

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **031762**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.02.28

(21) Номер заявки
201700228

(22) Дата подачи заявки
2017.04.07

(51) Int. Cl. **C25D 3/54 (2006.01)**
C25D 5/44 (2006.01)
C23C 28/02 (2006.01)

(54) **СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ТОЛСТОСЛОЙНОГО ВИСМУТОВОГО ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ЭКРАНОВ**

(43) **2018.10.31**

(96) **2017/EA/0019 (BY) 2017.04.07**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**УЧРЕЖДЕНИЕ БЕЛОРУССКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА "НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ" (НИИ
ФХП БГУ); ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ
ОБЪЕДИНЕНИЕ "НАУЧНО-
ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ
НАУК БЕЛАРУСИ ПО
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ" (ГНПО**

**"НПЦ НАН БЕЛАРУСИ ПО
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ") (BY)**

(72) Изобретатель:
**Цыбульская Людмила Сергеевна,
Позняк Сергей Кондратьевич,
Перевозников Сергей Сергеевич,
Шендюков Владислав Сергеевич,
Гаевская Татьяна Васильевна,
Грабчиков Сергей Степанович,
Тишкевич Дарья Ивановна (BY)**

(56) JP-A-2000208376
JP-A-S63171893
RU-C1-2064535
SU-A-1196420
US-A-3256160

(57) Предлагаемое изобретение относится к гальванотехнике, в частности к способу нанесения толстослойного (2,0 мм и более) висмутового покрытия на алюминий и его сплавы для создания экранов для эффективной защиты микросхем и полупроводниковых приборов от ионизирующих излучений. Задачей предлагаемого изобретения является разработка способа нанесения толстослойного, плотного, беспористого, равномерного висмутового покрытия на алюминий и его сплавы, обеспечивающего функцию радиационного экрана изделий микроэлектроники. Поставленная задача решается тем, что в способе нанесения толстослойного висмутового покрытия на алюминий и его сплавы для создания радиационных экранов предварительно подготавливают поверхность подложки, проводят химическое осаждение покрытия никель-фосфор при температуре 85-95°C в течение 20-30 мин, затем осуществляют электрохимическое осаждение висмутового покрытия из электролита состава, г/л: оксид висмута - 90-120, хлорная кислота - 400-450, синтанол - 0,5-1,0, резорцин - 0,5-1,0, вода - остальное, при температуре 18-60°C, катодной плотности тока 7-10 А/дм², перемешивании электролита со скоростью 600-800 об/мин в присутствии экранов из химически стойких диэлектрических материалов.

B1**031762****031762 B1**

Предлагаемое изобретение относится к гальванотехнике, в частности к способу нанесения толстослойного (2,0 мм и более) висмутового покрытия на алюминий и его сплавы для создания экранов для эффективной защиты микросхем и полупроводниковых приборов от ионизирующих излучений.

Для создания защитных экранов для микросхем обычно используют подложки из алюминия и его сплавов как наиболее легких металлов, на которые наносят покрытия из тяжелых металлов, эффективно поглощающих высокоэнергетические излучения. Свинец на данный момент является самым распространенным металлом для радиационной защиты приборов и обслуживающего их персонала от ионизирующих излучений. Однако свинец является высокотоксичным тяжелым металлом, что создает значительные трудности как при производстве, так и утилизации радиационных экранов. Перспективным направлением является использование покрытия из висмута, так как он среди тяжелых металлов является нетоксичным и может быть нанесен на алюминий и его сплавы, а также на другие токопроводящие подложки методом электрохимического осаждения.

Известен способ нанесения висмутового покрытия на стальные, медные и свинцовые поверхности [1], а также на германиевые и кремниевые поверхности [2], включающий предварительную подготовку поверхности и электрохимическое осаждение висмута из перхлоратных, нитратных и фторборатных электролитов при катодной плотности тока 0,5-3,0 А/дм², температуре 15-25°C, с выходом по току до 97-100%. Однако в литературе отсутствует информация о способе нанесения покрытия из висмута на алюминий и его сплавы, чтобы оно было плотным, беспористым, равномерным, обладало высокой адгезионной прочностью к подложке и могло выполнять функцию экрана для защиты изделий электронной техники от радиационных воздействий.

