

IV.

C. HARENDZA-HARINXMA, A.J. 9

31 EN



336790

336790

SEGUNDO CERTIFICADO DE ADICIÓN

a favor de

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

por :

"Mejoras introducidas en el objeto de la Patente n° 318.876, expedida en 15 marzo 1966 por "Método de fabricación de un circuito integrado, por corrosión selectiva de un substrato recubierto de capas múltiples de película delgada perfeccionado".

====:oOo:====

Memoria descriptiva

El presente segundo certificado de Adición se refiere a unas mejoras introducidas en el método objeto de la Patente princi-



pal n° 318.876 relativo a la fabricación de circuitos integrados de película delgada, cuyas mejoras se refieren concretamente a la obtención de elementos intermedios revestidos de capas múltiples de película delgada, aplicables a la fabricación de circuitos integrados de película delgada y a la aplicación de los mismos a dicha fabricación.

5

Un circuito integrado típico de película delgada puede comprender una pluralidad de dispositivos de película delgada conectados entre sí, constituidos por películas superpuestas de materiales conductivos, semiconductivos, resistivos y/o no conductivos sustentados por un solo sustrato. Se ha comprobado que tal circuito se puede fabricar muy bien depositando sucesivamente las distintas películas en capas de la misma extensión y dándoles luego las configuraciones deseadas por corrosión selectiva y sucesiva. Este procedimiento no sólo elimina la necesidad de encubrir ó reservar mediante plantillas durante la deposición, sino que, efectuando las deposiciones en una sola máquina de elaborar en vacío, se elimina también la posibilidad de contaminación entre los depósitos, y reduce al mínimo el tiempo y el coste de fabricación.

10

15

El uso del procedimiento aludido plantea un problema, sin embargo, cuando dos capas contiguas se componen de un mismo material, ó de dos materiales atacados por los mismos corrosivos. En este caso, como se describe en la Patente principal n° 318.876 y en su primer Certificado de Adición n° 319.749 es necesario emplear una capa intermedia, "capa separadora", entre las contiguas, para proteger la capa inferior mientras es atacada la capa superior.

20

25

Por consiguiente, otro objeto de este invento consiste en proporcionar nuevos y mejores materiales para separar, en un elemento intermedio múltiple de película delgada, capas atacadas por los mismos corrosivos, a fin de poder atacarlas sucesivamente.

30

Un ejemplo del uso de capas de materiales atacados por los mis-

336790

81 E



mos corrosivos se encuentra en la fabricación de circuitos integrados RC de película delgada. Es posible fabricar resistencias de película delgada atacando selectivamente una película delgada de material resistivo anodizable, para formar varias de ellas, y anodizándolas luego para ajustarlas a su valor. Pueden fabricarse condensadores de capa delgada mediante corrosión selectiva de una capa delgada de material conductivo anodizable, para obtener varios electrodos inferiores de condensador; anodización de éstos para formar respectivas capas dieléctricas de condensador, y deposición de contraelectrodos de material conductivo sobre los dieléctricos. Dos materiales que han resultado ser particularmente apropiados para resistencias de película delgada son nitruro de tantalio y nitruro de niobio. Sin embargo, estos materiales, cuando se anodizan, forman capas dieléctricas de constante relativamente baja, elevado factor de disipación y poca estabilidad, y por ello no sirven para formar dieléctricos de condensador. Con este objeto, han dado excelente resultado el tantalio y el niobio, aunque no producen muy buenas resistencias. Por tanto, para fabricar un circuito RC integrado con estos materiales, y hacerlo utilizando la ventajosa deposición sucesiva y la corrosión mencionadas, se requiere disponer una capa separadora entre la película que sirve de resistencia y la que sirve de condensador.

