждение пленок пермаллоя из указанного на фигуре 5 состава электролита показали, что без добавок борной кислоты и сахарина осаждение идет крайне неравномерно и осадок черного цвета отслаивается. С добавкой борной кислоты и сахарина получают равномерные пленки небольшой толщины. При добавке в хлоридный электролит с борной кислотой и сахаринам соляной кислоты осаждения не происходит, а при добавке щелочи NaOH наблюдается небольшая скорость осаждения. Добавка 2 мл/л 4%  $\text{NH}_4\text{OH}$  обеспечивает получение пленок пермаллоя с необходимым составом со скоростью 60 нм/мин. Определен состав хлоридного электролита с аммиаком для осаждения пленок пермаллоя при комнатной температуре. Кроме осаждения под действием электрического тока в процессе участвуют химические добавки. Процесс по праву называется электрохимическим.

Процесс нанесения вспомогательных слоев перед процессом осаждения пермаллоя следующий. На кремниевую пластину наносят пиролизом окисел толщиной 0,1-1,0 мкм. Термическим испарением напыляют на окисел слои никрома толщиной 0,02-0,06 мкм и никеля 0,1-0,3 мкм. Фоторезист толщиной 2-5 мкм наносят механически и проводят процесс фотолитографии для формирования рабочих областей для осаждения пермаллоя и для контактирования металлизации на краю пластины, служащей катодом.

Магнитные свойства пленок Ni-Fe представлены на фигуре 6 в виде сравнения кривых намагничивания для двух образцов пленок пермаллоя, полученных из хлоридного электролита «2» с малой концентрацией  $\text{NiCl}_2$  0,016 моль/л и  $\text{FeCl}_2$  0,0037 моль/л и «1» с добавкой в электролит  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,0047 моль/л. Первая пленка содержит 20,4% Fe, а

вторая - 18,7% Fe. С добавкой аммиака в хлоридный электролит наблюдается улучшение магнитных свойств: уменьшение коэрцитивной силы и рост намагничивания в пленке.

В таблице приведены состав электролита, параметры проведения процесса электрохимического осаждения пермаллоя и магнитные параметры полученных пленок.

Табл. 1. Параметры пленок пермаллоя.

Состав электролита: отношение концентраций никеля и железа 4,26; концентрация никеля Ni; добавка 2 мл/л аммиака  $\text{NH}_3$  или соляной кислоты HCl. Плотность тока на катоде J. Время проведения процесса осаждения t. Толщина пленки пермаллоя h.

Скорость осаждения пленки пермаллоя V. Содержание железа в пленке пермаллоя Fe.

Намагничивание пленок B. Удельное намагничивание B/h. Коэрцитивная сила H.

№	Состав электролита Ni, г/л	pH	J, мА/см <sup>2</sup>	t, мин	h, мкм	V, нм/мин	Fe, %	B, нВб	B/h, нВб/мкм	H, Э
1	6,6 NH <sub>3</sub>	5,6	4,3	60	1,9	32	20,05	242	127	0,5
2	6,4	4,3	4,3	60	2,3	38	18,7	212	92	1,8

Электрохимическое осаждение пленок пермаллоя из хлоридного электролита с отношением Ni/Fe=4,26 при концентрации  $\text{Fe}^{+2}$  0,0037 моль/л позволяет получать при комнатной температуре пленки пермаллоя с составом конгруэнтным составу электролита.

Способ электрохимического осаждения пленок пермаллоя  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  при малой концентрации примеси в хлоридном электролите для интегральных микросистем позволяет получать пленки пермаллоя в локальных областях на интегральных микросистемах. Сформированные на кремниевых пластинах пленки пермаллоя  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  обеспечивают повышение магниточувствительности за счет концентрации магнитного поля магнитомягким материалом осажденной пленки вдоль поверхности пластины или экранирования части микросистемы от воздействия магнитных полей, направленных перпендикулярно пластине.

