

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201800261** (13) **A1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**(43) Дата публикации заявки
2019.10.31(22) Дата подачи заявки
2018.04.04(51) Int. Cl. *C23C 28/00* (2006.01)
C23C 18/18 (2006.01)
C23C 18/32 (2006.01)
C23C 18/36 (2006.01)
C23C 18/50 (2006.01)
C25D 3/56 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)(54) **СПОСОБ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА КРЕМНИЙ**

(96) 2018/ЕА/0023 (ВУ) 2018.04.04

(71) Заявитель:
**УЧРЕЖДЕНИЕ БЕЛОРУССКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА "НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ" (НИИ
ФХП БГУ) (ВУ)**(72) Изобретатель:
**Воробьева Татьяна Николаевна,
Врублевская Ольга Николаевна,
Галуза Мария Геннадьевна, Кудако
Антон Александрович, Хасьянов
Алексей Михайлович, Елисева
Валерия Романовна (ВУ)**

(57) Изобретение относится к области осаждения из растворов пленок металлов на монокристаллический кремний, что необходимо в производстве интегральных схем, диодов, транзисторов и др. изделий электронной техники для создания структуры полупроводниковых кристаллов с металлизацией. Задачей изобретения является создание способа осаждения из растворов многослойных металлических структур на монокристаллическом кремнии, позволяющего исключить использование драгоценных металлов для активации его поверхности и последовательно наносить барьерный адгезионный и токопроводящий слои силицида никеля и Ni-P, а также контактный способный к пайке слой Ni-

Sn до суммарной толщины 2,0-2,5 мкм, отличающиеся хорошей адгезией, достаточной для выдерживания процессов резки кремния без отслаивания металла, способностью к пайке с высокой прочностью паяного соединения и сохранностью этой способности не менее года. Решение поставленной задачи достигается тем, что в отличие от прототипа предлагаемый способ включает травление кремниевых пластин в две стадии сначала в 40% растворе HF в течение 6 мин, затем - в растворе NH₄F 20 г в 1 дм³ концентрированной HNO₃ в течение 1 мин при комнатной температуре; активацию в растворе, содержащем 6-30 г/дм³ NiCl₂·6H₂O, 40 см³/дм³ HF и 10 см³/дм³ HCl в течение 3 мин при 60°C; нанесение слоя Ni-P из раствора, включающего (г/дм³): NiCl₂·6H₂O - 37, NaH₂PO₂ - 12, (NH₄)₂HC₆H₅O₇ - 85, NH₄Cl - 62, NH₃·H₂O - 25 в течение 3,5-4,5 мин при температуре 95-99°C; формирование барьерного адгезионного токопроводящего слоя путем термической обработки в атмосфере аргона при температуре 760°C в течение 20 мин с удалением частично окисленного слоя никеля в азотно-кислом растворе фторида аммония и освежением полученной поверхности в растворе химического никелирования состава (г/дм³): Ni(CH₃COO)₂·4H₂O - 25, NaH₂PO₂ - 25, NaCH₃COO - 15, глицин - 20 в течение 4-7 мин при 85°C; осаждение контактного способного к пайке слоя Ni-Sn из электролита состава (г/дм³): NiCl₂·6H₂O - 100, SnCl₂·2H₂O - 20, NaF - 30, pH 4,0 в течение 3,0-3,5 мин при 50°C и плотности тока 0,75 А/дм².

A1**201800261****201800261****A1**

СПОСОБ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА КРЕМНИЙ

Изобретение относится к области осаждения из растворов пленок металлов на монокристаллический кремний, что необходимо в производстве интегральных схем, диодов, транзисторов и др. изделий электронной техники для создания структуры полупроводниковых кристаллов с металлизацией.

Сложный и многостадийный процесс металлизации включает последовательное нанесение на пластины кремния металлических пленок, выполняющих определенные функции: барьерных слоев, предотвращающих диффузию и электромиграцию в кремний атомов металлов; слоев, обеспечивающих невыпрямляющий контакт; проводников электрического тока; слоев для пайки, сварки, защиты от окисления при длительном хранении и др. [1–3]. Важнейшими требованиями, предъявляемыми к таким последовательно нанесенным слоям, являются хорошее сцепление с основой (гладкой поверхностью кремния) и между собой, мелкозернистость, беспористость, однородность, равнотолщинность, способность к пайке, сохраняющаяся длительное время. В современной электронике для получения многослойных структур «кремний – металл» обычно используют вакуумные методы нанесения пленок: термическое испарение, катодное, магнетронное, плазменное напыление. Недостатками указанных способов являются их высокая стоимость, энергоемкость, необходимость дорогостоящего оборудования и специальных производственных помещений, трудности получения пленок из сплавов с заданным соотношением металлов или содержащих летучие компоненты, например, фосфор. Определенные проблемы возникают при необходимости создания многослойных структур, обеспечения однородности состава, равномерности и достаточной толщины пленок.

Альтернативный способ получения многослойных структур – осаждение металлов и сплавов из растворов. Процессы контактного, химического и электрохимического осаждения металлических пленок являются простыми и недорогими, характеризуются возможностью регулировать микроструктуру пленок, создавать нанозернистые слои, получать сплавы и многослойные структуры, варьировать их состав и толщину в широких пределах, обеспечивать однородность состава и равномерность толщины слоев. Все это в совокупности позволяет получать изделия нового качества простыми и дешевыми методами и перспективно для использования в электронной технике [4].

Реализовать потенциальные возможности процессов осаждения пленок металлов на кремниевые пластины из растворов крайне непросто из-за трудностей в обеспечении требуемой адгезии к подложке и сцепления пленок друг с другом в случае многослойных структур, ограничений из-за плохой адгезии пленок в их толщине, а также по причинам наличия в пленках пор и внутренних напряжений, необходимости активировать поверхность кремния наночастицами благородных металлов для придания образцам каталитической активности в реакциях восстановления металлов из растворов.