El presente invento se apoya en el descubrimiento de que los materiales de cierto grupo poseen características que los hacen particularmente adecuados como capas separadoras. Estos materiales, como antimonio, bismuto, molibdeno, wolframio y circonio, poseen la característica de que no son atacados por los mordientes que corroen los materiales usados para resistencias y condensadores, y sin embargo sí lo son por los que no atacan a aquéllos. Además, estos materiales son lo suficientemente conductivos para permitir el constante contacto eléctrico entre la película que sirve de resistencia y la que sirve de con-

356790



densador, y además se pueden anodizar. Sin esta última característica, no sería posible anodizar la película que actúa de condensador para formar un dieléctrico del mismo, pues los materiales no anodizables, al someterlos a anodización, se disuelven con el electrolito anodizante, dejando en consecuencia flotantes todas las películas superpuestas.

En consecuencia, otro objeto de este invento es proporcionar nuevos y mejores materiales de capa separadora, insertables entre películas de nitruro de tantalio ó nitruro de niobio, para formar resistencias, y películas de tantalio ó niobio para formar condensadores.

Otros objetos, ventajas y características del invento se apreciarán por la siguiente descripción detallada del mismo, con referencia a los dibujos anexos, los cuales indican :

La figura 1, un esquema de procedimientos alternativos ajustados a ciertos principios del invento, para fabricar un circuito integrado de película delgada.

Las figuras 2 - 11, la conversión del elemento intermedio de película delgada en varias capas, en un circuito integrado de película delgada, de acuerdo con uno de los procedimientos ilustrados en la figura 1.

La figura 12, un esquema eléctrico del circuito integrado de película delgada fabricado conforme a la conversión expuesta en las figuras 2 - 11.

Debe advertirse que el espesor de las capas representadas en la sección transversal de las figuras 2 - 11 está dibujado a gran escala, para hacer más clara la ilustración.

**COMPOSICIÓN Y FABRICACIÓN DEL ELEMENTO INTERMEDIO.**

=====

El presente invento se describe convenientemente en el siguiente ejemplo ilustrativo, en el cual la capa que forma la resistencia



se compone de nitruro de tantalio; la capa separadora de antimonio, y la que forma el condensador, de tantalio.

En los dibujos, y particularmente en las figuras 2 y 3, se representa un elemento intermedio -20- de película delgada en varias capas, de acuerdo con ciertas características del invento. Dicho elemento intermedio -20- comprende un substrato -21- no conductivo, de vidrio ó cerámica; una capa -22- de nitruro de tantalio, que sirve de resistencia; una capa -23- de antimonio, que es la separadora, y una capa -24- de tantalio, que sirve de condensador.

La primera operación, al fabricar el elemento intermedio -20-, consiste en limpiar el substrato -21-, a fin de eliminar toda impureza orgánica, pudiendo utilizarse para ello cualquier técnica corriente adecuada de limpieza.

La siguiente operación consiste en la deposición de la capa -22- de nitruro de tantalio que forma la resistencia. Esto puede hacerse por un procedimiento corriente de sublimación catódica, en atmósfera de nitrógeno al 5 %.

Después de depositar la capa -22- de nitruro de tantalio, se deposita encima la capa separadora -23- de antimonio, mediante sublimación catódica ó evaporación en vacío.

La fase final en la fabricación del elemento intermedio -20- consiste en depositar la capa -24- de tantalio, que forma el condensador sobre la capa separadora de antimonio, también mediante sublimación.

En general, los espesores de las capas -22-, -23- y -24- pueden ser variables oscilando preferentemente entre los siguientes márgenes:

Capa -22-	1000 a 1400 A
Capa -23-	2000 a 3000 A
Capa -24-	4000 a 5000 A



Como ya se ha dicho, se ha considerado preferible depositar las capas -22-, -23- y -24- como películas coextensivas en un solo sistema de elaboración. Para ello, las capas -22-, -23- y -24- se pueden depositar haciendo pasar el substrato -21-, despues de lim-  
 5 piarlo, a través de una máquina de fabricación continua en cadena al vacío, del tipo descrito en la Patente U.S.A. nº provisional 314.412, así como en la Patente principal 318.876 de este Certificado de Adi-  
 ción.

