



325438

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED - de nacionalidad  
norteamericana, domiciliada en 195, Broadway, NEW YORK  
N.Y. 10007 (EE.UU.).

por:

"Perfeccionamientos en la formación de películas de tantalio"

=====

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

Este invento se refiere a una película original de tantalio, dotada de propiedades útiles no observadas en las películas corrientes de tantalio de estructura cristalina cúbica con centro de simetría. Esta película original  
5 de tantalio es particularmente útil en la fabricación de

325438

31 13



resistencias, condensadores y circuitos integrales de película delgada.

5 Los sistemas electrónicos, sobre todo los de la industria de comunicaciones, van haciéndose rápidamente mayores y más complejos. Con el desarrollo de sistemas electrónicos cada vez más complicados, se ha multiplicado el número de componentes de circuito y de las interconexiones necesarias. El fallo de un solo componente o de una sola conexión conductiva puede significar el de todo un sistema, y la consiguiente merma de servicio. En consecuencia, los componentes y las técnicas de conexión encaminadas a satisfacer los requisitos de seguridad de sistemas pequeños pueden no ser suficientes cuando se conectan en gran número en grandes sistemas electrónicos modernos.

10  
15 Una investigación muy amplia se ha orientado hacia la producción de circuitos y sus elementos, seguros y estables, y que mantengan por largo tiempo estas propiedades. La tecnología de circuitos con películas delgadas de tantalio se ha desarrollado para atender a esta necesidad.

20 La utilización de la tecnología de película delgada permite naturalmente una reducción substancial de las distintas conexiones conductivas, con el consiguiente aumento de seguridad. Esta reducción de conexiones conductivas individuales es posible porque con frecuencia se pueden formar varios componentes del circuito en un solo sustrato, aprovechando una sola película continua o varias capas de películas contiguas que enlacen esos componentes. Si los elementos así conectados ofrecen la necesaria seguridad y estabilidad, pueden conseguirse de este modo sistemas electrónicos muy seguros y estables.

25  
30



325438

La estabilidad y seguridad de componentes de película delgada, y con ello de circuitos enteros, depende en gran parte del material empleado para hacer tales películas. Por eso es grande la necesidad de encontrar nuevos materiales que sirvan para elaborar elementos de circuito perfeccionados de película delgada. Particularmente convie  
5 nen nuevos materiales de tantalio que permitan perfeccionar más la estabilidad y seguridad de los componentes de película delgada de tantalio.

10 Por consiguiente, un objeto de este invento es proporcionar una película nueva de tantalio dotada de propiedades útiles.

Otro objeto del invento es la provisión de una nueva película de tantalio sobre un sustrato útil para fabricar  
15 componentes perfeccionados de circuito de película delgada.

Otro objeto de este invento es la provisión de una nueva película de tantalio útil para fabricar condensadores de película delgada con alto grado de seguridad y estabilidad.

20 Otro objeto mas de este invento es la provisión de una nueva película de tantalio útil para fabricar resistencias muy potentes de película delgada, estables y perfeccionadas.

Otro objeto de este invento es la provisión de una  
25 nueva película de tantalio útil para fabricar circuitos integrales de película delgada, dotados de mayor estabilidad y seguridad.

Este invento tiene por finalidad una nueva película de tantalio de estructura singular, y dotada de propiedades útiles, no observadas en una película de tantalio de  
30

325438

31 MAR 1968



estructura cristalina cúbica normal, con centro de simetría. La nueva película de tantalio se distingue sobre todo de otra de tantalio normal, o de compuestos conocidos de tantalio, por su peculiar estructura cristalina, apreciable por difracción de rayos X o de electrones. En la notación corriente, esta estructura se caracteriza por los siguientes espacios  $d$ , en unidades Ångström: 5,38, 4,75, 2,67, 2,49, 2,36, 2,32, 2,15, 2,06, 1,77, 1,442, 1,405, 1,332, 1,240, 1,210 y 1,172 Å.

La nueva película de tantalio se distingue además de la de tantalio normal por otras características, como mayor reflexibilidad, superficie más lisa, resistividad específica más alta, y bajo coeficiente de resistencia a la temperatura.

El término " $\beta$ -tantalio" se ha ideado para designar la película original de tantalio de este invento.

Como se ha dicho antes, el  $\beta$ -tantalio se distingue muy fácilmente del tantalio normal por su estructura cristalina, observable, p.ej., mediante técnicas de difracción de rayos X.