При создании на кремниевых пластинах многослойных структур из пленок золота, серебра, меди, алюминия, олова, свинца и их сплавов требуется формировать барьерные адгезионные слои, предотвращающие диффузию и электромиграцию в кремний атомов металлов. Обычно они представляют собой тонкие пленки тугоплавких металлов (титана, вольфрама) или соединений переходных металлов (нитридов, карбидов, силицидов титана, никеля и некоторых других), хотя наряду с ними можно использовать для указанных целей пленки никель–фосфор, осаждаемые из растворов [4, 5]. Наряду с барьерными функциями пленки Ni–P могут играть роль токопроводящего подслоя для электрохимического осаждения на них других металлов. Для увеличения адгезии пленок можно использовать термическую

обработку пленок никеля на кремнии, в процессе которой образуется барьерный слой силицида никеля [6]. Таким образом, сокращается число операций и слоев, что не только экономически выгодно, но обеспечивает повышение выпуска годных изделий.

Осаждать металлические пленки из растворов на кремний можно с использованием процессов контактного вытеснения. Этим способом наносят пленки металлов с более высоким, чем у кремния, электродным потенциалом, например, меди [7–10], золота [11], палладия и серебра [12]. Ни один из указанных металлов не может выполнять функции барьерного и адгезионного слоя, в качестве которого наиболее пригодны пленки Ni-P [4] и/или силицида никеля [6].

В принципе, на кремнии возможно также контактное осаждение никеля, однако это осуществимо лишь при условии смещения значений электродных потенциалов никеля и кремния для увеличения электродвижущей силы до значений, достаточных для протекания реакции вытеснения никеля(II) из раствора. Увеличить электродвижущую силу можно, проводя процесс в среде, где присутствуют фторид-ионы, образующие комплексные ионы SiF_6^{2-} , в результате чего электродный потенциал кремния смещается в область отрицательных значений. К сожалению, при наличии фторид-ионов электродный потенциал никеля также понижается вследствие комплексообразования. Еще большие затруднения связаны с тем, что при окислении кремния как кислородом воздуха, так и другими окислителями в водной среде, формируются оксидные пленки, препятствующие дальнейшему окислению кремния. Никель также легко окисляется кислородом с образованием оксида, что может привести к пассивации поверхности контактно осаждаемой пленки никеля. Вероятно поэтому литературные данные о контактном осаждении никеля на кремний немногочисленны. Известны сведения о получении лишь тонких пленок никеля, не способных выполнять функции барьерного и адгезионного слоя и подслоя для других металлов. Для получения этих

пленок используют растворы соли никеля в присутствии фторид-ионов в щелочной среде, в то время как из подкисленных растворов осаждение никеля на кремнии не происходит [13–16].

Альтернативой является химическое осаждение пленок Ni-P на кремний, содержащий каталитически активные частицы палладия или золота [4, 17–20]. В принципе, эти частицы можно нанести контактным осаждением на кремний из растворов. При этом для активации поверхности кремния с целью последующего химического осаждения никеля используют драгоценные металлы. Другой известный способ активации поверхности металлов, полупроводников и диэлектриков палладием заключается в использовании растворов SnCl₂ и PdCl₂ [17–20]. Так, проведение операции обработки поверхности в подкисленных растворах SnCl₂, а затем в воде приводит к образованию пленки гидроксосоединений Sn(II), выполняющей функции адгезионного подслоя и восстановителя палладия(II). Образующиеся частицы палладиевого катализатора обеспечивают химическое восстановление меди (реже никеля) из растворов.

Реализация такого способа весьма затруднена вследствие плохой адгезии пленок никеля к поверхности кремния, которая является гладкой и практически не содержит функциональных групп, способных обеспечить взаимодействие осаждаемого металла с кремнием.

Для увеличения адгезии используют травление кремниевых пластин в кислотах и щелочах [17, 18, 20–22], их анодирование с созданием слоя аморфного кремния [12]. В работах [17, 18] показано, что при щелочном травлении кремниевых пластин и их последующей палладиевой активации удается химическим путем осадить из раствора пленки никеля и даже осаждают на них слои других металлов и сплавов (например, медь, золото, палладий, сплавы никель–палладий, олово–медь) до суммарной толщины 2–7 мкм. В указанных работах для активации поверхности кремния использовали драгоценный металл – палладий.

Наиболее близок к заявляемому способ, описанный в патенте [17], в котором для получения барьерного адгезионного слоя никель–фосфор на монокристаллическом кремнии после травления пластины кремния в щелочном растворе, сенсбилизации в водно-спиртовом растворе SnCl_2 и активации в водном растворе PdCl_2 , проводят химическое осаждение никеля из слабокислого ацетатно-гипофосфитного раствора.

Недостатки указанного способа – использование драгоценного металла – палладия, для активации поверхности кремния перед химическим осаждением никеля, а также небольшие толщина (0,20–0,25 мкм) и адгезия получаемого слоя Ni–P. Необходимость увеличения толщины первичной химически осажденной пленки Ni–P обусловлена тем, что при отжиге пленок, требуемом для повышения адгезии и формирования барьерного слоя силицида никеля необходимой толщины, никель может полностью превратиться в силицид, что делает невозможным дальнейшее химическое или электрохимическое осаждение металлов из растворов. Недостаточность адгезии слоя никеля (или никеля вместе с его силицидом) даже при небольшой указанной выше толщине следует из того факта, что в патенте [17] рекомендуется на подслое никеля осаждать слои только из мягких, пластичных металлов и сплавов (меди, золота, олова и их сплавов). Сплавы, обладающие повышенной твердостью, износостойкостью и сохранностью способности к пайке в течение длительного времени (например, сплав Ni–Sn) в предлагаемый в прототипе список не входят. Кроме того, в прототипе не указано, выдерживают ли получаемые изделия процессы механической обработки (резки пластин) и пайки с высокой прочностью паяных соединений.

Задачей изобретения является создание способа осаждения из растворов многослойных металлических структур на монокристаллическом кремнии, позволяющего исключить использование драгоценных металлов для активации его поверхности и последовательно наносить барьерный адгезионный и токопроводящий слои силицида никеля и Ni–P, а также

контактный способный к пайке слой Ni-Sn до суммарной толщины 2,0–2,5 мкм, отличающиеся хорошей адгезией, достаточной для выдерживания процессов резки кремния без отслаивания металла, способностью к пайке с высокой прочностью паяного соединения и сохранностью этой способности не менее года.

