



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 390

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 25 D 11/02

(61)

(23) Výstavní prioritita
(22) Přihlášeno 31 05 78
(21) PV 3521 - 78

(40) Zveřejněno 31 12 79
(45) Vydáno 15 01 83

(75)

Autor vynálezu MERUNKA FRANTIŠEK ing., HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Způsob anodické oxidace základní elektrody tenkovrstvého tantalového kondenzátoru

1

Vynález se týká způsobu anodické oxidace základní elektrody tenkovrstvého tantalového kondenzátoru, která obsahuje proměnné poměrné zastoupení α a β modifikace tantalu. Způsob vede ke snížení rozptylu plošné kapacity tohoto kondenzátoru.

V současné době se dielektrikum tenkovrstvých tantalových kondenzátorů vytváří převážně procesem anodické oxidace základní tantalové tenkovrstvé elektrody, která byla nanese na podložku některým z vakuových způsobů vytváření. V tenkých vrstvách existuje oproti objemovému materiálu s kubickou, tělesně centrovanou krystalovou mřížkou (α modifikace) navíc také β modifikace tantalu, krystalující v tetragonální soustavě. Je preferována jako materiál základní elektrody tenkovrstvého tantalového kondenzátoru, protože mu propůjčuje vyšší spolehlivost v provozním využití, dostatečně vysokou výtěžnost ve výrobě a nižší hodnotu svodového proudu. Na rozdíl od toho se čistá α modifikace nepovažuje pro daný účel za vhodnou, poněvadž má horší mechanickou stabilitu vrstev a nedostatečnou přilnavost vrstev k podložce. Při anodické oxidaci tenkých tantalových vrstev se jako elektrolyt používá převážně vodných, vysoce zředěných roztoků kyselin nebo solí. Typickým příkladem je 0,01% vodný roztok kyseliny citronové nebo maximálně 0,01% vodný roztok kyseliny orthofosforečné v případě, že glazura podložky obsahuje kysličník olovnatý. Nevýhodou současného technologického postupu vytváření tenkovrstvého tantalového kondenzátoru je obtížnost reprodukce přesného fázového složení tantalové vrstvy nanesené vakuovým způsobem.

Ačkoliv je snahou připravit pokud možno čistou β modifikaci tantalu, dochází v praxi, zvláště v případě vakuových aparatur pracujících vsázkovým způsobem, ke značnému rozptylu fázevého složení vrstvy a to nejen mezi jednotlivými výrobními šaržemi, ale i uvnitř každé z nich. Tenkovrstvé kondenzátory na bázi vrstev směsí α a β modifikace tantalu jsou sice známy, ale zatím nebyly výrobně využity pro jejich velký rozptyl plošné kapacity. Jiné vlastnosti kondenzátorů z těchto směsných vrstev mohou být srovnatelné s prvky připravenými z čistého β tantalu. Proti nim však mají výhodu nižšího seriového odporu spodní tantalové elektrody, která se projeví použitelností v širším kmitočtovém rozsahu. Je však prokázáno, že jejich elektrické vlastnosti, především kapacita vztažená na jednotku plochy kondenzátoru, jsou znevýhodňovány velkým rozptylem, souvisejícím s měnícím se poměrným zastoupením obou modifikací β tantalu v materiálu spodní elektrody. Výrobní výtěžnost je tak předem snížena o výmět prvků, jejichž kapacita leží mimo předvolené toleranční meze. Šířka tolerančního pásma pro kondenzátory β tantalové se udává běžně v jednotkách %.

Uvedené nevýhody současného stavu techniky zčásti odstraňuje vynález, jehož podstatou je, že anodická oxidace probíhá v elektrolytu tvořeném vodným roztokem kyseliny orthofosforečné o koncentraci 0,1 až 3,0 mol $\cdot$ l⁻¹, v teplotním rozsahu 10 až 30 °C a za konstantní anodové proudové hustoty v rozmezí 0,5 až 5,0 mA $\cdot$ cm⁻².

Výhodou vynálezu je, že dodržením uvedených podmínek při vytváření dielektrika se snižuje na minimum rozptyl kapacity tenkovrstvého tantalového kondenzátoru, který souvisí s proměnným poměrným zastoupením α a β modifikace tantalu v materiálu anodicky oxidované elektrody kondenzátoru. Snížení rozptylu kapacity se projeví snížením výmětu kondenzátorů ve výrobě o prvky, jejichž tolerance byla mimo požadované meze.

Vynález bude blíže vysvětlen a popsán na pěti příkladech možného provedení s použitím jednoho grafu, znázorňujícího závislost relativní směrodatné odchylky plošné kapacity Sr v % na koncentraci C vodného roztoku kyseliny orthofosforečné, použité pro anodickou oxidaci v mol $\cdot$ l⁻¹ pro případ anodové proudové hustoty 1,0 mA $\cdot$ cm⁻², teploty 25 °C.