Un diseño de difracción de rayos X para un material determinado se representa en notación convencional por una lista de espacios  $d$  en orden decreciente de magnitud, expresados habitualmente en unidades Å. Cada espacio  $d$  de un material particular es la distancia en unidades Ångstrom entre planos individuales del cristal en una serie dada de planos paralelos.

Como es sabido, el término "espacio  $d$ " se deriva de la ley de Bragg,  $\lambda = 2d \sin \theta$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación reflejada por planos paralelos del cristal;

325438



6, el ángulo de incidencia o reflexión de la radiación, y  $d$ , la distancia entre los planos paralelos del cristal.

5 Como cada material cristalino tiene su propio diseño de difracción de rayos X, la comparación del de un material desconocido con los de materiales conocidos, p.ej., relacionados en registros de difracción de polvo publicados, permite identificar aquél. Como el  $\beta$ -tantalio posee un diseño exclusivo de difracción de rayos X, el empleo de esta técnica sirve para la identificación positiva del mismo.

10 La obra "X-ray Metallography", de A. Taylor, publicada en 1961 por John Wiley & Sons, Inc., en sus págs. 154-158 y 160-161, comenta los diseños o espectros de difracción de rayos X y su utilidad como singular indicio para identificar materiales.

15 Análisis químico y estructura cristalina del  $\beta$ -tantalio.

Como se expondrá en relación con métodos de fabricación de películas de  $\beta$ -tantalio, éste se puede depositar mediante sublimación desde un cátodo de tantalio cúbico con centro de simetría, denominado de aquí en adelante "tantalio normal". Ensayos analíticos y espectrográficos para

20 comparar películas de  $\beta$ -tantalio con otras de tantalio normal sublimadas del mismo cátodo de este material, indican que las de  $\beta$ -tantalio son en esencia tan puras como las de tantalio normal. Pero la estructura cristalina de aquél no es

25 la del normal, y el  $\beta$ -tantalio posee propiedades distintas de las del normal.

Las siguientes tablas I, II, III y IV presentan información comparativa de ambos tantalios. Las tablas II y III se basan en medidas de películas de  $\beta$ -tantalio y de tantalio normal, sublimadas del mismo cátodo de tantalio normal

30

325438



hecho de su calidad metalúrgica. La tabla IV se basa en medidas de películas preparadas independientemente de las que se mencionan en las tablas II y III.

5 La tabla I compara el diseño de difracción de rayos X del tantalio normal, que tiene una estructura cristalina cúbica con centro de simetría, con el del  $\beta$ -tantalio.

TABLA I

	<u><math>\beta</math>-tantalio</u>	<u>Tantalio normal</u>
10	dÅ	dÅ
	5.38	
	4.75	
	2.67	
	2.49	
	2.36	
	2.32	2.338
	2.15	
15	2.06	
	1.77	1.653
	1.442	
	1.405	
	1.332	1.350
	1.240	
	1.210	
	1.172	
		1.0453

20 La tabla II relaciona los elementos no detectados por análisis espectrográfico en muestras representativas de  $\beta$ -tantalio o de tantalio normal, con sus límites de detención en partes por millón.

TABLA II

25	Ag < 1	Ba < 10	Cd < 5	Mn < 5	Sn < 10	Zn < 50
	As < 50	Be < 5	Co < 10	Pb < 5	V < 10	Zr < 50
	B < 5	Bi < 5	Cr < 10	Sb < 50	W < 1000	

30 La tabla III registra los elementos impuros detectados por análisis espectrográfico en muestras representativas de  $\beta$ -tantalio y de tantalio normal. Las cantida-

325438



des detectadas se registran en partes por millon.

TABLA III

	<u>Tantalio normal</u>	<u><math>\beta</math>-Tantalio</u>
5	Al 10	5
	Ca 10	5
	Cu 1-5	1-5
	Fe 10-25	10
	Mg 5	5-10
	Mo 50	50-100
	Na 50	50
	Nb 100-200	100-200
	Ni 5	5-10
	Si 10-25	10-25
10	Ti 5-10	5-10

La tabla IV expone otros elementos impuros hallados en muestras representativas de  $\beta$ -tantalio y de tantalio normal, sublimados desde el mismo cátodo de tantalio normal, calidad metalúrgica, detectados por descarga instantánea en xenón y por cromatografía en fase de gas. Las cantidades se indican en porcentaje de átomos de un elemento de impureza detectado. Por ejemplo, 1,7% de los átomos en el tantalio normal eran de argón.

