

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Dezember 2008 (11.12.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/148382 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C25D 11/26 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2008/000944

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Mai 2008 (29.05.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 026 086.7 4. Juni 2007 (04.06.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHROTH, Stephan** [DE/DE]; Zwinglistrasse 47, 01277 Dresden (DE). **MICHAELIS, Alexander** [DE/DE]; Altgostritz 3a, 01217 Dresden (DE). **SCHNEIDER, Michael** [DE/DE]; Dohnaer Strasse 75d, 01219 Dresden (DE).

(74) Anwalt: **PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR**;
Gostritzer Strasse 61-63, 01217 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: METHOD FOR FORMING A DIELECTRIC THIN LAYER ON A TITANIUM SUBSTRATE, TITANIUM SUBSTRATE COMPRISING A THIN LAYER AND PRODUCED BY MEANS OF SAID METHOD, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUSBILDUNG EINER DIELEKTRISCHEN DÜNNSCHICHT AUF EINEM TITAN-SUBSTRAT, MIT DEM VERFAHREN HERGESTELLTES TITANSUBSTRAT MIT DÜNNSCHICHT SOWIE SEINE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for forming a dielectric thin layer on a titanium substrate, titanium substrates having a thin layer and produced by means of said method, and possible uses. Preferably, a titanium substrate produced according to the invention can be used for electric capacitors and in electronics, for example. The aim of the invention is to provide titanium substrates with dielectric thin layers which can be electrochemically produced and have a constant thickness and an increased relative permittivity across the respective area. In the method according to the invention for forming a dielectric thin layer on titanium substrates, a titanium substrate that has a minimum degree of purity of 99 percent, preferably 99.9 percent, is machined, i.e. polished or modified, on the surface on which the thin layer is to be formed in order to improve and/or clean the surface. Following such a polishing step, an electrochemical oxidation process is carried out by means of an electrolyte that should have a pH value ranging from 4 to 10. A voltage ranging from -1 to 20 volt is applied during the electrochemical oxidation process, the titanium substrate then being connected as an anode.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ausbildung einer dielektrischen Dünnschicht auf einem Titan-substrat, mit diesem Verfahren hergestellte Titansubstrate mit Dünnschicht sowie mögliche Verwendungen. So kann ein erfindungsgemäß hergestelltes Titansubstrat bevorzugt für elektrische Kondensatoren und in der Elektronik eingesetzt werden. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, auf Titansubstraten dielektrische Dünnschichten auszubilden, die auf elektrochemischem Wege hergestellt werden können und dabei über die jeweilige Fläche eine konstante Schichtdicke sowie eine erhöhte relative Dielektrizitäts-konstante aufweisen. Bei einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Ausbildung einer dielektrischen Dünnschicht auf Titansubstraten wird so vorgegangen, dass ein Titansubstrat mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99 %, bevorzugt von 99,9 %, an der jeweiligen Oberfläche, an der die Dünnschicht ausgebildet werden soll, zur Oberflächenverbesserung und/oder Reinigung bearbeitet, d.h. poliert bzw. modifiziert wird. Im Anschluss an eine solche Politur wird eine elektrochemische Oxidation mit einem Elektrolyten durchgeführt. Der Elektrolyt soll dabei einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 10 aufweisen. Bei der elektrochemischen Oxidation wird eine elektrische Spannung im Bereich von -1 bis 20 Volt angelegt, wobei dann das Titansubstrat als Anode geschaltet wird.



WO 2008/148382 A2

Verfahren zur Ausbildung einer dielektrischen Dünnschicht auf einem Titansubstrat, mit dem Verfahren hergestelltes Titansubstrat mit Dünnschicht sowie seine Verwendung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ausbildung einer dielektrischen Dünnschicht auf einem Titansubstrat, mit diesem Verfahren hergestellte Titansubstrate mit Dünnschicht sowie mögliche Verwendungen.

10

So kann ein erfindungsgemäß hergestelltes Titansubstrat bevorzugt für elektrische Kondensatoren und in der Elektronik eingesetzt werden.

