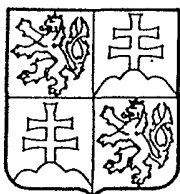


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 479

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl. ⁴
H 01 G 4/10

(21) PV 7472 - 88.0

(22) Přihlášeno 15 11 88

(40) Zveřejněno 12 09 89

(45) Vydáno 22 01 91

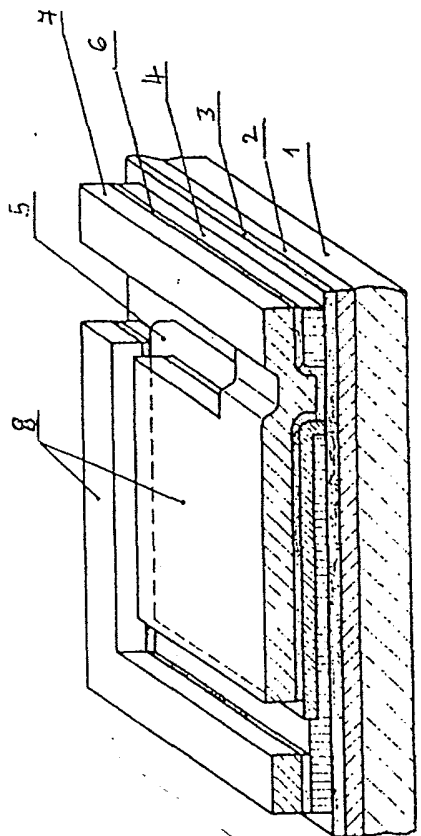
(75) Autor vynálezu

HEŘMANSKÝ VOJTĚCH ing. CSc.,
POTOČEK JOSEF ing.,
PATOČKA ZDENĚK ing., HRADEC KRÁLOVÉ

(54)

Způsob výroby tenkovrstvého tantalového kondenzátoru

(57) Způsob výroby tenkovrstvých struktur tantalových kondenzátorů vytvořených na podložkách keramických nebo skleněných se používá při výrobě hybridních integrovaných obvodů. Způsob výroby využívá vhodné kombinace mokrého a plasmatického způsobu odstraňování fotorezistu, spolu s účinkem kombinovaného čištění v kapalinách. Rozpojení anodizačních propojek je přeneseno až do fáze po nanesení systému vodivých vrstev, horní elektrody a kontaktů. Výtěžnost výroby tenkovrstvého tantalového kondenzátoru je při uvedeném způsobu výroby 90 % a výše, zároveň je dosaženo zlepšení elektrických vlastností.



Vynález se týká způsobu výroby tenkovrstvých tantalových kondenzátorů, připravených tenkovrstvou technologií a řeší zvýšení výtěžnosti technologického procesu a zlepšení elektrických vlastností vyráběných kondenzátorů.

Dosavadní způsoby výroby kondenzátorů tantalovou technologií tenkých vrstev jsou založeny na vytváření sendviče vrstev spodní elektroda - dielektrikum - horní elektroda, přičemž jednotlivé vrstvy nebo soustavy vrstev mají účelně zvolené geometrické rozměry. Tato struktura se vytváří na keramické, skleněné nebo křemíkové podložce za použití fotolitografického postupu a na jedné podložce se zpravidla vytváří technikou opakovaných obrazců více kondenzátorů současně.

Spodní elektroda je z materiálu na bázi tantalu alfa-tantal, beta-tantal, nízkohus-
totní tantal, nitrid tantalu, popřípadě tantal obsahující další prvky, například kyslík, křemík, hliník a podobně. Nejčastější metodou nanášení tenké vrstvy materiálu spodní elektrody je katodové naprašování, ale lze použít i jiných metod, například vakuového napaření elektronovým svazkem. Spodní elektroda může sestávat i z více vrstev, s cílem zlepšení vlastností kondenzátorů. Používá se například sendviče vrstev hliník-tantal, hliník zvyšuje vodivost spodní elektrody a kondenzátor má lepší chování při vyšších kmitočtech, nebo sendviče vrstev alfa-tantal bohatší dusíkem - alfa-tantal chudší dusíkem, vyšší obsah dusíku umožní lepší růst vrstvy na podložce, nižší obsah dusíku lepší elektrické chování kondenzátoru; kondenzátory lze vytvářet na podložkách s méně hladkým povrchem, jako je například neglazovaný mikrokrnný korund. Dielektrikum se nejčastěji vytváří anodickou oxidací části tloušťky vrstvy materiálu spodní elektrody ve vhodném elektrolytu, nejprve za konstatního proudu, potom za konstatního napětí. Lze však použít i jiných postupů, například oxidace v kyslíkovém plazmatu, v přehřáté vodní páře a podobně, popřípadě lze dielektrikum nanášet katodovým naprašováním. Používá-li se metody konverze části materiálu spodní elektrody na dielektrikum, je typické, že fyzikálně chemické vlastnosti materiálu spodní elektrody v rozsáhlé míře ovlivňují vlastnosti dielektrika - jeho elektrické vlastnosti, odolnost vůči zvýšeným teplotám a podobně. Materiálem horní elektrody bývá nejčastěji kombinace vrstev zajišťujících dobré spojení s dielektrikem a dobrou elektrickou vodivost, pájitelnost nebo svařitelnost elektrody. Nejčastěji se používá vrstvy typu chrom/zlato, nikl-chrom/zlato, nikl/zlato, nikl/hliník, nitrid tantalu/titan/zlato a další.