Решение поставленной задачи достигается тем, что, в отличие от прототипа, кремний травят в две стадии: сначала в 40 % растворе HF в течение 6 мин, затем – в растворе NH_4F (20 г в 1 дм^3 концентрированной HNO_3) в течение 1 мин при комнатной температуре; активацию проводят в растворе, содержащем 6–30 г/дм^3 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 40 $\text{см}^3/\text{дм}^3$ HF и 10 $\text{см}^3/\text{дм}^3$ HCl в течение 3 мин при 60 °С; слой Ni-P наносят из раствора, включающего (г/дм^3): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 37; NaH_2PO_2 – 12; $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 85; NH_4Cl – 62; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 25 в течение 3,5–4,5 мин при температуре 95–99 °С; барьерный и адгезионный слой формируют путем термической обработки в атмосфере аргона при температуре 760 °С в течение 20 мин с удалением частично окисленного слоя никеля в азотнокислом растворе фторида аммония и освежением полученной поверхности в растворе химического никелирования состава (г/дм^3): $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 25; NaH_2PO_2 – 25; NaCH_3COO – 15; глицин – 20 в течение 4–7 мин при 85 °С; слой Ni-Sn наносят из электролита состава (г/дм^3): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 100; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 20; NaF – 30, pH 4,0 в течение 3,0–3,5 мин при 50 °С и плотности тока 0,75 А/дм^2 .

Реализация предложенного способа обеспечивает активацию поверхности кремния без использования драгоценных металлов, электрохимическое осаждение контактного способного к пайке слоя Ni-Sn на барьерный адгезионный и токопроводящий слой силицида никеля и Ni-P, суммарную толщину слоев металлов до 2,0–2,5 мкм, резку монокристаллического кремния без отслаивания металлических слоев, пайку с высокой прочностью паяного шва и сохранностью способности к пайке до года и более.

Следующие примеры доказывают преимущества заявляемого способа, которые состоят в исключении использования драгоценного металла для активирования кремниевых пластин, в нанесении из растворов барьерного адгезионного и токопроводящего слоев на основе силицида никеля и Ni-P, обеспечивающих электрохимическое осаждение контактного слоя к пайке слоя Ni-Sn и получение многослойных металлических структур, выдерживающих операции резки монокристаллического кремния и пайки с высокой прочностью паяного шва и сохранностью способности к пайке до года и более.

Пример 1 (прототип). Кремниевые пластины травят в 48–53 % растворе КОН в течение 10–12 мин при 83–87 °С, затем сенсibiliзируют в 0,1–0,3 % растворе SnCl₂ с нейтральной водно-спиртовой средой при объемном соотношении вода : этанол, равном 3 : 1, в течение 8–15 мин при комнатной температуре, после этого активируют в растворе, содержащем 0,3–0,6 г/дм³ PdCl₂ и 1 см³/дм³ HCl, в течение 1–3 мин при комнатной температуре. После последовательной обработки пластин в указанных растворах проводят химическое осаждение никеля в течение 2,5–3,0 мин при 40–45 °С из слабокислого ацетатно-гипофосфитного раствора № 1 следующего состава (г/дм³): Ni(CH₃COO)₂ – 28–32, NaH₂PO₂·H₂O – 35–40, NH₄CH₃COO – 25–30, малеиновый ангидрид – 0,3–0,8. В результате осаждается равномерная пленка Ni-P толщиной 0,20–0,25 мкм. При попытке дальнейшего доразрабатывания пленка отслаивается.

После осаждения никеля кремниевую пластину тщательно промывают водой и сушат обдувом теплым воздухом. Затем проводят прогрев образца в муфельной печи в течение 2 часов при 250–270 °С. Получаемый барьерный слой не отслаивается при скотч-тесте и нанесении сетки царапин. На нем возможно химическое и электрохимическое осаждение слоев никеля, меди, золота, олова, палладия, сплавов на их основе до суммарной толщины пленок 4–7 мкм, которые не отслаиваются при скотч-тесте и нанесении сетки царапин. Гальванически осажденное на пленку Ni-P паяемое покрытие из

сплава никель–олово толщиной 1 мкм частично отслаивается при осаждении и полностью отслаивается на операции резки кремниевой пластины. Растекание припоя удовлетворительное.

Пример 2. Кремниевые пластины травят в 48–53 % растворе КОН в течение 10–12 мин при 83–87 °С, затем, исключив операции сенсibilизации хлоридом олова(II) и активации хлоридом палладия, проводят химическое осаждение никеля в течение 2,5–3,0 мин при 40–45 °С из слабокислого ацетатно-гипофосфитного раствора № 1. В результате осаждается пленка Ni–P толщиной до 0,1 мкм. При попытке дальнейшего доращивания пленка отслаивается. После осаждения никеля кремниевые пластины тщательно промывают водой и сушат обдувом теплым воздухом. Затем проводят прогрев образцов в муфельной печи в течение 2 часов при 250–270 °С. Получаемая пленка характеризуется неравномерностью, отслаивается при скотч-тесте и нанесении сетки царапин и на ней невозможно дальнейшее химическое и электрохимическое осаждение слоев никеля, меди, золота, олова, палладия, а также сплавов на их основе (в том числе паяемого сплава Ni–Sn).

Пример 3. Кремниевые пластины травят в 48–53 % растворе КОН при 83–87 °С в течение 10–12 мин, затем, исключив операции сенсibilизации хлоридом олова(II) и активации хлоридом палладия, пластины обрабатывают в течение 3 мин при температуре 60 °С в растворе № 2 состава: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 6–30 г/дм³, HF – 40 см³/дм³, HCl – 10 см³/дм³. Поверхность кремния при этом приобретает каталитическую активность в реакции восстановления никеля гипофосфит-ионами. Затем проводят химическое осаждение никеля в течение 2,5–3,0 мин при 40–45 °С из слабокислого ацетатно-гипофосфитного раствора № 1. В результате осаждается пленка Ni–P толщиной до 0,2 мкм. При попытке дальнейшего доращивания пленка отслаивается. После осаждения никеля кремниевую пластину тщательно промывают водой и сушат обдувом теплым воздухом. Затем проводят прогрев образца в муфельной печи при 250–270 °С в течение 2 часов. Получаемая пленка

характеризуется неравномерностью (имеются участки, где никель отсутствует). При адгезионных испытаниях наблюдаются локальные отслаивания пленки, тем не менее, на ней возможно дальнейшее химическое и электрохимическое осаждение слоев никеля, золота, а также паяемого сплава Ni–Sn до суммарной толщины всех слоев металлов не более 0,5–1,5 мкм. При превышении этой толщины пленки металлов отслаиваются. При резке кремниевых пластин и пайке металлические покрытия отслаиваются.