В [3] показано, что многослойные покрытия с чередующимися слоями висмут/медь (от 18 до 196 слоев), электрохимически осажденные на деформируемые сплавы алюминия (приведенная масса образцов составляет 2,24 и 2,31 г/см²), выполняют функцию эффективных экранов от воздействия высокоэнергетических электронов интегральных микросхем. Однако процесс многократного поочередного электрохимического осаждения висмута и меди является трудоемким и нетехнологичным. После каждой операции меднения и висмутирования требуются промывочные операции в водопроводной и дистиллированной воде, что существенно удлиняет цикл процесса нанесения и приводит к его удорожанию.

Согласно проведенным теоретическим расчетам, чтобы достигнуть такой же эффективности экранирования, как она была получена посредством нанесения чередующихся слоев Вi/Cu, необходимо нанести висмутовое покрытие толщиной ~2 мм (приведенная масса экрана >2,0 г/см²).

Для достижения поставленной цели необходим высокоскоростной электролит висмутирования, обеспечивающий плотное, беспористое, равномерное по всей поверхности покрытие с высокой адгезионной прочностью к алюминию и его сплавам.

Предложенные в литературе электролиты висмутирования обеспечивают получение качественных, плотных покрытий из висмута только при малой катодной плотности тока (не более 1 А/дм²). Использование перхлоратных электролитов позволяет, согласно литературным данным, расширить диапазон катодной плотности тока до 3-10 А/дм² [2, 4], однако из данных электролитов, во-первых, невозможно нанести покрытие на алюминий из-за того, что при погружении в кислый перхлоратный раствор он сразу же начинает растворяться, во-вторых, даже при использовании подложки из никеля или меди они не обеспечивают получение толстых (2 мм и более) плотных и равномерных висмутовых покрытий.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка способа нанесения толстослойного висмутового покрытия на алюминий и его сплавы плотного, беспористого, равномерного, обеспечивающего функцию радиационного экрана изделий микроэлектроники.

Поставленная задача решается тем, что в способе нанесения толстослойного висмутового покрытия на алюминий и его сплавы для создания радиационных экранов предварительно подготавливают поверхность подложки, проводят химическое осаждение покрытия никель-фосфор при температуре 85-95°C в течение 20-30 мин, затем осуществляют электрохимическое осаждение висмутового покрытия из электролита состава, г/л: оксид висмута - 90-120, хлорная кислота - 400-450, синтанол - 0,5-1,0, резорцин - 0,5-1,0, вода - остальное, при температуре 18-60°C, катодной плотности тока 7-10 А/дм², перемешивании электролита со скоростью 600-800 об/мин в присутствии экранов из химически стойких диэлектрических материалов.

Предварительная подготовка поверхности алюминия и его сплавов обеспечивает снятие загрязнений, а также удаление прочной оксидной пленки, всегда присутствующей на его поверхности.

Нанесение подслоя Ni-P из нейтрального или слабокислого раствора никелирования при высокой температуре обеспечивает в дальнейшем прочное сцепление толстослойного висмутового покрытия с алюминием и его сплавами.

Использование предложенного электролита висмутирования по сравнению с известными составами [2, 4] и режимов осаждения: введение интенсивного перемешивания раствора (600-800 об/мин), повышенные температуры до 60°C, катодной плотности тока до 7-10 А/дм², применение экранов из химически стойких диэлектрических материалов (полипропилен, оргстекло, винипласт и др.) позволяет получить плотное, беспористое, равномерное висмутовое покрытие требуемой толщины (~2 мм и более).

Использование предложенного процесса нанесения толстослойного висмутового покрытия на алю-

миний и его сплавы является рентабельным: электрохимическое осаждение висмута осуществляется в одной ванне, скорость осаждения покрытия составляет 180-220 мкм/ч с выходом по току 99,0-99,8%, требуемая толщина Vi достигается за 8-10 ч непрерывного осаждения. Электролит висмутирования эксплуатируют длительное время без коррекции по оксиду висмута и хлорной кислоте. Убыль $Vi(III)$ восполняется за счет растворения висмутовых анодов, площадь которых постоянно контролируют и корректируют. Интенсивное перемешивание электролита со скоростью 600-800 об/мин обеспечивает протекание процесса осаждения в диффузионно-кинетическом режиме с постоянной скоростью. Экраны, выполненные из химически стойких диэлектрических материалов, используют длительное время: они обеспечивают получение равномерного покрытия по всей поверхности подложки. Наличие синтанола и резорцина, а также их корректирование согласно данным химического анализа обеспечивает получение плотных и мелкозернистых покрытий.