Správných geometrických rozměrů se dosahuje subtraktivními a aditivními fotolitografickými metodami za použití fotorezistu. Příkladem subtraktivních metod je selektivní "mokré" chemické leptání, leptání v nízkotlakém plazmatu, leptání odprašováním a podobně. Místa na substrátu, kde má vrstva zůstat zachována, se chrání maskou ze světlocitlivého laku, fotorezistu, připravenou fotolitografickou technikou. Příkladem aditivních metod je selektivní anodická oxidace nebo selektivní galvanické zlacení. V tomto případě je maska z fotorezistu vytvořena tak, že se vrstva příslušným procesem vytváří pouze na žádoucích místech.

Celý postup výroby tenkovrstvých kondenzátorů je značně složitý a představuje sled technologických operací, které musí být v náležitě vazbě a musí být provedeny co nejdokonalším způsobem. Podstatným problémem výroby je zachování, popřípadě obnovení čistoty vrstev a jejich povrchů v průběhu vytváření kondenzátorové struktury, v úzké vazbě na způsob odstraňování fotorezistorové masky po provedeném fotolitografickém zpracování. Náležitá čistota a manipulace ovlivňují jak vlastnosti kondenzátorů, tak výtěžnost výrobního procesu a tedy i jejich cenu. Velmi důležitý je zejména charakter a čistota povrchu tantalové vrstvy spodní elektrody po jejím fotolitografickém zpracování, protože případné nečistoty nebo nevhodný charakter povrchu, například aktivovaný plastimatickým

sejmutím rezistu; negativně ovlivňují vlastnosti dielektrika, vytvářeného anodickou oxidací této vrstvy. Dležitý je také způsob, jakým se v anodizované struktuře odstraňují anodizační propojky, které jsou při vytváření více kondenzátorů na jedné podložce nezbytné, protože při tom nesmí dojít k nežádoucímu chemickému nebo mechanickému působení na vytvořené dielektrikum. Velmi důležitou je také čistota vrstevového rozhraní dielektrikum/systém horní elektrody, která v podstatné míře ovlivňuje kvalitu kondenzátoru, a ze stejného důvodu i způsob čištění hotové kondenzátorové struktury před stabilizačním tepelným zpracováním.

V současné době nejsou známy způsoby čištění a odstraňování fotorezistorové masky v jednotlivých fázích realizace kondenzátorové struktury, které by zajistily odpovídající výtěžnost, vhodné elektrické vlastnosti kondenzátorů, zejména ztrátového činitele a jeho rozptylu. Výtěžnost se dosud pohybovala v oblasti 40 %, střední hodnota ztrátového činitele byla větší než $30 \cdot 10^{-4}$ při hodnotě variačního koeficientu cca 30 %.