15

Ein wesentliches Charakteristikum von elektrischen Kondensatoren ist deren jeweilige Kapazität. Diese hängt bekanntermaßen neben der jeweils nutzbaren Fläche zwischen Elektroden auch von den dielektrischen Eigenschaften, der dazwischen angeordneten dielektrischen Schicht ab. Insbesondere in der Mikroelektronik ist es Ziel, sehr dünne dielektrische Schichten ein-

20

zusetzen, die aus einem Stoff oder einer chemischen Verbindung mit sehr hoher relativer Dielektrizitätskonstante gebildet sind.

5 In der Mikroelektronik werden solche dielektrischen Dünnschichten üblicherweise aus Siliziumdioxid und wegen der höheren erreichbaren relativen Dielektrizitätskonstanten auch mit Oxiden oder anderen Verbindungen von Tantal, Niob oder Aluminium gebildet. Keramiken, die eigentlich sehr hohe relative Dielektrizitätskonstanten aufweisen, sind für viele Anwendungen aber ungeeignet, da sie nur mit erhöhten Schichtdicken auf entsprechenden für Elektroden geeigneten Substraten ausgebildet oder als solche eigene dielektrische, trennende Schichten hergestellt werden können.

10 Mit dünner ausgebildeten dielektrischen Dünnschichten kann ein höheres Volumen-Kapazitäts-Verhältnis von elektrischen Kondensatoren erreicht werden.

15 Mit den bereits angesprochenen chemischen Elementen Tantal und Niob kann dies mit den entsprechenden Oxiden auch erreicht werden, wobei jedoch hier eine Begrenzung der maximal erreichbaren relativen Dielektrizitätskonstanten unterhalb von 45 liegt. Ein weiterer erheblicher Nachteil dieser chemischen Elemente liegt in den sehr hohen Kosten, was ihren Einsatz begrenzen kann.

30 Dabei ist es bekannt, solche dielektrischen Dünnschichten durch elektrochemische Oxidation auf einem Metall, wie dies die genannten chemischen Elemente Tantal und Niob sind, auszubilden.

35 In der Vergangenheit wurden aber auch entsprechende

Versuche unternommen, um dies mit einer elektrochemisch ausgebildeten Titanoxid-Dünnschicht auf einem Titansubstrat erreichen zu können. Dabei wirken sich die Kornorientierung im Substrat so aus, dass eine Variation der Schichtdicke über die Fläche, auf der eine Titanoxid-Dünnschicht ausgebildet werden soll, nicht vermieden werden konnte. Es liegt auf der Hand, dass die so auftretenden Schichtdickenschwankungen für viele Anwendungen und insbesondere bei einem Einsatz als Dielektrikum an elektrischen Kondensatoren äußerst nachteilig wirken, so dass bisher der Kostenfaktor beim Einsatz von beispielsweise Tantal mit einer aus Titanoxid gebildeten dielektrischen Dünnschicht in Kauf genommen worden ist.

Ausgehend hiervon ist es daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, auf Titansubstraten dielektrische Dünnschichten auszubilden, die auf elektrochemischem Wege hergestellt werden können und dabei über die jeweilige Fläche eine konstante Schichtdicke sowie eine erhöhte relative Dielektrizitätskonstante aufweisen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einem Verfahren, das die Merkmale des Anspruchs 1 aufweist, gelöst. Ein entsprechendes Titansubstrat weist die Merkmale des Anspruchs 15 auf. Anspruch 19 gibt Verwendungen eines so hergestellten Titansubstrates an.

Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung können mit in untergeordneten Ansprüchen bezeichneten Merkmalen erreicht werden.

Bei einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Ausbildung einer dielektrischen Dünnschicht auf Titansubstraten wird so vorgegangen, dass ein Titansubstrat mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99 %, bevorzugt von

99,9 %, an der jeweiligen Oberfläche, an der die Dünnschicht ausgebildet werden soll, zur Oberflächenverbesserung und/oder Reinigung bearbeitet, d.h. poliert bzw. modifiziert wird. Im Anschluss an eine solche Politur wird eine elektrochemische Oxidation mit einem Elektrolyten durchgeführt. Der Elektrolyt soll dabei einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 10 aufweisen. Bei der elektrochemischen Oxidation wird eine elektrische Spannung im Bereich von -1 bis 20 Volt angelegt, wobei dann das Titansubstrat als Anode geschaltet wird.