Таким образом, предлагаемые режимы и составы электролита висмутирования позволяют проводить нанесение висмутового покрытия на алюминий и его сплавы с высокой скоростью (180-220 мкм/ч), получать толстое покрытие ($d \geq 2$ мм) плотное, беспористое, мелкокристаллическое, равномерное. Нанесение подслоя Ni-P обеспечивает прочное сцепление висмутового покрытия с алюминием и его сплавами.

Уменьшение катодной плотности тока (< 7 А/дм²) сопровождается снижением скорости осаждения, формированием крупнокристаллического покрытия. Уменьшение интенсивности перемешивания (< 600 об/мин) не обеспечивает постоянства скорости осаждения от катодной плотности тока из-за смещения процесса из диффузионно-кинетического в диффузионный режим.

Повышение плотности тока при осаждении покрытия (> 10 А/дм²) не приводит к увеличению скорости осаждения покрытия из-за формирования дендритной структуры и снижения выхода по току. Повышение интенсивности перемешивания (> 800 об/мин) не оказывает положительного влияния на качество формируемого покрытия.

Понижение температуры ($T < 18^\circ C$) и ее повышение ($T > 60^\circ C$) нецелесообразно, так как требует дополнительных энергозатрат, не приводящих к улучшению качества висмутового покрытия.

Отсутствие экранов из химически стойких диэлектрических материалов (полипропилен, оргстекло, винипласт и др.) приводит к получению неравномерного висмутового покрытия с утолщениями по краям и углам подложки.

Предлагаемое соотношение компонентов в электролите является оптимальным для электрохимического осаждения висмутового покрытия с высокой скоростью и соответствует требованиям гальванических производств.

Толстослойное висмутовое покрытие наносят на поверхность подложки из алюминия или его сплавов (Д16, АМг, АМЦ и др.) с размерами 40×40×0,4 (мм).

Заявляемый способ реализуется следующим образом.

Предварительная подготовка поверхности подложек из алюминия и его сплавов (Д16, АМг, АМЦ и др.) состоит в ультразвуковом обезжиривании при температуре $60 \pm 10^\circ C$ в течение 1-1,5 мин, освещении в растворе азотной кислоты при температуре $18-25^\circ C$ в течение 30-60 с, кислотном или щелочном травлении в зависимости от марки сплава алюминия при температуре $40 \pm 5^\circ C$ в течение 20-30 с, освещении в растворе азотной кислоты при температуре $18-25^\circ C$ в течение 30-60 с. Химическое осаждение подслоя покрытия Ni-P (толщина ~5 мкм) осуществляют при температуре $85-95^\circ C$ в течение 20-30 мин из слабокислого раствора никелирования состава, г/л: никель серноокислый семиводный - 25, натрий фосфорноватистокислый одноводный - 18, натрий уксуснокислый - 13, кислота уксусная - 8, тиомочевина - 0,002, рН 4,5-5,0, вода - остальное [5].

Электрохимическое осаждение висмута проводят при температуре $18-60^\circ C$, катодной плотности тока 7-10 А/дм², перемешивании электролита со скоростью 600-800 об/мин, в присутствии экранов из химически стойких диэлектрических материалов из электролита состава, г/л: оксид висмута - 90-120, хлорная кислота - 400-450, синтанол - 0,5-1,0, резорцин - 0,5-1,0, вода - остальное.

После каждой операции проводят каскадную промывку подложек (деталей) водопроводной водой в течение 1-3 мин и последующую промывку перед погружением в ванны никелирования и висмутирования дистиллированной водой в течение 20-40 с.

Эффективность экранирования (коэффициент K_s) микросхем экраном из алюминия или его сплавов с нанесенным толстослойным висмутовым покрытием при использовании составов растворов № 1 - № 3 и предложенных режимов осаждения приведена в таблице.

Состав № 1, г/л: оксид висмута - 60, хлорная кислота - 120 [4].

Состав № 2, г/л: оксид висмута - 90, хлорная кислота - 400, синтанол - 0,5, резорцин - 0,5.

Состав № 3, г/л: оксид висмута - 120, хлорная кислота - 450, синтанол - 1,0, резорцин - 1,0.

Внешний вид покрытий оценивали визуально и с помощью стереоскопического микроскопа МБС-10.