10 CONVERSION DEL ELEMENTO INTERMEDIO EN CIRCUITO INTEGRADO.  
 =====

Despues de su fabricación, el elemento intermedio -20- se con-  
 vierte en un circuito RC integrado del modo que más convenga, pudien-  
 do efectuarse ello inmediatamente ó transcurrido un cierto tiempo.  
 Las operaciones comprendidas en la elaboración se describen convenien-  
 15 temente en el siguiente procedimiento ilustrativo, donde el elemento  
 intermedio -20- se convierte en el simple filtro eliminador de fre-  
 cuencia de la figura 12.

En la figura 4, la fase primera de la conversión consiste en re-  
 servar las porciones de la capa -24- que hayan de servir de electrodos  
 20 inferiores del condensador, vías conductivas y piezas terminales, con  
 una capa protectora -26-. Dicho conjunto se denominará en lo sucesi-  
 vo "esquema conductivo". La capa protectora -26- puede aplicarse co-  
 mo se desee, resultando más conveniente utilizar un procedimiento co-  
 rriente de estarcido, ó bien por fotolitografía, que consiste en cu-  
 25 brir toda la superficie de la capa -24- con un material resistente a  
 la luz, y exponiendo a la luz las zonas del recubrimiento que han de  
 reservarse. La capa -24- se somete posteriormente a un revelado fo-  
 tográfico usual, que hace resistentes a los ácidos las zonas expues-  
 tas del recubrimiento fotorresistente, y elimina las zonas no expues-  
 30 tas, descubriendo la capa subyacente -24-.



Despues de formar el esquema no atacable, la capa -24- se somete a un corrosivo que ataca la capa -24- pero no ataca la capa separadora -23- situada debajo. En el presente caso, con una capa -24- de tantalio y otra separadora -23- de antimonio, el corrosivo empleado puede ser hidróxido de sodio en caliente. Esta sustancia corroe y disuelve las zonas de tantalio no reservadas pero no ataca las zonas de tantalio protegidas ó la capa separadora -23- de antimonio. La estructura resultante se muestra en la figura 5, con una sección transversal del elemento intermedio -20- de la figura 4 despues de ser corroido.

Terminado el ataque se retira la protección -26-, pudiendo proceder en esta fase de dos formas distintas. Una de ellas, esbozada a la izquierda en el esquema de la figura 1, se ilustra en las figuras 6 a 11. La variante de la derecha de dicho esquema no se ha representado en las figuras, pero se explica brevemente más adelante.

La operación siguiente, de acuerdo con el procedimiento de la izquierda en la figura 1, comprende la eliminación de las partes de la capa separadora -23- de antimonio no reservada durante el ataque de la capa -24- de tantalio. Esto se logra sometiendo al antimonio a un corrosivo, como ácido sulfúrico en caliente, que lo disuelve, pero no ataca la capa -23- subyacente de nitruro de tantalio. El antimonio se disuelve fácilmente en ácido sulfúrico, mientras que el tantalio y el nitruro de tantalio resisten a todos los ácidos, salvo al fluorhídrico. Como el ácido sulfúrico no ataca al tantalio, no hace falta proteger la capa -24- de tantalio mientras se retira el antimonio. Las figuras 6 y 7 son respectivamente vistas superior y en sección del elemento intermedio -20- despues de retirarlo del baño de ácido sulfúrico. Como muestran dichas figuras 6 y 7, la eliminación del antimonio no reservado deja al descubierto la porción de la capa -22- que forma la resistencia.