Представленные на фигурах:

фиг. 4. Содержание железа в пленках сплава Ni-Fe, электрохимически осажденных из хлоридного электролита с концентрацией  $\text{NiCl}_2$  0,064 моль/л,  $\text{FeCl}_2$  0,015 моль/л при разбавлении в 2,4 и 8 раз,

фиг. 5. Электрохимическое осаждение пленок сплава Ni-Fe, содержащих 19% железа из электролитов с концентрацией атомов железа Fe - 0,0037 моль/л при температуре  $22 \pm 3^\circ\text{C}$ ,

фиг. 6. Магнитные свойства пленок Ni-Fe, полученных из хлоридного электролита с малой концентрацией никеля и железа, с добавкой аммиака, улучшающей магнитные свойства: уменьшающей коэрцитивную силу и увеличивающую намагничивание пленок, демонстрируют возможность осуществления заявляемого изобретения при указанном составе электролита при комнатной температуре для создания интегральных микросистем с оптимизированными магнитными свойствами концентраторов без высокотемпературной термообработки.

Применение способа электрохимического осаждения пленок пермаллоя  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  в хлоридном электролите позволяет получать пленки пермаллоя при комнатной температуре, толщиной порядка 1-20 мкм, при малом механическом напряжении в пленке на кремниевой подложке, высоких магнитных свойствах и высокой точности

воспроизведения состава.

Использованные источники

1. Вячеславов П.М. Осаждение сплавов. Л. Машиностроение, 1977, с. 96.
2. Powers J.V., Romankiw L.T. Electroplating cell including means to agitate the electrolyte in laminar flow// Patent US 3652442, 1972.
3. Brownlow J.M. Method of making magnetic thin film device// Patent US 3480522, 1966.
4. Тихонов Р.Д. Способ электрохимического локального осаждения пленок пермаллоя  $Ni_{81}Fe_{19}$  для интегральных микросистем// Патент РФ 2623536, 2017 - прототип.
5. Коровин Н.В. Общая химия. М. Высшая школа. 1998. С. 559.
6. Man-Seung Lee Use of the Bromley Equation for the Analysis of Ionic Equilibria in Mixed Ferric and Ferrous Chloride Solutions at 25°C// Metallurgical and materials transactions B, 2006, V. 37B, pp. 173-179.

(57) Формула изобретения

15 Способ электрохимического осаждения пленок пермаллоя  $Ni_{81}Fe_{19}$  для интегральных микросхем, включающий осаждение из хлоридного электролита, содержащего атомы никеля и железа с конгруэнтным составу сплава соотношением концентраций  $Ni/Fe=4,26$ , в гальванической ванне с вертикальным расположением электродов при постоянном токе и перемешивании электролита с осаждением пленки в локальных  
20 областях катода, ограниченных фоторезистивной маской на окисленной кремниевой пластине, поверхность которой металлизирована никелем с подслоем нихрома и контактирует на краю пластины с отрицательным электродом, причем анодом служит пластина графита, отличающийся тем, что электролит содержит, моль/л:  $NiCl_2$   
25  $0,0016\pm 5\%$ ,  $FeCl_2$   $0,00037\pm 5\%$ ,  $H_3BO_3$   $0,404\pm 20\%$ ,  $C_7H_5NO_3S$   $0,0146\pm 50\%$ ,  $NH_4OH$   $0,0047\pm 50\%$ , а электрохимическое осаждение проводят при температуре электролита  $22\pm 3^\circ C$ ,  $pH=6,0\pm 0,5$  и плотности тока  $4\pm 1,0$   $mA/cm^2$ .