Nevýhody současného stavu techniky řeší způsob výroby tenkovrstvého tantalového kondenzátoru vytvořeného na keramické, skleněné nebo křemíkové podložce se spodní elektrodou z tenké vrstvy na bázi tantalu, dielektrikem vytvořeným selektivní anodickou oxidací materiálu spodní elektrody a vrchní elektrodou ze soustavy tenkých vodivých vrstev, přičemž se zhotovení této struktury provádí metodou fotolitografického zpracování za použití fotorezistu, podle výkresu, jehož podstatou je, že po fotolitografickém zpracování spodní elektrody se fotorezistorová maska odstraňuje mokřým způsobem, především za použití organických rozpouštědel na bázi chlorovaných alifatických uhlovodíků, povrch této vrstvy se dále čistí kombinovaným praním v oxidačním činidle s výhodou ve vroucím peroxidu vodíku o koncentraci 5 až 35 % hmot., ultrazvukovým praním v polárním rozpouštědle s výhodou v izopropylalkoholu a praním v deionizované vodě o vodivosti menší než $2 \mu\text{S}/\text{cm}$, přičemž po provedené selektivní anodické oxidaci se fotorezistorová maska odstraní spálením v nízkoteplotním kyslíkovém plasmatu a oxidovaná struktura se čistí stejným způsobem jako vrstva spodní elektrody, přičemž odleptání anodizačních propojek se provádí za po napaření soustavy vrstev horní elektrody a fotorezistorová maska se opět odstraní mokřým způsobem za použití organických rozpouštědel na bázi chlorovaných alifatických uhlovodíků, kdežto fotorezistorová maska použitá pro následné tvarování horní elektrody a kontaktů kondenzátoru se odstraní spálením v nízkoteplotním kyslíkovém plasmatu, přičemž hotová struktura tenkovrstvého kondenzátoru se opět čistí kombinovaným praním v peroxidu vodíku, polárním rozpouštědle a deionizované vodě o vodivosti menší než $2 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Způsob výroby tenkovrstvého tantalového kondenzátoru podle vynálezu používá vhodné kombinace mokrého a plazmatického způsobu odstraňování fotorezistu spolu s účinkem kombinovaného čištění v kapalinách. Způsob výroby zajišťuje i vhodné odstranění anodizačních propojek. Rozpojení anodizačních propojek je přeneseno až do fáze po nanesení systému vodivých vrstev horní elektrody a kontaktů, čímž je anodizovaná struktura přirozeným způsobem chráněna před poškozením. Ve svém celku způsob výroby podle vynálezu zajišťuje to, že v jednotlivých fázích výroby kondenzátoru je zachována vysoká čistota zpracovávaných vrstev a vrstva dielektrika je chráněna před nepříznivými chemickými nebo mechanickými vlivy. Výtěžnost výroby tenkovrstvého tantalového kondenzátoru je při uvedeném způsobu výroby 90 % a výše. Zároveň je dosaženo zlepšení elektrických vlastností.

Na připojeném výkresu je znázorněn schématický řez vytvářené kondenzátorové struktury. Křemíková podložka 1 s vytvořenou vrstvou 2 oxidu křemičitého je opatřena vrstvou 3 termicky vytvořeného oxidu tantalického. Vrstva 4 spodní elektrody je tvořena α -tantalem dopovaným dusíkem. Na dielektrické vrstvě 5 je nanášena vrstva 6 chromu a vrstva 7 zlata. Struktura horní a dolní elektrody 8 je tvořena neodleptanými vrstvami chromu a zlata.

Vynález bude blíže vysvětlen a popsán na příkladu možného provedení.

Příklad

Křemíková podložka 1 s vytvořenou vrstvou oxidu křemičitého 2 byla opatřena ochrannou vrstvou 3 termicky vytvořeného oxidu tantalického a na takto upravený povrch metodou vakuového naprašování byla nanášena vrstva materiálu spodní elektrody 4, tvořená alfa-tantalem dopovaným dusíkem, o tloušťce 400 nm. Podložka byla opatřena vrstvou negativně pracujícího fotorezisteru o tloušťce 1 μm a exponováním přes fotomasku první úrovně se na jejím povrchu vytvořila fotorezistová maska. Maska byla vytvrzena na 160⁰ C a leptáním vrstvy spodní elektrody byla vytvořena mezera oddělující spodní a horní elektrodu budoucích kondenzátorů. Jednotlivé systémy budoucích kondenzátorů jsou v této fázi navzájem spojeny propojkami z tantalu pro potřebu následující anodické oxidace. Fotorezistorová maska byla odstraněna mokřým způsobem za použití trichlorethylenu a bylo provedeno čištění povrchu tantalu práním ve vroucím peroxidu vodíku o koncentraci 15 %, ultrazvukovým čištěním v isopropylalkoholu a práním v deionizované vodě o vodivosti 1 $\mu\text{S/cm}$. Čištění v deionizované vodě bylo ukončeno tehdy; když změna vodivosti čisticí lázně byla menší, než stanovená mez. Podložka byla opatřena další vrstvou fotorezistu a postupem obdobným jako v předešlém případě se z ní vytvořila fotorezistová maska s topografií odpovídající tvaru dielektrika. Maska byla vytvrzena na 120⁰ C a dielektrická vrstva 5 byla vytvořena v prostředí elektrolytu o složení podle čs. autorského osvědčení č. 196 194, při formovacím napětí 50 až 250 V, podle požadované měrné kapacity kondenzátoru. Fotorezistová maska byla odstraněna spálením v nízkoteplotním kyslíkovém plazmatu a rozpracovaná struktura byla vyčištěna stejným způsobem jako v předešlém případě. Na celý povrch podložky byla nyní nanášena metodou vakuového napařování vodivá dvojitá vrstva chromu 6 a zlata 7 o tloušťce 30 nm chromu a 400 nm zlata. Následovalo vytvoření fotorezistové masky pro odstranění anodizačních propojek, která se v tomto případě nevytvzuje, protože pro leptání tantalu fungují vrstvy chromu a zlata jako maska. Postupným leptáním vrstev zlata, chromu a tantalu se odstranily anodizační propojky v úrovni tantalu, potom se fotorezistová maska sejmula jemným tamponováním v trichlorethylenu. Potom následovalo závěrečné fotolitografické zpracování za použití čtvrté fotorezistové masky. Při této operaci se odleptáním vrstev zlata a chromu z nepotřebných míst vytvořila topografie elektrod a kontaktních ploch kondenzátoru, fotorezistová maska byla sejmuta spálením v nízkoteplotním kyslíkovém plazmatu. Podložky s hotovou tenkovrstvou kondenzátorovou strukturou tantal/oxid tantalický/chrom/zlato byly vyčištěny stejným způsobem jako v obou předešlých případech, tj. kombinovaným práním v peroxidu vodíku, isopropylalkoholu a deionizované vodě. Na závěr se provede stabilizační tepelné zpracování při teplotě 300⁰ C po dobu 1 hodiny.