Vynález je založen na zjištěné lineární korelaci anodizační konstanty (definované jako tloušťka anodické vrstvy odpovídající potenciálu anody 1 V) s měrným odporem tenké tantalové vrstvy, která je tvořena směsí α a β modifikace tantalu. Prostřednictvím měrného odporu je anodizační konstanta korelována také s poměrným fázovým složením tantalové vrstvy. Zabudování aniontů elektrolytu do vnější části anodické vrstvy způsobuje změnu hodnoty anodizační konstanty. Obecně lze nalézt takové rozmezí podmínek anodické oxidace (chemické složení a koncentrace roztoku elektrolytu, jeho teplota a anodová proudová hustota), v němž je závislost hodnot anodizační konstanty na fázovém složení tantalové vrstvy eliminována. Pak se rozptyl tlouštěk vytvářené anodické vrstvy, který souvisí s proměnným fázovým složením tantalu, neuplatní v celkovém rozptyle hodnot kapacity tenkovrstvého kondenzátoru. Vedlejším příznivým důsledkem zabudování aniontů elektrolytu do rostoucí anodické vrstvy na tantalu je pokles její ohmické vodivosti, vzrůst její elektrické pevnosti a pokles hodnot jejího svodového proudu.

V prvním příkladu konkrétního provedení byly vrstvy tantalu o tloušťce cca 300 nm naneseny na skleněné podložky katodovým vakuovým naprašováním. Rentgenovou difrakční analýzou by

la prokázána přítomnost obou modifikací tantalu, přičemž jejich vzájemný poměr se měnil vzorek od vzorku mezi oběma mezními případy, to je čistým α a čistým β tantalem. Totéž bylo ověřeno také analýzou naměřených hodnot měrného odporu vrstev. Fotolitograficky byly na vrstvách vytvořeny obrazce odpovídající plošné topologii tenkovrstvé kondenzátorové struktury typu kov-dielektrikum-kov.

20 ks takto vzniklých vzorků bylo podrobeno anodické oxidaci ve vodném roztoku kyseliny orthofosforečné o koncentraci $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, při teplotě 25°C a proudové hustotě na anodě $1,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Anodická oxidace při této konstantní hustotě probíhala tak dlouho, až napětí mezi oběma elektrodami elektrolytické buňky dosáhlo hodnoty 200 V . Ta byla dále po dobu 30 minut udržována konstantní, přičemž proudová hustota samovolně klesala. Po této době byly vzorky vyjmuty, opláchnuty vodou a vakuovým napařením nanесena vrstva hliníku, sloužící jako vrchní elektroda kondenzátoru. Kapacita vzorků kondenzátorů byla měřena pomocí střídavého kapacitního mostu na kmitočtu $1591,55 \text{ Hz}$, při max. střídavém napětí na vzorku $\pm 18 \text{ mV}$. Výsledky byly zhodnoceny statisticky a vypočtena relativní směrodatná odchylka souboru hodnot plošné kapacity, která činila $2,5\%$ (viz. graf. bod A).

V příkladu 2 konkrétního provedení bylo 20 vzorků tenkých vrstev tantalu jako v příkladu 1 anodicky oxidováno ve vodném roztoku kyseliny orthofosforečné o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, při teplotě 10°C a proudové hustotě na anodě $0,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Anodická oxidace a dokončení vzorků byly provedeny stejně jako v prvním příkladu, stejné bylo také měření hodnot kapacity a jejich statistické zpracování. Relativní směrodatná odchylka souboru hodnot plošné kapacity činila $4,0\%$.

Ve třetím příkladu konkrétního provedení bylo 20 vzorků tenkých vrstev tantalu, stejně jako v příkladu 1 a 2 anodicky oxidováno ve vodném roztoku kyseliny orthofosforečné o koncentraci $3,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a teplotě 30°C při proudové hustotě na anodě $5,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ až do napětí 130 V ; pak byla anodická oxidace ukončena stejně jako v příkladu 1 a 2, stejně provedeno dokončení vzorku, jejich měření a statistické zpracování hodnot. Relativní směrodatná odchylka souboru hodnot plošné kapacity činila $4,4\%$.

Ve čtvrtém příkladu konkrétního provedení bylo 20 vzorků tenkých vrstev tantalu jako v příkladu 1 až 3 anodicky oxidováno ve vodném roztoku kyseliny orthofosforečné o koncentraci $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ při teplotě 25°C a proudové hustotě $5,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Anodická oxidace, dokončení vzorků kondenzátorů, měření jejich kapacit a statistické vyhodnocení se provedly stejně jako v příkladu 1 a 2. Relativní směrodatná odchylka souboru hodnot plošné kapacity činila $3,5\%$.

V pátém příkladu konkrétního provedení bylo 20 vzorků tantalu jako v příkladě 3 anodicky oxidováno ve vodném roztoku kyseliny orthofosforečné o koncentraci $3,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ při teplotě 25°C a proudové hustotě na anodě $0,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Anodická oxidace, dokončení vzorků kondenzátorů, měření jejich kapacit a statistické vyhodnocení byly provedeny stejně jako ve třetím příkladu. Relativní směrodatná odchylka souboru hodnot plošné kapacity činila $4,2\%$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob anodické oxidace základní elektrody tenkovrstvého tantalového kondenzátoru na bázi proměnného poměrného zastoupení α a β modifikace tantalu, vyznačený tím, že anodická oxidace probíhá v elektrolytu tvořeném vodným roztokem kyseliny orthofosforečné o koncentraci 0,1 až 3,0 mol $\cdot$ l⁻¹, v teplotním rozsahu 10 až 30 °C a za konstantní anodové proudové hustoty v rozmezí 0,5 až 5,0 mA $\cdot$ cm⁻².

1 výkres