Das Titansubstrat kann dabei als ebener Träger z.B. aus Glas mit aufgedampfter Titanschicht, als Titanpulverpressling mit schaumartiger 3D Struktur zur Maximierung der Oberfläche, als Volumenkörper aus Titan oder dergleichen ausgebildet sein.

Bei der elektrochemischen Oxidation wird eine Titanoxid-Dünnschicht mit konstanter Schichtdicke über die Fläche ausgebildet. Die Schichtdicke kann durch eine vorgegebene maximale elektrische Spannung beeinflusst werden und ist unabhängig von der Kornorientierung des Titansubstrats.

So kann beispielsweise mit einer maximalen elektrischen Spannung von 2 Volt eine Schichtdicke von 6,5 nm, bei einer elektrischen Spannung von 4 Volt eine Schichtdicke von 12 nm, bei einer elektrischen Spannung von 6 Volt eine Schichtdicke von 18 nm, bei einer elektrischen Spannung von 8 Volt eine Schichtdicke von 23 nm und bei einer elektrischen Spannung von 9,5 Volt eine Schichtdicke von 27,5 nm ausgebildet werden.

Auch unter dem Aspekt, dass Titan üblicherweise an

seiner Oberfläche eine Titanoxidschicht ausbildet, die an ihrer Oberfläche aber kontaminiert sein kann und eine unzureichende Oberflächengüte aufweisen kann, erfolgt vor der elektrochemischen Oxidation eine Bearbeitung zur Oberflächenverbesserung und/oder Reinigung in Form eines Polierens bzw. Modifizierens der entsprechenden Oberfläche. Dies kann mechanisch aber auch elektrochemisch erreicht werden, wobei auch eine mechanische Polierung mit nachfolgender elektrochemischer Polierung durchgeführt werden kann. Dabei sollte ein Rauigkeitsfaktor R_a von ca. 7 nm über die Fläche eingehalten werden. Durch das Elektropolierverfahren wird nicht nur die Rauigkeit der Ti-Oberfläche reduziert (eigentlicher Poliereffekt), sondern es tritt eine chemisch relevante Oberflächenveränderung auf, die zu einer defektfreieren anodischen Oxidbildung führt, die zudem eine erhebliche geringere Kristallorientierungsunabhängigkeit aufweist (Modifizierung). Dies könnte z. B. durch eine Änderung der Überführungszahlen, d.h. eine Behinderung der Ti-Ionenmigration und damit einem bevorzugten Wachstum der Oxidschicht am Elektrolyt/Oxid Interface und nicht, wie sonst üblich, am Metall/Oxid Interface verursacht werden (Ausbildung einer Barrierschicht).

Es hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, eine Oberfläche eines mit einer dielektrischen Dünnschicht versehenes Titansubstrat elektrochemisch zu polieren, wobei als Polierelektrolyt eine Säure-Alkohol-Lösung, beispielsweise Methanol mit Schwefelsäure in hoher Konzentration, eingesetzt werden kann. Besonders vorteilhaft ist eine Mischung aus rauchendem Schwefel (Oleum) und Methanol, in einer Zusammensetzung von beispielsweise 15% zu 85%. Es sollte auch unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des einge-

setzten Polierelektrolyten, bei einer Temperatur unterhalb von 0 °C elektrochemisch poliert werden. Bei einem Polierelektrolyten, der mit Methanol und Schwefelsäure gebildet ist, sollte bei einer Temperatur unterhalb von -10 °C elektrochemisch poliert werden, um insbesondere die Affinität zu Wasser aus einer Umgebungsatmosphäre zu berücksichtigen. Die Temperatur beeinflusst die Viskosität. Oberhalb -10 °C ist die Viskosität so gering, dass die elektrochemische Reaktion zu schnell abläuft und dadurch Ätzeffekte auftreten können. Die Affinität zu Wasser ist durch die niedrige Temperatur nachteilig. Es kann zu einer ständigen Wasseraufnahme durch Kondensation kommen. Der Polierelektrolyt sollte daher unter Luftabschlussbedingungen gelagert werden. Der Wasseranteil im Polierelektrolyten steigt bei Luftkontakt ständig an. Ist der Wasseranteil dann zu hoch verringert sich die erreichbare Oberflächenqualität der zu polierenden Oberfläche und der Polierelektrolyt wird unbrauchbar.

