



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 29.XII.1966 (P 118 230)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.VI.1970

Kl. 21 g, 10/03

MKP H 01 g 13/00

CYTELNA

UKD
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej

Współtwórcy wynalazku: Norman Nathan Axelrod, Herbert David Guberman, Newton Schwartz, Benjamin Herbert Vromen

Właściciel patentu: Western Electric Company Incorporated, Nowy Jork
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania kondensatorów cienkowarstwowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kondensatora cienkowarstwowego, który składa się z elektrody wykonanej ze stopu tantalu, dielektryka wykonanego w postaci warstwy tlenku stopu tantalu oraz elektrycznie przewodzącej przeciwelektrody.

W ostatnich latach przemysł elektroniczny zaczął coraz bardziej przejawiać zainteresowanie rodzajem kondensatorów zwanych powszechnie „kondensatorami drukowanymi”. Kondensatory te są otrzymywane zazwyczaj przez nałożenie cienkiej warstwy metalu na podłożu, anodyzację nałożonej warstwy w celu uzyskania cienkiej warstwy tlenku i wreszcie przez nałożenie elektrody przeciwległej, mającej bezpośredni styk z anodyzowaną warstwą. Kondensator powstały w wyniku tego procesu jest z natury rzeczy spolaryzowany i stanowi pierwszy przyrząd, w którym została wyeliminowana warstwa półprzewodnikowa z dwutlenku magnezu, która była wymagana w stałych kondensatorach elektrolitycznych dotychczas produkowanych.

Dotychczas sądzono, iż spolaryzowany kondensator drukowany z elektrodą w postaci cienkiej anodyzowanej warstwy metalu jest ostatecznym celem w rozwoju kondensatorów cienkowarstwowych.

Jakkolwiek ten typ kondensatorów nadaje się wybitnie do zastosowania w obwodach drukowanych, to ze względu na ich znaczenie dla tych

2

obwodów podjęto szereg prac, mających na celu ich ulepszenie. Prace badawcze prowadzone w tym kierunku miały na celu znalezienie techniki, dzięki której można byłoby zwiększyć napięcie przebicia w kierunku przewodzenia i wstecznym jak również zmniejszyć różnicę pomiędzy tymi dwoma wartościami napięcia przebicia.

Zgodnie z wynalazkiem ograniczenia pierwszego rodzaju zostały przezwyciężone i obecnie zostanie opisany sposób wytwarzania zasadniczo niespolaryzowanego kondensatora z elektrodą w postaci cienkiej anodyzowanej warstwy metalu w najkorzystniejszym ukształtowaniu.

Sposób będący przedmiotem wynalazku polega za sobą modyfikację konwencjonalnego sposobu, stosowanego przy produkcji drukowanych kondensatorów tantalowych przez zastosowanie anody, składającej się ze stopu tantalu z co najmniej jednym z metali wybranych z pierwiastków grupy I(b), II(b), III(a), IV(b), V(b), VI(b) i VIII, okresowego układu pierwiastków.

Kondensator otrzymany sposobem według wynalazku jest kondensatorem niespolaryzowanym wykazującym wyższe napięcie przebicia katodowego, większą początkową wydajność oraz lepsze wyniki badań trwałości, aniżeli którykolwiek z dotychczas otrzymywanych konwencjonalnych rodzajów kondensatorów tantalowych. Brak polaryzacji, stanowiący cechą niektórych z tych kondensatorów predestynuje je do użycia w obwodach, w

których występują zmiany polaryzacji, jak w obwodach prądu zmiennego i umożliwia ich działanie w dowolnym kierunku w zakresie napięć do 30 woltów.

Obecnie zostanie objaśniona istota wynalazku w powołaniu się na rysunek, na którym fig. 1 przedstawia przekrój podłoża wraz z nałożoną na nią warstwą stopu tantalum, fig. 2 — widok z góry podłoża pokazanego na fig. 1 po naniesieniu warstwy fotoczułej i po wytrawieniu w celu uzyskania żadanego wzoru, fig. 3 — widok z góry elementu pokazanego na fig. 2 po jego anodyzacji, fig. 4 — widok z góry elementu pokazanego na fig. 3 po nałożeniu na niego przeciwelektrody, fig. 5 — przekrój elementu pokazanego na fig. 4 oraz fig. 6 przedstawia w sposób graficzny zależność napięcia przebicia wyrażonego w woltach w zależności od składu stopu wyrażonego w procentowym udziale atomów, ukazując zmiany napięcia przebicia na przykładzie kondensatorów otrzymanych według wynalazku.