Пример 4. Вместо щелочного раствора кремниевые пластины травят в 40 % растворе HF в течение 6 мин, затем, заменив палладиевую активацию, проводят их активацию в растворе № 2 в течение 3 мин при температуре 60 °С, после чего химически осаждают слой Ni–P в течение 3,0–4,5 мин при температуре 95–99 °С из раствора № 3 состава (г/дм³): NiCl₂·6H₂O – 37; NaH₂PO₂ – 12; (NH₄)₂HC₆H₅O₇ – 85; NH₄Cl – 62; NH₃·H₂O – 25. Пластины промывают водой и сушат обдувом теплым воздухом. В результате формируется неравномерная пленка никеля толщиной 0,3–0,7 мкм, которая после сушки обдувом теплым воздухом лишь частично отслаивается при скотч-тесте и нанесении сетки царапин. При меньшей длительности осаждения пленка никеля не сплошная, неравномерная, а при большей – происходит отслаивание никеля.

Как в предыдущих примерах и в соответствии с прототипом после осаждения никеля кремниевые пластины прогревают при 250–270 °С в течение 2 часов, что должно способствовать повышению адгезии никеля. После этих операций проводят химическое или электрохимическое осаждение слоев никеля, золота, а также паяемого сплава Ni–Sn до суммарной толщины всех слоев металлов не более 0,5–1,5 мкм. При превышении этой толщины пленки металлов отслаиваются. При резке кремниевых пластин и пайке металлические покрытия отслаиваются.

Пример 5. Как и в предыдущем примере, пластины травят в 40 % растворе HF в течение 6 мин, затем активируют в растворе № 2 в течение 3 мин при 60 °С и химическим путем осаждают никель из раствора № 3 в

течение 3,5–4,5 мин при температуре 95–99 °С до толщины пленки 0,4–0,7 мкм. После промывки и сушки теплым воздухом пластины с пленкой Ni–P отжигают в атмосфере аргона в течение 20 мин при температуре 760 °С. Условия отжига по сравнению с прототипом изменены (повышена температура, уменьшена длительность термообработки для увеличения адгезии пленки никеля и улучшения условий формирования барьерного слоя силицида никеля). Для удаления сформированного при отжиге слоя оксида никеля отожженные пластины обрабатывают в течение 30 с при комнатной температуре в растворе NH_4F (20 ± 2) г в 1 л концентрированной азотной кислоты, после чего следует промывка водой. Образованная на поверхности пластин пленка неравномерная, имеются темные пятна. Она выдерживает адгезионные испытания без отслаивания.

Осадить гальваническим путем на сформировавшуюся пленку силицида никеля с остатками никеля покрытия из сплава олова с никелем невозможно. Поэтому далее вновь проводят химическое осаждение никеля в течение 4–5 мин при температуре 85–90 °С (до суммарной толщины слоя Ni–P 0,7–0,9 мкм в зависимости от назначения и последующих операций) из раствора № 4 состава (г/дм³): $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 25; NaH_2PO_2 – 25; NaCH_3COO – 15; глицин – 20. Получаемая пленка неравномерна, содержит темные пятна. Тем не менее, на ней возможно химическое или электрохимическое осаждение сплава Ni–Sn до суммарной толщины всех слоев металлов 2,0 мкм. Пластины кремния с нанесенным многослойным металлическим покрытием лишь частично выдерживают адгезионные испытания липкой лентой и нанесением сетки царапин, разрезаются с локальным отслаиванием, при пайке недостаточна прочность паяного соединения.

Пример 6 (заявляемый способ). Вместо щелочного травления (по прототипу) кремниевые пластины подвергают двухстадийному травлению сначала в 40 % растворе HF в течение 6 мин, затем – в растворе NH_4F (20 ± 2) г в 1 л концентрированной азотной кислоты в течение 1 мин при

комнатной температуре. После травления вместо палладиевой активации кремниевые пластины активируют в растворе № 2 в течение 3 мин при температуре 60 °С. Затем проводят химическое осаждение никеля из раствора № 3 в течение 3,5–4,5 мин при температуре 95–99 °С. В результате формируется равномерная пленка Ni–P толщиной 0,4–0,7 мкм, которая после сушки обдувом теплым воздухом не отслаивается при скотч-тесте и нанесении сетки царапин.

Как и в примере 5, пластины кремния с нанесенным слоем никеля отжигают в атмосфере аргона при температуре 760 °С в течение 20 мин. Для удаления сформированного при отжиге слоя оксида никеля отожженные пластины обрабатывают в течение 30 с при комнатной температуре в растворе NH_4F (20 ± 2) г в 1 л концентрированной азотной кислоты, после чего следует промывка водой. Далее проводят химическое осаждение никеля из раствора № 4 в течение 7–8 мин при температуре 85 °С до суммарной толщины слоя Ni–P 1,1–1,3 мкм. Осажденное многослойное покрытие не отслаивается при скотч-тесте, нанесении сетки царапин и разрезании кремниевых пластин. Для проверки способности к электрохимическому нанесению слоя под пайку и определения прочности получаемого после пайки соединения осаждают покрытие сплавом олово–свинец (ПОС-60) толщиной 4–5 мкм из известного борфтористого электролита состава (г/дм³): $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ – 23–42, $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ –35–60, HBF_4 –40–100, клей столярный – 3–5 температура 20 °С, плотность тока 1,5 А/дм²[23]. Полученное многослойное покрытие не отслаивается при скотч-тесте, нанесении сетки царапин и резке кремниевых пластин, а также при пайке.

Полученный результат свидетельствует о достижении цели заявляемого способа – осаждении из растворов на кремниевые пластины без использования драгоценных металлов для активации их поверхности многослойных металлических структур, включающих барьерный, адгезионный и токопроводящий слои Ni–P и силицида никеля, которые отличаются хорошей адгезией, достаточной как для выдерживания процессов

резки кремниевых пластин без отслаивания металла, так и нанесения сплава олово-свинец с последующей пайкой, обеспечивающей высокую прочность паяного соединения.