Массу покрытий никель-фосфор (m_{NiP}) и висмута (m_{Bi}) определяли гравиметрически: точность взвешивания образцов экранов составляла $5 \cdot 10^{-5}$ г.

Толщину покрытий Ni-P и Bi (см) рассчитывали по формуле

$$d_{NiP} = m_{NiP}/S \cdot \rho_{NiP}$$

$$d_{Bi} = m_{Bi}/S \cdot \rho_{Bi}$$

где S - площадь поверхности подложки, на которую наносят покрытие (16 см²),

ρ_{NiP} и ρ_{Bi} - плотности Ni-P и Bi.

Коэффициент экранирования (K_s) микросхем оценивают из соотношения

$$K_s = D/D_0,$$

где D - доза параметрического отказа микросхемы с защитным экраном,

D_0 - доза параметрического отказа микросхемы без экрана.

Параметрический отказ микросхемы фиксируют при изменении напряжения $\Delta U = 0,05$ В.

Облучение опытных образцов с толстослойным висмутовым покрытием электронами с энергией 4 МэВ проводят на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-4 при плотности потока $(1-2) \cdot 10^{12}$ см⁻²с⁻¹ и флюенсе $10^{13}-4 \cdot 10^{14}$ см⁻².

Приведенную массу экрана рассчитывают исходя из толщины висмутового покрытия, подслоя Ni-P и алюминиевой подложки и их плотностей по формуле

$$d_{пр} = \sum d_x \cdot \rho_y = d_{Bi} \cdot \rho_{Bi} + d_{NiP} \cdot \rho_{NiP} + d_{Al} \cdot \rho_{Al}$$

где $d_{пр}$ - приведенная масса экрана, г/см²;

d_x - суммарная толщина экрана, состоящая из d_{Bi} , d_{NiP} и d_{Al} , см;

ρ_y - плотности алюминия (ρ_{Al}), осажденного Ni-P (ρ_{NiP}) и висмута (ρ_{Bi}), г/см³;

$\rho_{Al} = 2,6989$ г/см³;

$\rho_{NiP} = 8,7$ г/см³;

$\rho_{Bi} = 9,79$ г/см³.

Ниже приведены примеры конкретного исполнения экранов из алюминия или его сплавов с нанесенным толстослойным висмутовым покрытием, используя подслои химически осажденного Ni-P. Составы электролитов висмутирования и режимы осаждения висмута выбраны из условий минимально и максимально допустимых значений растворенных в воде компонентов, а также предложенных режимов осаждения: температура 18-25°C, катодная плотность тока 7 А/дм², перемешивание со скоростью 600 об/мин или температура 60°C, катодная плотность тока 10 А/дм², перемешивание электролита со скоростью 800 об/мин. Наличие экранов из полипропилена обязательно во всех примерах конкретного исполнения. Длительность электролиза составляет от 4,5 до 12 ч до получения плотного, беспористого, равномерного висмутового покрытия без трещин и отслоений.

Коэффициенты экранирования (K_s) тестовых приборных структур экранами с нанесенным висмутовым покрытием на подложки из алюминия и его сплавов

Состав раствора	Условия осаждения висмута		Максимально достигнутая толщина Bi*, мм	Приведенная масса экрана, $d_{пр}$, г/см ²	K_s от. ед.
	Температура, °C	Катодная плотность тока, А/дм ²			
№1 [4]	60	7	0,8	0,90	12
№2	18-25	7	1,6	1,68	130
	60	10	1,95	2,03	156
№3	18-25	7	2,24	2,31	165
	60	10	2,64	2,70	165

* - толщина, при которой покрытие остается плотным, беспористым, равномерным, без видимых дефектов.

Пример 1. Радиационный экран с висмутовым покрытием получен при использовании состава № 1 и режимов осаждения: катодная плотность тока 7 А/дм², температура 60°C, перемешивание электролита со скоростью 600 об/мин, присутствие экрана из полипропилена. Скорость осаждения висмутового покрытия составляет ~180 мкм/ч. Максимально достигнутая толщина покрытия, при которой оно остается плотным, равномерным, без видимых дефектов, составляет 0,8 мм. Приведенная масса экрана 0,9 г/см², коэффициент экранирования тестовой приборной структуры 12.