Na fig. 1 przedstawione jest podłoże 11, na którym ma być wykonany układ połączeń drukowanych. Sposób będący przedmiotem wynalazku, pozwala na użycie takiego materiału podłoża, który znosi temperatury, których to działaniu może być poddany podczas procesu nakładania. Szczególnie odpowiednie są w tym celu szkła oraz ceramika szklana.

Pierwszy etap sposobu będącego przedmiotem wynalazku, obejmuje czyszczenie podłoża znanymi sposobami konwencjonalnymi. Po oczyszczeniu podłoża nakłada się na nie metodą konwencjonalną warstwy stopu tantalum 12. Warstwy te można nanieść na przykład przez rozpylanie katodowe, naparowanie w próżni lub powlekanie galwaniczne. Operacje te można wykonać posługując się katodą tantalową, owiniętą dookoła paskami metalu, z którym chcemy uzyskać stop, względnie stosując katodę, wykonaną ze stopu.

Stwierdzono, że metale nadające się do stosowania w niniejszym wynalazku mogą być wybrane z pierwiastków metalicznych wchodzących w skład grup: I(b), II(b), III(a), IV(b), V(b), VI(b) oraz VIII okresowego układu pierwiastków. Następnie zostało ustalone, że w celu uzyskania żądanych charakterystyk kondensatora zbliżonych do przytoczonych w stopie musi występować pierwiastek metaliczny w ilości zawierającej się od 0,01 do 20,0 procentowego udziału atomów tego pierwiastka w stopie w najkorzystniejszym zakresie od 0,1 do 20 procent. Podane ograniczenia podyktowane są względami praktycznymi, a głównym punktem wyjścia był stopień poprawienia charakterystyk.

Stwierdzono, że użycie mniejszej ilości aniżeli podane minimum uniemożliwia uzyskanie lepszych charakterystyk roboczych, aniżeli w przypadku kondensatorów tantalowych.

Z drugiej zaś strony przekroczenie podanych wartości maksymalnych spowoduje wyraźne pogorszenie własności kondensatora. Utrzymanie wartości w zaleconym zakresie powoduje, że otrzymany układ jest niespolaryzowany oraz posiada lepsze charakterystyki przebicia.

W sposobie według wynalazku minimalna grubość warstwy nałożonej na podłoże zależna jest od dwóch czynników. Pierwszym z nich jest grubość tej warstewki metalu, która zamieniona zostaje na tlenek podczas procesu anodyzacji, drugim zaś czynnikiem jest minimalna grubość warstewki nieutlenionego metalu pozostała po anodyzacji proporcjonalna do maksymalnej oporności, która jest dopuszczalna w elektrodzie ze stopu tantalum.

Jak to już zostało wspomniane, korzystne jest gdy minimalna grubość elektrody ze stopu tantalowego wynosi w przybliżeniu 2000 Ångströmów. Nie ma natomiast ograniczenia maksymalnej grubości elektrody.

Dla napięcia anodyzującego do 130V stwierdzono, że najkorzystniejsza grubość powłoki wynosi co najmniej 4000 Ångströmów. Uważa się, że z tych 4000 Ångströmów utlenia się maksymalnie około 1000 Ångströmów podczas procesu anodyzacji przez co grubość elektrody pozostaje około 3000 Ångströmów.

Po przeprowadzeniu operacji powlekania formuje się żądany układ połączeń drukowanych na powłoce 12, usuwając całkowicie niektóre jej partie i posługując się przy tym na przykład każdą znaną metodą fototrawienia.

Na fig. 2 przedstawiony jest widok z góry na podłoże 11 wraz z wzorem otrzymanym po usunięciu części powłoki 12.

Po dokonaniu operacji fototrawienia, powłoka 12 ze stopu poddana zostaje anodyzacji w odpowiednim elektrolicie, przez co uzyskuje się cienką warstwę tlenków 13, jak to pokazane zostało na fig. 3. Odpowiednimi w tym celu elektrolitami są na przykład kwas fosforowy lub kwas cytrynowy.