Tenkovrstvé tantalové kondenzátory připravené tímto způsobem vykazovaly tyto elektrické vlastnosti pro měřicí kmitočet 1 kHz :

- měrná kapacita pro anodizační napětí 200 V	410 pF/mm ²
- ztrátový činitel	směrodatná odchylka=3% $< 20 \cdot 10^{-4}$
- teplotní součinitel kapacity pro rozsah teplot 25 až 85 ⁰ C	směrodatná odchylka=15% $(150 \pm 15) \cdot 10^{-6}/\text{K}$
- jmenovité napětí tantalová elektroda kladná	18 V
- výtěžnost po vytřídění napětím 54 V	$< 90 \%$
- izolační odpor při napětí 10 V	$10^{12} / \text{C} \Omega/\text{pF}$
- změna kapacity po zkoušce trvanlivosti 70 ⁰ C/18 V/1 000 hodin	max. 0,5 % typ. 0,1 %

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby tenkovrstvého tantalového kondenzátoru, vytvořeného na keramické, skleněné nebo křemíkové podložce, se spodní elektrodou z tenké vrstvy na bázi tantalu, dielektrikem vytvořeným selektivní anodickou oxidací materiálu spodní elektrody a vrchní elektrodou ze soustavy tenkých vodivých vrstev, přičemž se zhotovení této struktury provádí metodou fotolitografického zpracování za použití fotorezistu, vyznačující se tím, že po fotolitografickém zpracování spodní elektrody se fotorezistová maska odstraňuje mokřým způsobem především za použití organických rozpouštědel na bázi chlorovaných alifatických uhlovodíků, povrch této vrstvy se dále čistí kombinovaným praním v oxidačním činidle s výhodou ve vroucím peroxidu vodíku o koncentraci 5 až 35 % hmot. ultrazvukovým praním v polárním rozpouštědle s výhodou v isopropylalkoholu a praním v deionizované vodě o vodivosti menší než $2 \mu\text{S/cm}$, přičemž po provedené selektivní anodické oxidaci se fotorezistová maska odstraní spálením v nízkoteplotním kyslíkovém plasmatu a oxidovaná struktura se čistí stejným způsobem jako vrstva spodní elektrody, přičemž odleptání anodizačních propojek se provádí až po napaření soustavy vrstev horní elektrody a fotorezistová maska se opět odstraní mokřým způsobem za použití organických rozpouštědel na bázi chlorovaných alifatických uhlovodíků, kdežto fotorezistová maska použitá pro následné tvarování horní elektrody a kontaktů kondenzátoru se odstraní spálením v nízkoteplotním kyslíkovém plasmatu, přičemž hotová struktura tenkovrstvého kondenzátoru se opět čistí kombinovaným praním v peroxidu vodíku, polárním rozpouštědle a deionizované vodě o vodivosti menší než $2 \mu\text{S/cm}$.

1 výkres