20

TABLA IV

	<u>Tantalio normal</u>	<u><math>\beta</math>-tantalio</u>
25	A 1.7	2.1
	C 1.2	1.1
	H 8.0	6.9
	N 0.17	0.07

Como indican las tablas II, III y IV, el tantalio  $\beta$  contiene las mismas impurezas en cantidad similar a las del tantalio normal. Esto no quiere decir que un material (o varios) no hayan reaccionado con tantalio normal para producir un compuesto de tantalio con la estructura cris-

30

325438

31



talina de tantalio  $\beta$ , o que un material (o varios) no ha-  
 yan formado una solución supletoria o intersticial con tan-  
 talio normal, y ello explique la diferencia de estructura  
 cristalina entre ambos tantalios. Además, esto no descar-  
 5 ta la posibilidad de que algún material (o varios) estabi-  
 lice o influya en la formación de  $\beta$ -tantalio. Sin embargo  
 la comparación del dibujo de difracción de rayos X del tan-  
 talio  $\beta$  con el de todos los compuestos tantalíferos conoci-  
 dos no permite identificar el  $\beta$ -tantalio como uno de estos  
 10 materiales.

La tabla V resume todos los espacios  $d$  que han sido  
 observados con  $\beta$ -tantalio.

TABLA V

	$d\text{\AA}$	$d\text{\AA}$	$d\text{\AA}$
15	5.38	2.15	1.37
	4.75	2.06	1.332
	2.80	1.96	1.29
	2.67	1.77	1.240
	2.62	1.59	1.210
	2.49	1.56	1.172
	2.36	1.53	1.10
	2.32	1.46	1.03
	2.25	1.442	1.01
20	2.21	1.405	

Los espacios  $d$  indicados en la tabla V constituyen  
 una compilación de los observados por diferentes técnicas.  
 Todos ellos pueden observarse por mediciones directas en  
 películas expuestas a rayos X difractados de una muestra de  
 25  $\beta$ -tantalio. Se pueden emplear diferentes técnicas para  
 exponer las películas de donde se obtienen las medidas di-  
 rectas. Por ejemplo, la muestra se mantiene fija, mientras  
 se exponen las películas, o se hace oscilar la muestra. Es  
 posible obtener un gran número de espacios  $d$  por métodos di-  
 30 fractométricos. Estudios de  $\beta$ -tantalio por difracción de

325438

31



electrones confirman también muchos de los espacios  $d$  relacionados en la tabla V.

Además de su peculiar estructura cristalina, el  $\beta$ -tantalio depositado sobre superficies planas tiene una estructura fibrosa distintiva. En tal estructura, cierto plano cristalográfico muestra tendencia a situarse paralelamente a la superficie del sustrato.

En virtud de esa estructura fibrosa, el número de espacios  $d$  variará algo según la técnica particular empleada. También influyen en el número de espacios  $d$  observado diferencias de equipo, el espesor de la película, y la técnica precisamente aplicada. Debe advertirse que a veces se observan espacios  $d$  adicionales cuando se utilizan nuevas técnicas, material a granel o monocristales.

En la tabla VI se relacionan los espacios  $d$  que se consideran particularmente exactos. Estos espacios se confirman por dos o más técnicas diferentes.

TABLA VI

	5.38	2.15	1.240
	4.75	2.06	1.210
20	2.67	1.77	1.172
	2.49	1.442	
	2.36	1.405	
	2.32	1.332	

Manufactura de  $\beta$ -tantalio.

El tantalio  $\beta$  se produce fácilmente en una máquina de vacío en cadena de extremo abierto, del tipo descrito en la patente de EE.UU. Serial N° 314.412.

Esta máquina en cadena comprende varias cámaras de vacío conectadas en serie. Las cámaras terminales comunican con la atmósfera, para permitir una circulación continua de sustratos sobre los cuales se sublima material,



325438

5 a través de la máquina. Los substratos introducidos por el extremo de entrada de la máquina se hacen pasar por cámaras cada vez más evacuadas, reciben una capa de materia sublimado en una cámara central (o varias) de volatiliza-  
ción, y se conducen a través de cámaras sucesivas, cada vez más enrarecidas, para salir por el extremo de descarga de la máquina. Los substratos descansan individualmente en cursores o navecillas que se mueven a través de la serie de cámaras de vacío, como ya se ha dicho.