Diesem nachteiligen Effekt eines solchen Polierelektrolyten kann aber auch mit einer inerten Umgebungsatmosphäre, beispielsweise einem Edelgas oder auch Stickstoff, während der elektrochemischen Politur entgegengetreten werden. Auch beim elektrochemischen Polieren sollte das Titansubstrat als Anode und die in den Polierelektrolyten, bevorzugt parallel zur Oberfläche des Titansubstrates ausgerichtete Gegenelektrode, dann als Kathode geschaltet sein.

Beim elektrochemischen Polieren kann mit einer konstanten elektrischen Stromdichte gearbeitet werden.

Im Nachgang zum Polieren bzw. Modifizieren der Oberfläche des Titansubstrates kann dann die elektroche-

5 mische Oxidation zur Ausbildung der Titanoxid-Dünnschicht durchgeführt werden. Dabei kann mit konstant gehaltener elektrischer Spannung (potentiostatisch) oder auch mittels galvanostatischer Pulspolarisation verfahren werden, wobei auch Kombinationen davon möglich sind.

10 Bevorzugt wird die elektrochemische Oxidation jedoch so durchgeführt, dass die angelegte elektrische Spannung bis auf einen vorgegebenen maximalen elektrischen Spannungswert ansteigt. Wie bereits angesprochen, wird durch die maximale elektrische Spannung die erreichbare Schichtdicke der dielektrischen, aus Titanoxid gebildeten Dünnschicht, vorgegeben.

15 Der Anstieg der elektrischen Spannung bei der elektrochemischen Oxidation kann dabei in Stufen erfolgen und mit bei Erreichen einer Stufe eingehaltener Haltezeit konstant gehalten werden.

20 Es kann aber auch mit konstantem Anstieg der elektrischen Spannung gearbeitet werden. Der Anstieg der elektrischen Spannung kann im Bereich von 1 bis 1000 mV/s, bevorzugt bei 100 mV/s gehalten werden.

25 Vorteilhaft kann es außerdem sein, die elektrochemische Oxidation in mehreren Zyklen durchzuführen. So besteht die Möglichkeit, einen ersten Zyklus, beispielsweise von einer Ausgangsspannung in Höhe von
30 -0,5 Volt mit konstantem Anstieg der elektrischen Spannung bis zum Erreichen eines maximalen elektrischen Spannungswertes durchzuführen, wobei nach Erreichen der maximalen elektrischen Spannung wieder eine Verringerung bis auf den Ausgangswert der elektrischen Spannung von -0,5 Volt erfolgt. Diesem ersten
35 Zyklus kann sich dann mindestens ein weiterer Zyklus

anschließen, bei dem in identischer Form vorgegangen wird.

Vorteilhaft ist es aber, bei jeweils einem nachfolgenden Zyklus die maximale elektrische Spannung sukzessive zu erhöhen, bis bei einem letzten Zyklus die elektrische Spannung erreicht ist, mit der die jeweils gewünschte maximale Schichtdicke der Titanoxid-Dünnschicht auf dem Titansubstrat erreicht werden kann.

Für die elektrochemische Oxidation kann vorteilhaft ein Elektrolyt eingesetzt werden, der mit Natriumacetat und Essigsäure gebildet ist. Der Elektrolyt sollte einen pH-Wert im Bereich zwischen 4,5 bis 6,5 aufweisen, wobei dies mit den jeweiligen Anteilen an Natriumacetat, Essigsäure und den dem Elektrolyten zugemischtem deionisiertem Wasser einstellbar ist.

Nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist auf der jeweiligen Oberfläche des Titansubstrates eine dielektrische Dünnschicht aus TiO_2 ausgebildet worden. Die Dünnschicht weist über die gesamte Fläche eine konstante Schichtdicke von mindestens 5 nm auf. Es konnte eine relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r von mindestens 35 erreicht werden. Erfindungsgemäß hergestellte Titanoxid-Dünnschichten erreichten aber auch relative Dielektrizitätskonstanten von ca. 50 und darüber hinaus, so dass diese für elektrische Kondensatoren mit erhöhtem Volumen-Kapazitäts-Verhältnis besonders geeignet sind.