Ostatnim etapem sposobu według wynalazku jest nałożenie przeciwelektrody 14, pokazanej na fig. 4, która powinna się stykać z warstewką tlenków 13.

W sposobie według wynalazku można stosować każdą odpowiednią metodę nakładania powłoki przewodzącej na powierzchnię tlenkową, jak na przykład naparowanie próżniowe.

Przekrój poprzeczny gotowego kondensatora przedstawiony jest na fig. 5.

Celem lepszego zrozumienia istoty wyżej omówionego sposobu zostanie obecnie podanych kilka przykładów rozwiązania niniejszego wynalazku.

Przykład I. Płytką szklaną o szerokości 2,54 cm i o długości 7,62 cm została oczyszczona znanym sposobem ultradźwiękowym. Następnie na oczyszczone podłoże została nałożona warstewka tantal-molibden za pomocą napylenia. Użyta do tego celu katodę stanowił kawałek odpowiedniego, do wyrobu kondensatorów tantalum o wymiarach $15,24 \times 15,24 \times 1,21$ cm, oraz skrętka molibdenowa o średnicy wynoszącej 0,013 cm nawinięta na wyżej opisaną katodzie.

Napylenie następowało z obydwóch krańców katody przy napięciu 4000V i natężeniu 50 miliamperów w atmosferze argonu przy ciśnieniu 30 mikronów, przez 60 minut pozwalając na uzyska-

nie w ten sposób warstwy stopu, o grubości 4000 Ångströmów. Otrzymana powłoka zawierała 0,19% udziału atomów molibdenu.

Następnie ustalono układ połączeń drukowanych kondensatora za pomocą normalnego fototrawienia, po czym kondensator został poddany operacji anodyzowania w wodnym roztworze kwasu cytrynowego o stężeniu 0,01% przy stałej gęstości prądu wynoszącej jeden miliamper/cm², dopóki napięcie nie osiągnęło 130V, a następnie anodyzacja przebiegała przy zachowaniu stałego napięcia. W trzydziści minut po uzyskaniu stałego napięcia kondensator został wyjęty z roztworu anodyzującego i wytrawiony w roztworze o stężeniu 0,01 procent wagowo chlorku glinowego w czystym metanolu, przy czym przez pięć sekund był trawiony z przyłożonym do stopu dodatnim napięciem wynoszącym 90V. Z kolei płytka została wypłukana w alkoholu i w wodzie, po czym ponownie anodyzowana w kwasie cytrynowym przy napięciu 130V przez 30 minut. Po zakończeniu procesu anodyzacji płytka została wypłukana w wodzie destylowanej, a następnie wysuszona.

Następnie zostały naparowane złote przeciwelektrody przy użyciu konwencjonalnych metod, kończąc w ten sposób proces produkcji kondensatora.

W celu określenia napięcia przebicia posłużono się techniką pomiarową rozróżniającą prąd ładowania od prądu upływu. Dla uzyskania stałego poziomu prądu ładowania wzrost napięcia był utrzymywany w stałej wysokości wynoszącej ± 1 wolt/sek., występowanie zaś przebicia stwierdzono przy dwukrotnej wartości prądu ładowania. Wartość napięcia przebicia anodowego wynosiła 85V, zaś wartość napięcia przebicia katodowego wynosiła 60V.

W celach porównawczych proces ten został powtórzony z kilkoma różnymi pierwiastkami wchodzącymi w skład stopu z tantalumem, jak również i bez nich. Wyniki tych przykładów zostały ujęte dla zwięzłości w formie poniższej tabeli 1:

Tabela I

Nr przykładu	Pierwiastek wchodzący w skład stopu	Procentowy udział atomów pierwiastka w stopie	Ilość skrętek	Średnica [cm]	Napięcie przebicia anodowego [V]	Napięcie przebicia katodowego [V]
1	2	3	4	5	6	7
1	Mo	0,19	1	0,013	85	60
2	Mo	0,38	1	0,025	78	60
3	Mo	0,76	2	0,025	83	70
4	Mo	1,14	3	0,025	72	64
5	Mo	1,52	4	0,025	68	62
6	Mo	1,90	5	0,025	86	66
7	Mo	2,28	6	0,025	79	64
8	Mo	2,96	7	0,025	72	57
9	Mo	3,04	8	0,025	70	53
10	Mo	6,9	2	0,381	61	49
11	Mo	21	6	0,381	54	44
12	—	—	0	—	85	5