Пример 7 (заявляемый способ). Как и в предыдущем примере, кремниевые пластины подвергают двухстадийному травлению, активируют в растворе № 2, осаждают из раствора № 3 пленку никеля толщиной 0,4–0,7 мкм, после промывки и сушки пластины кремния отжигают в атмосфере аргона, затем обрабатывают в растворе фторида аммония в концентрированной азотной кислоте и проводят химическое осаждение никеля из раствора № 4 в течение 4,0–4,5 мин при температуре 90 °С до толщины слоя Ni-P 1,0–1,1 мкм. Затем, в отличие от примера 6, электрохимическим путем осаждают слой никеля толщиной 1 мкм в течение 4 мин при температуре 50 °С и плотности тока 1,0 А/дм² из раствора № 6 состава (г/дм³): NiSO₄·7H₂O – 120, NH₄Cl – 15, H₃BO₃ – 15; pH 5,0–5,5 [25].

Полученное многослойное покрытие равномерно, без пятен, не отслаивается при скотч-тесте, нанесении сетки царапин и резке кремниевых пластин. Для обеспечения способности к пайке на полученный образец наносят, как в примере 6, электрохимически сплав олово–свинец с толщиной слоя 4–5 мкм. Многослойное покрытие не отслаивается при скотч-тесте, нанесении сетки царапин и резке кремниевых пластин, образует при пайке шов с высокой прочностью.

Полученный результат также свидетельствует о достижении цели заявляемого способа – осаждении из растворов на кремниевые пластины барьерных, адгезионных и токопроводящих слоев Ni-P и силицида никеля, которые отличаются хорошей адгезией, достаточной как для выдерживания процессов последующего гальванического никелирования и осаждения слоя олово–свинец, резки кремниевых пластин без отслаивания металла, последующей пайки, обеспечивающей высокую прочность паяного соединения.

Пример 8 (заявляемый способ). Как и в двух предыдущих примерах, кремниевые пластины подвергают двухстадийному травлению, активируют в растворе № 2, осаждают из раствора № 3 пленку никеля толщиной 0,4–0,7 мкм, после промывки и сушки пластины кремния отжигают в атмосфере аргона, затем обрабатывают в растворе фторида аммония в концентрированной азотной кислоте и проводят химическое осаждение никеля из раствора № 4 в течение 4–5 мин при температуре 85–90 °С (до суммарной толщины слоя Ni–P 1,0–1,3 мкм). Далее для пайки наносят электрохимически сплав никель–олово толщиной $1,0 \pm 0,1$ мкм в течение 3,0–3,5 мин при температуре (50 ± 2) °С и плотности $0,75$ А/дм² из раствора № 5 состава (г/дм³): NiCl₂·6H₂O – 100; SnCl₂·2H₂O – 20; NaF – 30, pH $4,0 \pm 0,2$. Состав раствора осаждения сплава никель–олово и условия проведения процесса на медной фольге обоснованы в работе авторов заявляемого способа [24]. Полученное многослойное покрытие не отслаивается при скотч-тесте, нанесении сетки царапин и резке кремниевых пластин. Покрытие хорошо смачивается припоем, причем смачиваемость не ухудшается в течение года и более. При пайке образуется прочное соединение.

Полученный результат свидетельствует о решении задачи заявляемого способа – не только осаждении из растворов на монокристаллический кремний без использования драгоценного металла адгезионных барьерных токопроводящих слоев силицида никеля и Ni–P, но и нанесении на них контактного способного к пайке слоя олово–никель, обеспечивающего сохранность способности к пайке более года и высокую прочность паяного шва.

Свойства полученных в разных примерах пленок на кремнии приведены в таблице.

Характеристика операций получения, состава и свойств многослойных металлических структур на кремниевых пластинах

Характеристика	Отличие операций получения многослойных металлических структур на кремниевых пластинах от прототипа							
	Пример 1 (прототип)	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6, заявляемый способ	Пример 7, заявляемый способ	Пример 8, заявляемый способ
	–	Исключение палладиевой активации (отсутствие операций sensibilization хлоридом олова(II) и активации хлоридом палладия)	Замена палладиевой активации (операций sensibilization хлоридом олова (II) и активации хлоридом палладия) активацией в растворе № 2 на основе хлорида никеля	Замена щелочного травления на травление в водном растворе HF, палладиевой активации на активацию в растворе № 2; замена раствора химического осаждения никеля № 1 на раствор № 3	По аналогии с примером 4 после травления пластин в растворе HF беспалладиевая активация в растворе № 2 и химическое осаждение никеля из раствора № 3; изменение условий термообработки для формирования силицида никеля и введение операции удаления оксида никеля в растворе NH ₄ F в конц. HNO ₃ ; введение дополнительной операции химического осаждения никеля из раствора № 4	Введение двухстадийного травления пластин в растворах а) HF и б) NH ₄ F в конц. HNO ₃ ; как в примере 5 беспалладиевая активация в растворе № 2, химическое осаждение никеля из раствора № 3, отжиг с формированием силицида никеля и удаление оксида никеля в растворе NH ₄ F в азотной кислоте, химическое осаждение никеля из раствора № 4 и электрохимическое осаждение Sn-Pb	Все операции как в примере 6, но после химического осаждения никеля из раствора № 4 следует электрохимическое осаждение слоя никеля, а затем способного к пайке слоя олово-свинец	Все операции как в примере 6, но после химического осаждения никеля из раствора № 4 следует электрохимическое осаждение слоя никель-олово толщиной 1 мкм из раствора № 5
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Толщина барьерного адгезионного токопроводящего слоя на кремнии, мкм	0,25	0,1	0,2	0,7	0,9	1,3	1,1	1,3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Внешний вид барьерного адгезионного слоя на кремнии, его адгезия	Равномерная бездефектная пленка Ni-P, не отслаивается при адгезионных испытаниях	Неравномерная пленка Ni-P, отслаивается при адгезионных испытаниях	Неравномерная пленка Ni-P, частично отслаивается при адгезионных испытаниях	Неравномерная пленка Ni-P, частично отслаивается при адгезионных испытаниях	Неравномерная пленка силицид никеля + Ni-P, имеются темные пятна, выдерживает адгезионные испытания без отслаивания	Равномерная пленка силицид никеля + Ni-P, выдерживает адгезионные испытания	Равномерная пленка силицид никеля + Ni-P, выдерживает адгезионные испытания	Равномерная пленка силицид никеля + Ni-P, выдерживает адгезионные испытания
Электрохимическое осаждение паяемого сплава Pb-Sn или Ni-Sn. Смачиваемость покрытия припоем ПОС-61	Покрытие Pb-Sn осаждается до толщины 2 мкм, но отслаивается при пайке; покрытие Ni-Sn частично отслаивается; смачиваемость припоем удовлетворительная	Отслаивание покрытий в процессе осаждения	Частичное отслаивание Pb-Sn, полное отслаивание Ni-Sn в процессе осаждения	Частичное отслаивание Pb-Sn, полное отслаивание Ni-Sn в процессе осаждения	Покрытие Pb-Sn осаждается до толщины 3 мкм, но отслаивается при пайке; покрытие Ni-Sn частично отслаивается при осаждении, недостаточное растекание припоя	Покрытие Pb-Sn осаждается до толщины 4-5 мкм, хорошее растекание припоя	Покрытие Pb-Sn толщиной 4-5 мкм, осаждается по подслою гальванического никеля, хорошее растекание припоя	Покрытие Ni-Sn осаждается до толщины 1 мкм, хорошее растекание припоя
Резка пластин кремния с многослойным покрытием	Отслаивание слоев металла	Отслаивание слоев металла	Отслаивание слоев металла	Отслаивание слоев металла	Отслаивание слоев металла	Слои металлов не отслаиваются	Слои металлов не отслаиваются	Слои металлов не отслаиваются
Прочность крепления арматуры к кристаллу кремния с припоем, Н	0	-	-	40-50	50-80	> 200	> 200	> 200
Сохранность способности к пайке, месяцы	2	-	-	-	2	3	3	>12