Die Titanoxid-Dünnschichten wiesen eine von der Kornorientierung des Titansubstrates unabhängige konstante Schichtdicke auf und sind überwiegend aus amorphem Titanoxid gebildet worden.

An erfindungsgemäß ausgebildeten Titanoxid-Dünnschichten konnten Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von $0,1 \cdot 10^{18}$ bis $100 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ nachgewiesen werden. Dabei war eine Verringerung der Ladungsträgerkonzentrationen mit steigender Schichtdicke zu verzeichnen, so dass die erhöhten Ladungsträgerkonzentrationen bei den kleineren Schichtdicken ermittelt worden sind.

Die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration erfolgte dabei unter Berücksichtigung des Mott-Schottky-Plots.

Mittels der Mott-Schottky-Gleichung

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r e_0 N_d} \right) \left(E - \frac{kT}{e_0} \right)$$

konnte wegen des linearen Zusammenhangs von C^{-2} und E eine Gerade mit dem Mott-Schottky-Plot erhalten werden. Durch Analyse des Anstiegs der Gerade

$$m = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r e_0 \cdot N_D}$$

konnte die Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden. Diese Art der Bestimmung ist in EUNG- LEE, u. a. „Analysis of nonlinear Mott-Schottky-Plots obtained from anodically passivating amorphous and polycrystalline TiO_2 films“, Journal of Applied Electrochemistry, 22 (1992), S. 156-160, beschrieben.

Die relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ_r konnten nach Bestimmung der elektrischen Kapazität ermittelt werden, wobei so vorgegangen worden ist, wie dies von A. Michaelis in „Optische und photoelektrochemische Mikro-Verfahren zur Charakterisierung ultradünner

Deckschichten am Beispiel des Systems Ti/TiO₂", Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1994, beschrieben worden ist.

5 Mit der Erfindung können extrem dünne dielektrische Schichten mit Schichtdicken von einigen wenigen Nanometern ausgebildet werden, die insbesondere infolge der hohen relativen Dielektrizitätskonstanten und ihrer konstanten Schichtdicke auf Titansubstraten besonders für den Einsatz bei elektrischen Kondensatoren in der Mikroelektronik geeignet sind. Neben der höheren erreichbaren relativen Dielektrizitätskonstanten wirken sich aber auch die reduzierten Kosten gegenüber den bisher in vergleichbarer Form
10 eingesetzten chemischen Elementen Tantal und Niob, besonders vorteilhaft aus. Wie bereits zum Ausdruck gebracht, lassen sich gezielt Schichtdicken der Titanoxid-Dünnschichten ausbilden, was auch reproduzierbar unter industriellen Herstellungsbedingungen
15 erreichbar ist.
20

Die ausgebildeten Titanoxid-Dünnschichten sind im Wesentlichen homogen, was nicht nur auf die Schichtdicke, sondern auch auf den Schichtaufbau und die Konsistenz zutrifft, so dass homogene elektrische Eigenschaften über die gesamte ausgebildete Schichtfläche erreicht werden können.
25

Nachfolgend soll die Erfindung anhand eines Beispiels näher erläutert werden.
30

Ein planares Titansubstrat mit einem Reinheitsgrad von 99,9 % wurde mechanisch an zumindest der Oberfläche, die mit einer Titanoxid-Dünnschicht versehen werden sollte, poliert.
35

Das so vorbereitete Titansubstrat wurde dann elektrochemisch poliert, wobei ein Polierelektrolyt, der mit 85 Vol-% Methanol und 15 Vol-% überkonzentrierter (rauchender) Schwefelsäure (65 %-ig) gebildet worden ist, eingesetzt wurde.

Bei diesem Beispiel wurde der Polierelektrolyt vor dem elektrochemischen Polieren luftdicht verschlossen gehalten und auf eine Temperatur von -32 °C gekühlt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde das Titansubstrat mit einer aus Gold gebildeten Gegenelektrode in den Polierelektrolyten eingesetzt, wobei ein Abstand im Bereich zwischen 10 und 20 mm und eine parallele Ausrichtung der zu polierenden Oberfläche des Titansubstrates mit der Gegenelektrode eingehalten worden ist. Titansubstrat und Gegenelektrode waren vollständig in den Polierelektrolyten eingetaucht.