1	2	3	4	5	6	7
13	Fe	0,05	1	0,023	94	51
14	Fe	0,11	2	0,023	85	62
15	Fe	0,16	3	0,023	90	51
16	Fe	0,21	4	0,023	86	66
17	Fe	0,26	5	0,023	82	66
18	Fe	0,37	7	0,023	81	66
19	Fe	0,42	8	0,023	79	63
20	Fe	0,47	9	0,023	80	70
21	Ee	0,52	10	0,023	81	65
22	Fe	1,26	23	0,023	96	61
23	Ni	—	1	0,051	70	33
24	Ni	—	2	0,051	68	38
25	Ni	—	4	0,051	71	46
26	Ni	—	8	0,051	69	49
27	Cu	—	1	0,051	79	50
28	Cu	—	2	0,051	80	47
29	Cu	—	4	0,051	78	51
30	Cu	—	8	0,051	80	49
31	Al	—	1	0,076	96	23
32	Al	—	2	0,076	87	23
33	Al	—	3	0,076	82	39
34	Al	—	6	0,076	85	39
35	W	—	2	0,025	94	38
36	W	—	4	0,025	86	45
37	W	—	8	0,025	78	34
38	W	—	16	0,025	75	48
39	Ti	—	2	0,025	75	18
40	Ti	—	4	0,025	86	21
41	Ti	—	6	0,025	100	34
42	Ti	—	8	0,025	97	51
43	V	—	2	0,025	98	66
44	V	—	4	0,025	65	45
45	V	—	8	0,025	63	41
46	V	—	16	0,025	101	68
47	—	—	0	—	95	11
48	—	—	0	—	87	14
49	—	—	0	—	98	12
50	—	—	0	—	90	14
51	—	—	0	—	91	7

Analiza wyników podanych w tabeli I wyraźnie wskazuje, że opisany przyrząd wykazuje znacznie wyższe wartości napięcia przebicia katodowego w porównaniu z konwencjonalnym przyrządem tantalowym.

Na fig. 6 przedstawiono w sposób graficzny zależność napięcia przebicia w woltach od składu stopu wyrażonego w procentowym udziale atomów danego pierwiastka w stopie z tantalumem przy założeniu, że zmiany napięcia przebicia anodowego i katodowego są funkcją zmieniającej się koncentracji molibdenu i żelaza w kondensatorach ze stopem tantalum.

Na wykresie z fig. 6 na osi odciętych zaznaczono procentowy udział atomów Mo lub Fe w stopie z tantalumem a na osi rzędnych napięcie w woltach. Krzywa 21 przedstawia przebieg zmian napięcia anodowego dla stopu Fe-Ta, krzywa 22 — zmiany napięcia anodowego dla stopu Mo-Ta, krzywa 23 — zmiany napięcia katodowego dla stopu Fe-Ta a krzywa 24 — analogiczne zmiany napięcia katodowego dla stopu Mo-Ta.

Należy zwrócić uwagę, że w obydwu stopach Ta-Mo oraz Ta-Fe napięcie katodowe przebicia lub napięcie wsteczne wykazuje znaczny procentowy wzrost powyżej wartości napięć odpowiadających poszczególnym składnikom, natomiast nie niszczące anodowe napięcie przebicia w przód ogólnie biorąc jest na poziomie leżącym w zakresie od 50 do 100 woltów, co jest wymaganym poziomem w różnych zastosowaniach kondensatora.

Widocznym jest, że zakres najkorzystniejszych własności stopów leży w granicach od 0,1% do 20% udziału Fe lub Mo. Takie stopy nie tylko wykazują wyższe napięcie przebicia w kierunku przewodzenia i wstecznym, lecz również zasadniczo są bezbiegunowe.

W celu wykazania wyższej procentowo jakości kondensatorów wykonywanych według wynalazku na tle znanych kondensatorów tantalowych zastosowano następujący sposób postępowania:

wykonano według sposobu omówionego powyżej 105 tantalowych i 105 kondensatorów ze stopu tantal-molibden (0,6% udziału atomów Mo).