10 Los substratos, que pueden ser de vidrio corriente o de cerámica, y son en general rectangulares, se pasan por la cámara de deposición, paralela en general al cátodo a una distancia de 6,4 a 7,6 cm de éste. El cátodo es asimismo rectangular en general, y su anchura, o sea la dimen-  
15 sión transversal a la dirección de avance de los substratos es 12,7 a 15,2 cm mayor que la de los substratos. Estos se impelen ante el cátodo, centrados respecto a su anchura, de modo que el cátodo sobresale 6,4 a 7,6 cm por cada lado de los substratos. En las cámaras que preceden a la  
20 de deposición, los substratos se purgan de gas por calentamiento previo en vacío durante diez minutos, a más de 149°C.

La sublimación en la cámara de deposición se efectúa en atmósfera de argón, a una presión de  $30 \times 10^{-3}$  Torr.  
25 Esta cámara se descarga hasta  $2 \times 10^{-6}$  Torr aproximadamente, con cuidado de que sólo se introduzca en ella argón en la medida necesaria para conseguir una presión de  $30 \times 10^{-3}$  Torr. Entre el substrato y el cátodo se mantiene una diferencia de potencial de 4000 voltios, lo que produce en la  
30 descarga luminescente una densidad aproximada de corriente

325438

31



de 0,47 mA/cm<sup>2</sup> de superficie del cátodo.

5 Aunque son preferibles las condiciones de sublimación expresadas para producir  $\beta$ -tantalio en la máquina de vacío en cadena, debe entenderse que este material aparece en una escala de condiciones distintas de sublimación.

10 Una fase esencial en la manufactura de  $\beta$ -tantalio es la identificación del material. Aunque las condiciones de sublimación antedichas producen películas de  $\beta$ -tantalio de buena calidad, para que sean óptimas es esencial la identificación positiva del material obtenido. La producción de  $\beta$ -tantalio se confirma midiendo la resistencia específica no destructiva de sustratos con depósito de tantalio. Con técnicas de difracción de rayos X se confirma positivamente la producción de  $\beta$ -tantalio.

15 Propiedades del  $\beta$ -tantalio.

Como ya se ha expuesto, la comparación del  $\beta$ -tantalio con tantalio normal no ha revelado ninguna diferencia grande de composición entre ambos. Sin embargo, el  $\beta$ -tantalio posee varias propiedades útiles ajenas al tantalio normal.

20 Por ejemplo, la resistividad del  $\beta$ -tantalio es casi mayor que la del normal. La de éste a granel se aproxima a 12 microhm-cm. En películas delgadas de tantalio normal, la resistencia específica observada es algo mayor que en el tantalio a granel, y varía entre 24 y 50 microhm-cm. En cambio, las películas delgadas de tantalio  $\beta$  tienen una resistencia específica no menor de 160  
30 microhm-cm. Con las condiciones de sublimación preci-

325438



tadas, la resistividad del  $\beta$ -tantalio fluctúa entre 160 y 280 microohm-cm; pero se han observado valores mucho más altos en condiciones distintas de sublimación.

5 Además, se ha observado que el  $\beta$ -tantalio posee un coeficiente de resistencia a la temperatura mucho menor que el del tantalio normal. Este, a granel, tiene un coeficiente de resistencia a la temperatura de  $\pm 0,0037$  a  $\pm 0,0038$  por  $^{\circ}\text{C}$  de cambio de temperatura, o, en notación equivalente, varía entre  $\pm 3.700$  y  $\pm 3800$  partes por millón por grado centígrado (ppm/ $^{\circ}\text{C}$ ).

10 Empleado esta última notación, el tantalio normal en película delgada tiene un coeficiente de resistencia a la temperatura de  $\pm 500$  a  $\pm 1000$  ppm/ $^{\circ}\text{C}$ . En cambio, en las películas delgadas de  $\beta$ -tantalio, tal coeficiente varía entre  $\pm 100$  y  $-100$  ppm/ $^{\circ}\text{C}$ .