En la figura 8, la siguiente operación del procedimiento consiste en reservar con una protección anticorrosiva -27- las zonas descubiertas de la capa -22- para la formación de resistencias de película delgada. Además, como el tantalio y el nitruro de tantalio son atacados por los mismos corrosivos, es necesario aplicar dicha protección anticorrosiva -27- al esquema conductivo de tantalio. Esto puede hacerse por fotolitografía, al igual que con la capa protectora anticorrosiva -26-, ó por cualquier otro procedimiento adecuado tal como estarcido.

Después de proteger el esquema conductivo de tantalio y las porciones de la capa -22- de nitruro de tantalio que han de formar las resistencias, se quita el nitruro de tantalio no reservado, con un corrosivo de hidróxido de sodio en caliente.

También puede consistir el corrosivo en una mezcla de ácidos fluorhídrico y nítrico. Si se emplea esta mezcla, conviene depositar sobre el substrato -21- una capa protectora de óxido, por ejemplo de pentóxido de tantalio, antes de aplicar las capas -22-, -23- y -24-. Dicha capa de óxido servirá para evitar que el substrato -21- se corroa mientras se ataca la capa -22- con la mezcla de ácidos fluorhídrico y nítrico. Se comprenderán mejor la finalidad y la función de dicha capa protectora de óxido consultando la Patente U.S.A. 3.220.938. La estructura resultante, después de la corrosión mentada, se muestra en la figura 9, que es una sección transversal del elemento intermedio de la figura 8, ya atacado.

Como puede suponerse, el valor de cada resistencia es función de la resistividad del nitruro de tantalio y de la longitud, anchura y espesor de aquélla. Para obtener resistencias de gran precisión, estos factores, de acuerdo con la práctica usual, se escogen de modo que los valores de las resistencias, después del ataque, se aproximen a los deseados, sin llegar a ellos. Las resistencias se areajus-



tan luego a los valores previstos, sometiéndolas a una anodización que reduce el espesor efectivo de cada una y aumenta así su resistencia. Una descripción más completa de la anodización de resistencias de capa delgada para ajustarlas se encuentra en la patente española  
5 n° 261.288 correspondiente a la Patente U.S.A. 3.148.129. Antes de anodizar, desde luego, es necesario retirar la protección anticorrosiva -27- con un disolvente adecuado.

La operación siguiente del procedimiento es formar los dieléctricos del condensador. Esto se consigue anodizando las partes descubiertas de la capa -24- de tantalio que han de servir de electrodos inferiores del condensador, para obtener una capa dieléctrica superpuesta de pentóxido de tantalio. La anodización se efectúa a la tensión que, según la superficie de los electrodos inferiores, proporcione dieléctricos -28-28- de óxido (figura 11) de espesor adecuado para  
10 producir condensadores con la adecuada capacidad. Luego, se aplican sobre los dieléctricos -28-28-, contraelectrodos -29-29- de oro, para completar los condensadores. Lo típico es depositar los electrodos de oro -29-29- en forma de vapor a través de una plantilla, por tandas, en un aparato como una campana de cristal. Para una reseña más  
15 completa de la fabricación de condensadores de película delgada, puede citarse la patente española n° 250.419 correspondiente a la Patente U.S.A. 2.993.266.

Finalmente, para completar el circuito integrado de película delgada, los terminales se recubren de material conductor -30- (figura  
25 11), y se depositan donde sea necesario conductores -31-31-. Estos, y el material -30- pueden ser un solo metal muy conductor, como oro, ó bien capas sucesivas de Nicromo (aleación de níquel y cromo), cobre y paladio, etc. El material conductor -30-, en vez de ser depositado en esta fase, podía haberse aplicado como película por zonas sobre la  
30 capa -24- del condensador antes de atacarla, y atacando selectivamente

336790

87 ENE



el material -30- según el esquema previsto de la línea conductiva al terminal, antes de atacar la capa -24-. El dispositivo resultante se representa en las figuras 10 y 11. En la figura 10, los terminales están indicados por letras a, b, c; los condensadores por  $C_1$  y  $C_2$ , y las resistencias de nitrato de tantalio, por  $R_1$  y  $R_2$ . Se representa un conductor de oro -31- entre el terminal a y el contraelectrodo -29- del condensador  $C_1$ , y el otro conductor, entre el terminal b y el contraelectrodo -29- del condensador  $C_2$ . El circuito eléctrico equivalente se expone en la figura 12, con los terminales y los elementos del circuito adecuadamente reseñados. Conectando el terminal c a una inductancia  $L$ , se obtendrá un filtro eliminador de frecuencia, pudiéndose formar la inductancia  $L$  en el substrato -21- si así se desea.