Do określenia krytycznej ilości spełniających wymogi jakości kondensatorów w partii przyjęto liczbę kondensatorów wykazujących prąd upływu mniejszy lub równy 1×10^{-8} ampera po jednej minucie pracy pod napięciem 75 woltów. Wynikowy % kondensatów spełniających wymogi jakościowe został określony liczbą kondensatorów wykazujących zmiany pojemności mniejsze niż 10% po 16 tygodniach próby życia pod napięciem 50 woltów w temperaturze 85°C. Wyższość kondensatorów wykonanych według wynalazku w przeciwieństwie z przed tym wykonanymi jest wykazana w tabeli II.

Tabela II

	Liczba kondensatorów	Kondensatory spełniające wymogi jakościowe	
		Na początku próby %	Na końcu próby %
Ta	105	88	59
Ta-Mo	105	98	72

W jeszcze innych przykładach serie kondensatorów były formowane przez natryskiwanie katod tantalowych, katod stopowych tantalowo-molibdenowych (0,09% molibdenu) i stopowych katod tantalowo-molibdenowych (0,14% molibdenu), natomiast samo wykonanie kondensatorów odpowiadało powyżej opisanemu. Katodowe napięcia przebicia dla tych kondensatorów są podane w tabeli III.

Tabela III

	Liczba kondensatorów	Katodowe napięcie przebicia (woltów)
Ta-czysty	57	5—8
Ta-Mo (0,092)	50	45—60
Ta-Mo (0,14 %)	50	45—55

Do innych badanych serii wykonano według sposobu opisanego powyżej 60 kondensatorów tantalowych i 120 ze stopu tantal-molibden (0,6% udziału molibdenu). Końcowa wydajność została określona przez liczbę kondensatorów wykazujących zmiany pojemności, mniejsze niż 10% po 2 tygodniach próby życia pod napięciem — 30 woltów w temperaturze 85°C. Wyniki zostały zestawione poniżej w tabeli IV.

Tabela IV

	Liczba kondensatorów	Kondensatory spełniające wymagania jakościowe po próbie długotrwałej %
Ta	60	42
Ta-Mo	120	93

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kondensatorów cienkowarstwowych przez nakładanie na podłoże warstwy elektrody tantalowej, formowanie na tej elektrodzie warstwy dielektrycznej i nakładanie elektrycznie przewodzącej przeciwelektrody, **znamienny tym**, że warstwę elektrody tantalowej formuje się przez stopienie tantalu przynajmniej z jednym z pierwiastków metalicznych wybranych z grup I(b), II(b), III(a), IV(b), V(b), VI(b) i VIII układu periodycznego pierwiastków, przy czym pierwiastek ten stosuje się w ilości zawartej w granicach 0,01—20% w stosunku atomowym.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pierwiastki metaliczne stosuje się w ilości zawartej w granicach 0,1—20% w stosunku atomowym.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako pierwiastek metaliczny stosuje się molibden.
4. Sposób według zastrz. 1, 2, **znamienny tym**, że jako pierwiastek metaliczny stosuje się **z**olazo.

FIG. 1



FIG. 2

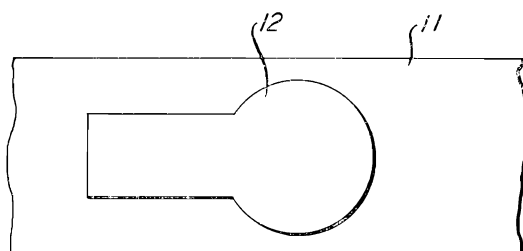


FIG. 3

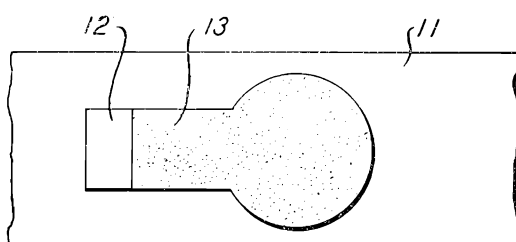


FIG. 4

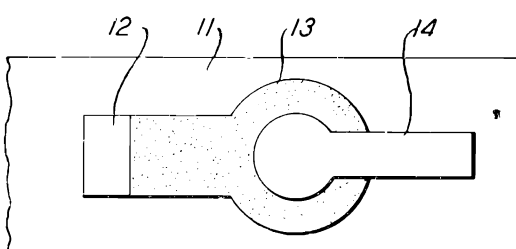


FIG. 5