15 En virtud de estas propiedades, el  $\beta$ -tantalio es útil para la manufactura de resistencias de película delgada. Como ilustración, pueden compararse líneas de resistencia de  $\beta$ -tantalio y de tantalio normal. Con igual recorrido geométrico, la línea de  $\beta$ -tantalio tendrá una resistencia mayor. En otro aspecto, puede conseguirse un grado superior de miniaturización en una resistencia de valor dado, empleando  $\beta$ -tantalio.

20 Por efecto del bajo coeficiente de resistencia a la temperatura, las líneas de resistencia de  $\beta$ -tantalio son más termostables que las de tantalio normal. Por ejemplo, una resistencia de película delgada de 100 ohm, hecha con  $\beta$ -tantalio, experimentará un cambio máximo aproximado de 1 ohm al variar la temperatura  $100^{\circ}\text{C}$ . En contraste, una  
30 resistencia similar de tantalio normal mostrará un cambio

325438



mínimo de resistencia de unos 5 ohm con un cambio de temperatura de 100°C.

5 Comparando condensadores de película delgada con dieléctrico de óxido de tantalio, hechos de tantalio normal, con otros de construcción idéntica obtenidos de  $\beta$ -tantalio, se aprecia que éstos son superiores a los primeros. Esta comparación se hace con relación a condensadores de película delgada con dieléctrico de óxido de tantalio, un electrodo de película delgada de óxido de tantalio, y un  
10 contraelectrodo de oro.

En la industria de comunicaciones, una norma útil para satisfacer los requisitos de circuito para condensadores es que éstos tengan corrientes de fuga menores de  $10^{-9}$  amperios. Los condensadores de película delgada con  
15 dieléctrico de óxido de tantalio y un electrodo de tantalio normal no sirven para atender de modo consecuente a estas condiciones de corriente de fuga, mientras que lo hacen con facilidad los condensadores provistos de un electrodo de  $\beta$ -tantalio.

20 Pruebas de duración efectuadas con esos condensadores de película delgada de  $\beta$ -tantalio durante 1000 horas, a un potencial de 50 V y a 85°C de temperatura, han revelado cambios típicos de capacidad de 40,00014 microfaradios, y 95% de esos condensadores muestran valores de fuga de menos de  
25  $10^{-9}$  amperios. Es decir, que el  $\beta$ -tantalio es particularmente útil para producir condensadores de película delgada con mejores características de corriente de fuga, y más estables durante largos periodos.

30 Como el  $\beta$ -tantalio tiene aplicación en concepto de resistencia y de condensador, es apropiado para circuitos

325438



integrales en los que condensadores y resistencias se forman sobre el mismo substrato. Tales circuitos se pueden hacer ventajosamente de  $\beta$ -tantalio, empleando una sola película delgada de este material para las resistencias de película delgada y los electrodos de película delgada de tantalio del condensador. De este modo, condensadores y resistencias se hallan conectados entre sí por una sola película delgada continua, a fin de reducir esencialmente el número de conexiones conductivas necesarias, y enlazar así naturalmente elementos muy seguros y estables de circuito, para producir sistemas electrónicos perfeccionados.

N O T A  
=====

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Perfeccionamientos en la formación de películas de tantalio, que consisten en que el tantalio empleado como material de las mismas es  $\beta$ -tantalio, que presenta los siguientes espacios  $\lambda$  en unidades ångström: 5,38, 4,75, 2,67, 2,49, 2,36, 2,32, 2,15, 2,06, 1,77, 1,442, 1,405, 1,332, 1,240, 1,210 y 1,172.

2.- Perfeccionamientos en la formación de películas de tantalio según la reivindicación 1ª, caracterizados porque el  $\beta$ -tantalio muestra además los siguientes espacios  $\lambda$  en unidades ångström: 2,80, 2,62, 2,25, 2,21, 1,96, 1,59, 1,56, 1,53, 1,46, 1,37, 1,29, 1,10, 1,03 y 1,01, dispuestos con los antes mencionados en orden numérico decreciente.

3.- Perfeccionamientos en la formación de películas de tantalio según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizados porque el  $\beta$ -tantalio tiene una resistencia específica

325438



ca no menor de 160 microohm-cm, y un coeficiente de resistencia a la temperatura de +100 a -100 ppm/°C.

4.- Perfeccionamientos en la formación de películas de tantalio.

5 Esta memoria consta de quince páginas escritas por una sólo cara.

BARCELONA, 31 MAR. 1966

P. M.