Das Titansubstrat wurde als Anode und die Gegenelektrode als Kathode geschaltet. Beim elektrochemischen Polieren waren Titansubstrat und Gegenelektrode an eine elektrische Spannungsversorgung angeschlossen, mit der eine konstante Stromdichte von ca. 0,25 A/cm² eingehalten werden konnte.

Nach dem Anlegen der elektrischen Spannung kam es zu einer Schleierbildung an der Oberfläche des Titansubstrates, die sich langsam ablöste. Nach dem Ablösen des Schleiers erfolgte unmittelbar eine Abschaltung der angelegten elektrischen Spannung, was ca. 40 Sekunden nach Beginn des elektrochemischen Polierens der Fall war.

Eine länger dauernde elektrochemische Polierung bzw. Modifizierung sollte vermieden werden, da sich diese nachteilig auf die Oberflächengüte des Titansubstra-

tes auswirken kann.

Während des elektrochemischen Polierens erreichte die Temperatur des Polierelektrolyten die maximale Obergrenze von -10°C nicht, so dass eine Aufnahme von Wasser in den Polierelektrolyten vermieden werden konnte.

Das so vorbereitete Titansubstrat wurde möglichst unmittelbar im Anschluss an das elektrochemische Polieren einer elektrochemischen Oxidation unterzogen.

Bei der elektrochemischen Oxidation wurde ein Elektrolyt eingesetzt, der mit $74,2\text{ g/l}$ Natriumacetat $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, $2,9\text{ g/l}$ Essigsäure CH_3COOH und deionisiertem Wasser gebildet worden ist. Der Elektrolyt wies einen pH-Wert von $5,9$ auf.

Die elektrische Oxidation wurde in mehreren Zyklen in Form einer Dreieckspotentialkurve durchgeführt. Die elektrische Anfangsspannung lag dabei bei $-0,5\text{ Volt}$ und wurde während eines Zyklus unter Einhaltung eines Anstiegs in Höhe von 100 mV/s bis auf eine für einen Zyklus vorgegebene elektrische Maximalspannung erhöht und daraufhin wieder auf die $-0,5\text{ Volt}$ reduziert. Die jeweiligen maximalen elektrischen Spannungen lagen dabei bei $2, 4, 6, 8$ und $9,5\text{ Volt}$.

Nach jedem dieser Zyklen wurden Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften durch elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), sowie eine Impedanzmessung durchgeführt. Bei der Impedanzmessung wurde mit einer elektrischen Gleichspannung polarisiert. Die Gleichspannung wurde mit einer elektrischen Wechselspannung (konst. 10 mV) frequenzüberlagert. Die elektrische Gleichspannung ist zwischen $-0,5$ und 1 V

in 0,05 V-Schritten variiert und bei jedem Schritt, der Wechselstromwiderstand (Impedanz) gemessen worden.

5 Dabei konnte eine mittlere relative Dielektrizitätskonstante von 49 und Ladungsträgerkonzentrationen, wie sie im allgemeinen Teil der Beschreibung bezeichnet worden sind, nachgewiesen werden. So erreichte eine mit maximal 2 V gebildete Dünnschicht
10 eine Ladungsträgerkonzentration von ca. $90 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, eine mit maximal 4 V gebildete Dünnschicht eine Ladungsträgerkonzentration von ca. $16 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ eine 6 nm Dicke Dünnschicht, eine Ladungsträgerkonzentration von ca. $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ eine bei maximal 8 V gebildete
15 Dünnschicht eine Ladungsträgerkonzentration von ca. $5,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und eine bei maximal 9,5 V gebildete Dünnschicht eine Ladungsträgerkonzentration von ca. $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

20 Dies trifft auch auf die unter Berücksichtigung der jeweiligen maximalen elektrischen Spannungen bereits erwähnten erreichbaren Schichtdicken für die auf dem Titansubstrat ausgebildeten Titanoxid-Dünnschichten zu.