Последовательно осаждаемые по заявляемому способу адгезионные барьерные токопроводящие слои и контактные способные к пайке слои, в том числе Ni–Sn, на кремниевых пластинах равномерны, не содержат пятен, не отслаиваются при адгезионных испытаниях скотчем и нанесением сетки царапин, а также при резке кремниевых пластин на фрагменты. На кремниевых пластинах в результате двухстадийного химического осаждения никеля с промежуточной термической обработкой формируется барьерный и адгезионный слой, состоящий из силицида никеля и Ni–P толщиной 1,1–1,3 мкм, обеспечивающий последующее электрохимическое осаждение никеля, его сплава с оловом, либо способного к пайке слоя олово–свинец до суммарной толщины слоя металла 2,5–7,0 мкм. Конечные покрытия хорошо смачиваются припоем ПОС-61, высока прочность крепления арматуры к кристаллу кремния с припоем (более 200 Н). В случае конечного покрытия сплавом никель–олово способность к пайке сохраняется более 12 месяцев. В случае конечного покрытия припоем олово–свинец после трех месяцев хранения смачиваемость припоем уменьшается, что является обычным явлением для этого припоя.

Сущность изобретения поясняется фиг. 1 и 2. На фиг.1 приведена фотография кристаллов кремния, содержащих многослойное покрытие силицид никеля – Ni–P – Ni–Sn с суммарной толщиной 2,5 мкм, полученное по примеру 8, после нанесения капли припоя. Фотография иллюстрирует хорошее растекание припоя.

На фиг. 2 приведены полученные методом сканирующей электронной микроскопии фотографии поперечных сколов кремниевых пластин, содержащих с обеих сторон барьерный адгезионный токопроводящий слой силицида никеля и Ni–P, а также слой припоя Pb–Sn с суммарной толщиной 7 мкм, которые осажжены по примеру 6. Видно, что слои металлов равномерные по толщине и морфологии, мелкозернистые, плотные, неразрывно связаны друг с другом. В точках, указанных на фотографиях, методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа определен состав слоев, который соответствует предполагаемому, судя по последовательности операций. Так, в точках 1, 2, 5, 6

(наружный слой припоя олово–свинец) обнаружены Pb, Sn, иногда – немного никеля и следы фосфора, которые образуют барьерный адгезионный токопроводящий слой. В точках 3, 4, соответствующих внутреннему слою Ni–P, плавно переходящему в силицид никеля, обнаружены Ni, P и Si.

Приведенные примеры 6–8, данные таблицы и фотографии доказывают, что поставленная задача осаждения из растворов на монокристаллический кремний без использования драгоценных металлов для активации их поверхности многослойных металлических структур, включающих барьерный и адгезионный слои Ni–P и силицида никеля, токопроводящий слой Ni–P и контактный способный к пайке слой Ni–Sn до суммарной толщины слоев 2,0–2,5 мкм, отличающихся хорошей адгезией, достаточной для выдерживания процессов резки кремниевых пластин без отслаивания металла, и способностью к пайке с высокой прочностью паяного соединения и сохранностью этой способности не менее года, решена.

Источники информации:

1. Пичугин, И.Г. Технология полупроводниковых приборов / И.Г. Пичугин, Ю.М. Таиров. – М.: Высшая школа, 1984. С. 246–252.
2. Тилл, У. Интегральные схемы. Материалы, приборы, изготовление / У. Тилл, Дж. Лаксон. – М.: Мир, 1985. С. 391–398.
3. Епифанов, Г.И. Твердотельная электроника / Г.И. Епифанов, Ю.А. Мома. – М.: Высшая школа, 1986. С. 143–144, 188–191, 332–338.
4. Electroless Plating: Fundamentals & Applications / Ed. by G.O. Mallory, J.B. Hajdu. Orlando : American Electroplaters and Surface Finishers Society. 1990. P. 273–291.
5. Fong, H.P. Electroless Cu deposition process on TiN for ULSI interconnect fabrication via Pd/Sn colloid activation / H.P Fong, Y.Wu, Y.Y. Wang, C. C. Wan // J. Electronic Materials. – 2003. – № 1. – P. 9–17.