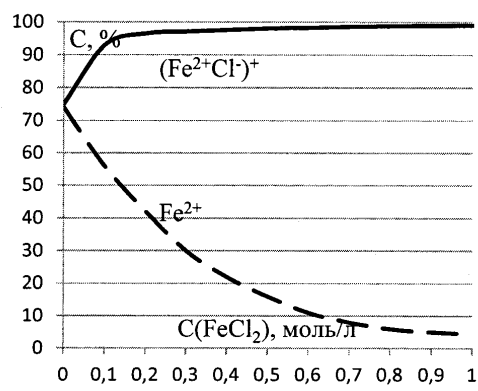
30

35

40

45

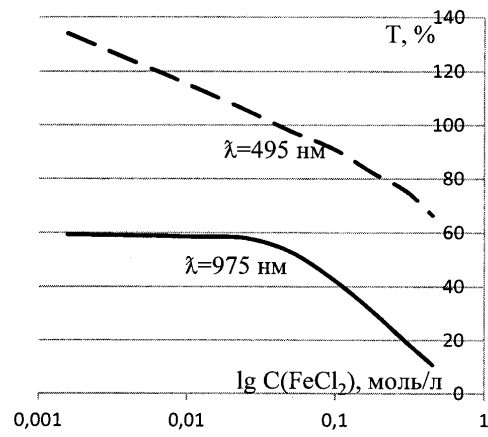
1



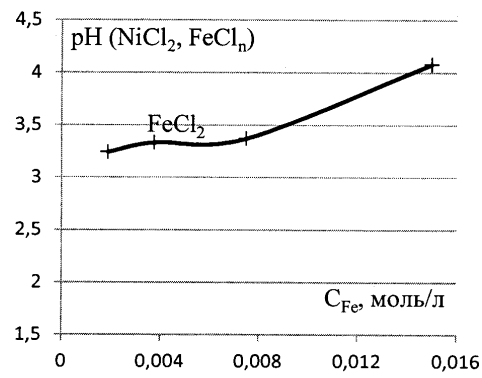
Фиг. 1

2

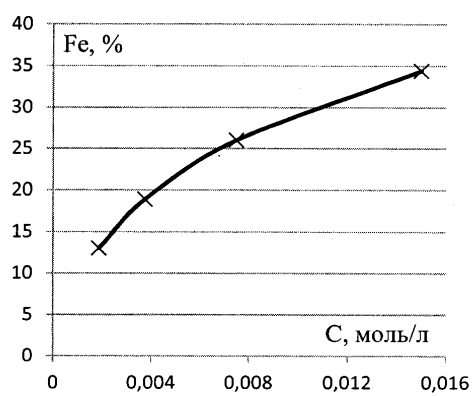




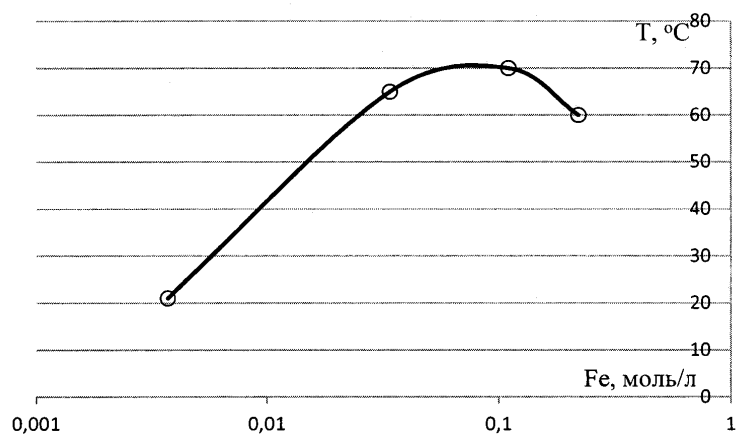
Фиг. 2



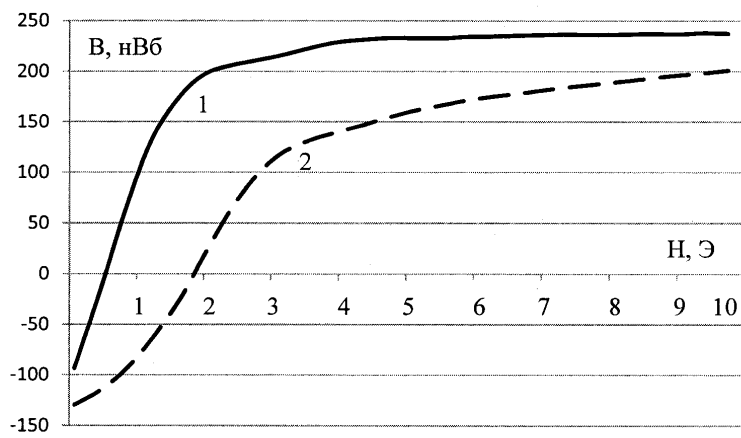
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6