25

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Ausbildung einer dielektrischen Dünnschicht auf einem Titansubstrat, bei dem ein Titansubstrat mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99% an der Oberfläche, an der die Dünnschicht ausgebildet werden soll, zur Oberflächenverbesserung und/oder Reinigung poliert bzw. modifiziert wird;

10

im Anschluss wird eine elektrochemische Oxidation mit einem Elektrolyten, der einen pH-Wert im Bereich 4 bis 10 aufweist, durch Anlegen einer elektrischen Spannung im Bereich von -1 bis 70 V durchgeführt, wobei das Titansubstrat als Anode geschaltet ist;

15

20

dabei wird eine TiO_2 -Dünnschicht mit konstanter Schichtdicke über die Fläche, mit einer in Abhängigkeit der maximalen elektrischen Spannung vorgebbaren Schichtdicke ausgebildet, die unabhängig von der Kornorientierung des Titansubstrats ist.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Titansubstrat als Volumenkörper aus Titan, Pulverpressling mit schaumartiger 3D Geometrie, auf einen ebenen Träger aufgedampfte Titanschicht oder dgl. ausgebildet ist.

30

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche mechanisch

und/oder elektrochemisch poliert bzw. modifiziert wird.

- 5 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche mit einer Säure-Alkohollösung, als Polierelektrolyten, bei einer Temperatur kleiner als 0°C elektrochemisch poliert wird, wobei das Titansubstrat als Anode und eine innerhalb des Polierelektrolyten angeordnete Gegenelektrode als
10 Kathode geschaltet sind.
- 15 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Titansubstrats und die Oberfläche der Gegenelektrode beim elektrochemischen Polieren parallel zueinander ausgerichtet werden.
- 20 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass beim elektrochemischen Polieren die elektrische Stromdichte auf einem konstanten Wert gehalten wird.
- 25 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Polierelektrolyt ein Gemisch aus Methanol und Schwefelsäure eingesetzt und dabei eine Temperatur kleiner als -10° C eingehalten oder mit einer inerten Umgebungsatmosphäre gearbeitet wird.
- 30 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrochemische Oxidation mit konstant gehaltener elektrischer Spannung und/oder mittels galvanostatischer Puls polarisation durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die elektro-

chemische Oxidation mit einer bis auf eine vorgegebene maximale elektrische Spannung ansteigende elektrische Spannung durchgeführt wird.

- 5 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrochemische Oxidation mit konstantem Anstieg der elektrischen Spannung im Bereich von 1 bis 1000 mV/s bis zum Erreichen der maximalen elektrischen Spannung durchgeführt wird.
- 10 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrochemische Oxidation mit mehreren Zyklen durchgeführt wird.
- 15 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrochemische Oxidation mit mehreren Zyklen und sukzessive von Zyklus zu Zyklus ansteigender maximaler elektrischer Spannung durchgeführt wird.
- 20 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei Beginn und am Ende eines Zyklus bei der elektrochemischen Oxidation eine elektrische Spannung von -0,5 V anliegt.
- 25 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrochemische Oxidation mit einem mit Natriumacetat und Essigsäure gebildeten und einen pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 6,5 aufweisenden Elektrolyten durchgeführt wird.
- 30 15. Titansubstrat hergestellt mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass an der Oberfläche eine die-

lektrische Dünnschicht aus TiO_2 mit einer konstanten Schichtdicke über die Fläche ausgebildet ist, die eine Schichtdicke von mindestens 5 nm und eine relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r von mindestens 35 aufweist.

5

16. Titansubstrat nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Dünnschicht eine von der Kor-
norientierung des Titansubstrats unabhängige
konstante Schichtdicke aufweist und aus überwie-
gend amorphem TiO_2 gebildet ist.

10

17. Titansubstrat nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Dünnschicht eine La-
dungsträgerkonzentration im Bereich $0,1 * 10^{18}$
bis $100 * 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ aufweist.

15

18. Titansubstrat nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Ladungsträgerkonzentration
mit steigender Schichtdicke der Dünnschicht ver-
ringert ist.

20

19. Verwendung eines Titansubstrats nach einem der
Ansprüche 15 bis 18, für elektrische Kondensato-
ren.