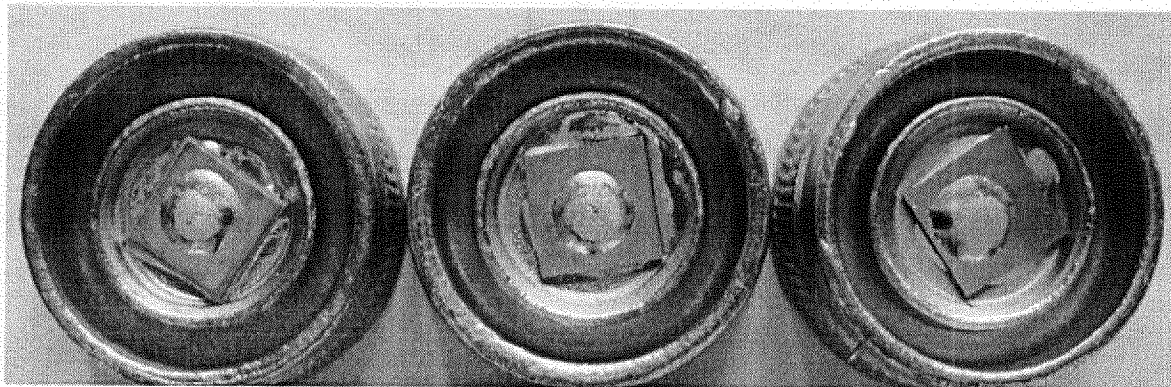
6. Hsieh, S.H. Electroless nickel deposition for front side metallization of silicon solar cells / S.H. Hsieh, J.M. Hsieh, W.J. Chen, C.C. Chuang // *Materials*. – 2017. – Vol. 10, № 8. – P. 942–948.
7. Harraz, F.A. Effect of chloride ions on immersion plating of copper onto porous silicon from a methanol solution / F.A. Harraz, T.Sakka, Y.H. Ogata // *Electrochimica Acta*. – 2002. – Vol. 47. – P. 1249–1257.
8. Magagnin, L. Adhesion evaluation of immersion plating copper films on silicon by microindentation measurements / L. Magagnin, R. Maboudian, C. Carraro // *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol. 434. – P. 100–105.
9. Sasano, J. Re-dissolution of copper deposited onto porous silicon in immersion plating / J. Sasano, R. Murota, Y. Yamauchi, T. Sakka, Y. H. Ogata // *J. Electroanal. Chem.* – 2003. – Vol. 559. – P. 125–130.
10. Balaur, E. Electron beam-treated organic monolayers as a negative resist for Cu immersion plating on Si / E. Balaur, Y. Zhang, T. Djenizian, P. Schmuki // *J. Solid State Electrochem.* – 2004. – Vol. 8. – P. 772–777.
11. Warren, S. A structure study of the electroless deposition of Au on Si(111):H / S. Warren, A. Reitzle, A. Kazimirov [et al.] // *Surf. Sci.* – 2002. – Vol. 496. – P. 287–298.
12. Pap, A.E. Simultaneous chemical silver and palladium deposition on porous silicon; FESEM, TEM, EDX and XRD investigation / A.E. Pap, K. Kordas, R. Peura, S. Leppävuori // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – Vol. 201. – P. 56–60.
13. Патент US6472310, H01L21/288; H01L21/768; опубл. 29.10.2002.
14. Xu, C. Nickel displacements deposition of porous silicon with ultrahigh aspect ratio / C. Xu, X. Zhang, K.N. Tu, Y. Xie // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – Vol. 154, № 3. P. D170–D174.
15. Yao, Y. Uniform Plating of Thin Nickel Layers for Silicon Solar Cells / Y. Yao, J. Rodriguez, J. Cui [et al.] // *Energy Procedia*. – 2013. – Vol. 38. P. 807–815.

16. Harraz, F.A. Immersion plating of nickel onto a porous silicon layer from fluoride solutions / F.A. Harraz, T. Sakka, Y.H. Ogata // *Phys. Stat. Sol.* –2003. – Vol. 197, № 1. – P. 51–56.
17. Патент BY12790, С 23С 18/31, НО 1L 21/02; опубл. 28.02.2010.
18. Воробьева, Т.Н. Осаждение из растворов многослойных пленок металлов на кремний / Т.Н. Воробьева, А.В. Кобец, О.В. Рева, О.Н. Врублевская // Сб. ст. Свиридовские чтения, Минск : БГУ, 2011. – Вып. 7. – С. 34–43.
19. Свиридов, В.В. Химическое осаждение металлов из водных растворов [Текст] / В.В. Свиридов, Т.Н. Воробьева, Т.В. Гаевская, Л.И. Степанова. – Минск: Университетское, 1987. – 270 с.
20. Talanin, V.I. Physics of the formation of microdefects in semiconducting silicon / V.I. Talanin, I.E. Talanin, D.I. Levinson // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics.* – 2003. – Vol. 6, № 4. – P. 431–436.
21. Юхневич, А.В. Поверхность монокристаллов как нанотехнологическая среда [Текст] / А.В. Юхневич // *Химические проблемы создания новых материалов и технологий.* – Минск: БГУ, 1998. – Вып. 2. – С. 483–488.
22. Tsai, Ting-Kan. The growth morphology and crystallinity of electroless Ni-P deposition on silicon / Ting-Kan Tsai, Chuen-Guang Chao // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – Vol. 233, Iss. 1–4. – P. 180–190.
23. Вячеславов, П.М. Электролитическое осаждение сплавов / П.М. Вячеславов. – Л.: Машиностроение, 1986. С. 30–34.
24. Воробьева, Т.Н. Зависимость состава, микроструктуры и свойств электрохимических покрытий Ni–Sn от условий осаждения из фторидно-хлоридного электролита / Т.Н. Воробьева, А.А. Кудако // *Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия.* – 2017. – № 2. – С. 28–35.
25. Теория и практика электроосаждения металлов / Ю.Д. Гамбург, Дж. Зангари; пер. с англ. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2015. С. 328–335.