Пример 2. Радиационный экран с висмутовым покрытием получен при использовании состава № 2 и режимов осаждения: катодная плотность тока 7 А/дм², комнатная температура (18-25)°C, перемешивание электролита со скоростью 600 об/мин, присутствие экрана из полипропилена. Скорость осаждения висмутового покрытия составляет ~180 мкм/ч. Максимально достигнутая толщина покрытия, при которой оно остается плотным, равномерным, без видимых дефектов, составляет 1,6 мм. Приведенная масса

экрана 1,68 г/см², коэффициент экранирования тестовой приборной структуры 130.

Пример 3. Радиационный экран с висмутовым покрытием получен при использовании состава № 2 и режимов осаждения: катодная плотность тока 10 А/дм², температура 60°C, перемешивание электролита со скоростью 800 об/мин, присутствие экрана из полипропилена. Скорость осаждения висмутового покрытия составляет ~210 мкм/ч, максимально достигнутая толщина, при которой оно остается плотным, равномерным, без видимых дефектов, составляет 1,95 мм. Приведенная масса экрана 2,03 г/см², коэффициент экранирования тестовой приборной структуры 156.

Пример 4. Радиационный экран с висмутовым покрытием получен при использовании состава № 3 и режимов осаждения: катодная плотность тока 7 А/дм², комнатная температура (18-25)°C, перемешивание электролита со скоростью 600 об/мин, присутствие экрана из полипропилена. Скорость осаждения висмутового покрытия составляет ~190 мкм/ч, максимально достигнутая толщина, при которой оно остается плотным, равномерным, без видимых дефектов, составляет 2,24 мм. Приведенная масса экрана 2,31 г/см², коэффициент экранирования тестовой приборной структуры 165.

Пример 5. Радиационный экран с висмутовым покрытием получен при использовании состава № 3 и режимов осаждения: катодная плотность тока 10 А/дм², температура 60°C, перемешивание электролита со скоростью 800 об/мин, присутствие экрана из полипропилена. Скорость осаждения висмутового покрытия составляет ~220 мкм/ч, максимально достигнутая толщина, при которой оно остается плотным, равномерным, без видимых дефектов, составляет 2,64 мм. Приведенная масса экрана 2,7 г/см², коэффициент экранирования тестовой приборной структуры 165.

Примеры конкретного исполнения и данные таблицы показывают, что применение предлагаемого способа нанесения толстослойного висмутового покрытия на алюминий и его сплавы, используя подслоя химически осажденного Ni-P (~5 мкм) позволяет получить экраны с высокой защитной способностью изделий микроэлектроники от ионизирующих излучений.

Источники информации.

1. Гальванотехника. Справочник/Под ред. А.М. Гинберга, А.Ф. Иванова и Л.Л. Кравченко. Москва. Металлургия, 1987, с. 309.

2. Мельников П.С. Справочник по гальваническим покрытиям в машиностроении. М. Машиностроение, 1979, с. 145.

3. Грабчиков С.С., Ластовский С.Б., Цыбульская Л.С. и др. Электрохимически осажденные покрытия на основе висмута для защиты от воздействия электронного излучения//Актуальные проблемы физики твердого тела. Сб. докл. VII Междунар. науч. конф., Минск, 22-25 ноября 2016 г. В 3 т. ГНПО "ГНПЦ по материаловедению НАН Беларуси"; ред. колл. Н.М. Олехнович (пред.) и [др.], т. 3, 2016, с. 244-247.

4. Yajima S., Sadana Y.N. Some Aspects of Bismuth Deposition from Per-chlorate Baths//Metal Finishing. 1975, № 9, p. 38-39.

5. ГОСТ 9.305-84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. М. Изд-во стандартов. 1990, с. 196-197.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ нанесения толстослойного висмутового покрытия на алюминий и его сплавы для создания радиационных экранов, заключающийся в том, что предварительно подготавливают поверхность подложки, проводят химическое осаждение покрытия никель-фосфор при температуре 85-95°C в течение 20-30 мин, затем осуществляют электрохимическое осаждение висмутового покрытия из электролита состава, г/л: оксид висмута - 90-120, хлорная кислота - 400-450, синтанол - 0,5-1,0, резорцин - 0,5-1,0, вода - остальное, при температуре 18-60°C, катодной плотности тока 7-10 А/дм², перемешивании электролита со скоростью 600-800 об/мин в присутствии экранов из химически стойких диэлектрических материалов.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2