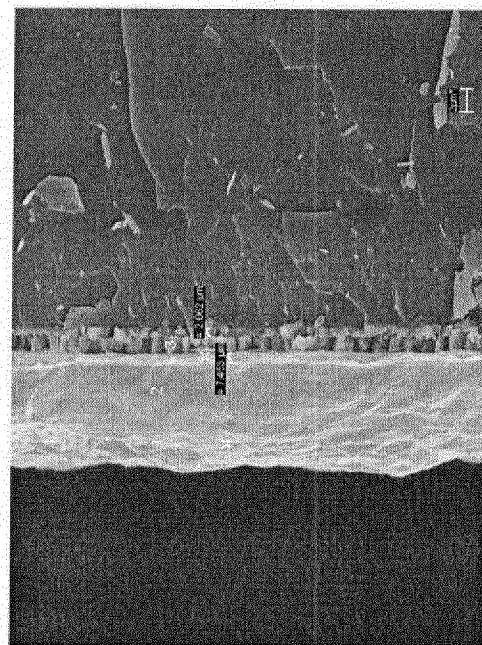
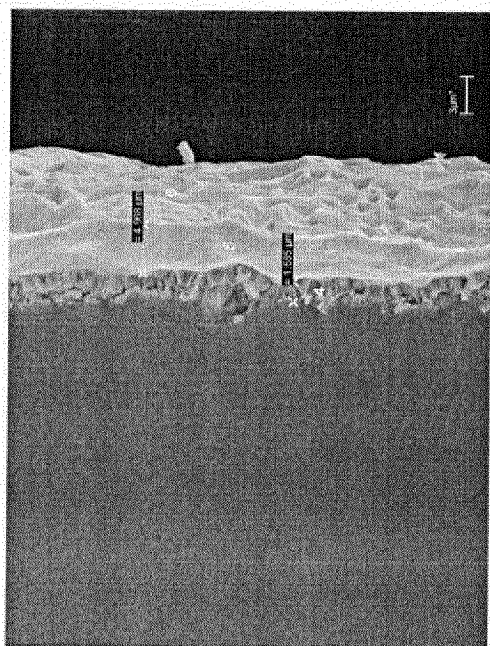
Формула изобретения

Способ осаждения из растворов многослойных металлических структур на монокристаллическом кремнии, включающий травление кремния, придание его поверхности каталитической активности в реакции восстановления никеля гипофосфит-ионами, химическое осаждение пленки Ni-P, формирование барьерного и адгезионного слоя, химическое или электрохимическое осаждение металла, отличающийся тем, что кремний травят в две стадии сначала в 40 % растворе HF в течение 6 мин, затем – в растворе NH_4F 20 г в 1 дм^3 концентрированной HNO_3 в течение 1 мин при комнатной температуре; активацию проводят в растворе, содержащем 6–30 г/дм^3 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 40 $\text{см}^3/\text{дм}^3$ HF и 10 $\text{см}^3/\text{дм}^3$ HCl в течение 3 мин при 60 °С; слой Ni-P наносят из раствора, включающего (г/дм^3): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 37, NaH_2PO_2 – 12, $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 85, NH_4Cl – 62, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 25 в течение 3,5–4,5 мин при температуре 95–99 °С; барьерный и адгезионный слой формируют путем термической обработки в атмосфере аргона при температуре 760 °С в течение 20 мин с удалением частично окисленного слоя никеля в азотнокислом растворе фторида аммония и освежением полученной поверхности в растворе химического никелирования состава (г/дм^3): $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 25, NaH_2PO_2 – 25, NaCH_3COO – 15, глицин – 20 в течение 4–7 мин при 85 °С; контактный способный к пайке слой Ni-Sn наносят из электролита состава (г/дм^3): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 100, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 20, NaF – 30, pH 4,0 в течение 3,0–3,5 мин при 50 °С и плотности тока 0,75 А/дм^2 .

СПОСОБ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА КРЕМНИЙ



Фиг. 1.



Фиг. 2.

ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ
ПОИСКЕ(статья 15(3) ЕАПК и правило 42
Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

201800261

Дата подачи: 04 апреля 2018 (04.04.2018)		Дата испрашиваемого приоритета:	
Название изобретения: Способ осаждения из растворов многослойных металлических структур на кремний			
Заявитель: УЧРЕЖДЕНИЕ БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА "НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ"			
<input type="checkbox"/> Некоторые пункты формулы не подлежат поиску (см. раздел I дополнительного листа) <input type="checkbox"/> Единство изобретения не соблюдено (см. раздел II дополнительного листа)			
А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:			
	C23C 28/00	(2006.01)	
	C23C 18/18	(2006.01)	
	C23C 18/32	(2006.01)	
	C23C 18/36	(2006.01)	
	C23C 18/50	(2006.01)	
	C25D 3/56	(2006.01)	
	H01L 21/02	(2006.01)	
Согласно Международной патентной классификации (МПК) или национальной классификации и МПК			
Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:			
Минимум просмотренной документации (система классификации и индексы МПК)			
C23C 18/00, 18/16-18/32, 18/36, 18/50, C25D 3/00, 3/02, 3/56, C23C 28/00, H01L 21/00, 21/02			
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в область поиска:			
В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ			
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей		Относится к пункту №
A	BY 12790 C1 (УЧРЕЖДЕНИЕ БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА "НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ") 28.02.2010		1
A	BY 17596 C1 (УЧРЕЖДЕНИЕ БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА "НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ") 30.10.2013		1
A	SU 1180404 A (ВСЕСОЮЗНЫЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. В.И. ЛЕНИНА) 23.09.1985		1
A	SU 808563 A1 (ВЛАДИМИРСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ) 28.02.1981		1
<input checked="" type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы В		<input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении	
* Особые категории ссылочных документов:			
"А"	документ, определяющий общий уровень техники		"Г"
"Е"	более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее		более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
"О"	документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.		"Х"
"Р"	документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета		документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности
"D"	документ, приведенный в евразийской заявке		"У"
			документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории
			"&"
			документ, являющийся патентом-аналогом
			"L"
			документ, приведенный в других целях
Дата действительного завершения патентного поиска:		07 ноября 2018 (07.11.2018)	
Наименование и адрес Международного поискового органа:		Уполномоченное лицо :	
Федеральный институт промышленной собственности		А.Р. Комарова	
РФ, 125993, Москва, Г-59, ГСП-3, Бережковская наб., д. 30-1. Факс: (499) 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА		Телефон № (499) 240-25-91	

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ

Номер евразийской заявки:

201800261

ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ (продолжение графы В)		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	US 5583073 A (NATIONAL SCIENCE COUNCIL) 10.12.1996	1
A	JPH 01185920 A (FUJI ELECTRIC CO LTD) 25.07.1989	1