FORMAS ALTERNATIVAS DE REALIZACIÓN.  
 =====

Volviendo a considerar la figura 1, se explica a continuación el segundo procedimiento alternativo de fabricación. Después de atacar el esquema conductivo de tantalio, y de retirar la primera protección anticorrosiva, se aplica una segunda capa protectora anticorrosiva que define el esquema resistivo y protege el conductivo de tantalio no descubierto. Luego se retiran la capa separadora y la de resistencia, de acuerdo con el esquema resistivo, en un solo tiempo, empleando un corrosivo constituido por una mezcla de ácidos fluorhídrico y nítrico. Como ya se ha dicho, el substrato -21- debe tener una capa protectora superpuesta de óxido cuando se emplea este corrosivo. La estructura resultante, después de atacar, es esencialmente la misma representada en las figuras 8 y 9, excepto que los esquemas resistivos comprenden capas de un material resistivo y capa separadora. A continuación se siguen las operaciones restantes del procedimiento de fabricación tal y como en el caso anterior ya des-

- 11 336790

81 ERE



crito, debiendo hacerse constar que, como el material de la capa separadora puede anodizarse, el material de la capa separadora que cubre el esquema resistivo se convertirá enteramente en un óxido no conductivo mientras se ajusta la resistencia y así no influirá en el valor de las resistencias.

En lugar de los materiales empleados en las variantes descritas, la capa destinada a resistencia puede ser de nitruro de niobio, y la destinada a condensador, de niobio, con características de ataque idénticas a las del tantalio y el nitruro de tantalio. Además, las propiedades de una resistencia y un condensador de niobio y de nitruro de niobio son esencialmente las mismas que las de una resistencia y un condensador de titanio y de nitruro de titanio. La capa separadora, en vez de hacerse de antimonio, podría ser de bismuto, volframio, molibdeno ó circonio, todos los cuales son anodizables, poseen adecuada conductividad, no son alterados por los corrosivos que atacan los materiales destinados a servir de resistencia y de condensador, y son atacados a su vez por otros que no atacan dichos materiales. La tabla siguiente ilustra, para el procedimiento de la izquierda de la figura 1, los corrosivos que pueden emplearse con cada uno de los materiales comprendidos dentro del alcance de esta invención.

336790

81 ENE.



5

10

15

Capa separadora	Corrosivo de la capa* de condensador.	Corrosivo de la capa separadora	Corrosivo de la capa** de resistencia
Antimonio	NaOH	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ó Agua Regia	NaOH ó FH
Bismuto	NaOH	NO <sub>3</sub> H, SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ó Agua Regia	NaOH ó FH
Molibdeno	FH	NO <sub>3</sub> H ó SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	NaOH ó FH
Volframio	KOH ó FH	Agua Regia SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	NaOH ó FH
Circonio	NaOH	Agua Regia	NaOH ó FH

\* Capa de condensador, de tantalio ó niobio.

20

\*\*Capa de resistencia, de nitruro de tantalio ó nitruro de niobio.

25

Los recuadros reseñados en la figura 1 se corresponden con las distintas fases del método objeto de este Certificado de Adición, según los dos procesos a seguir, representando dichos recuadros :

30

- 32. - Limpiar sustrato.
- 33. - Depositar material para formar resistencia.
- 34. - Depositar material para la capa separadora.
- 35. - Depositar material para formar condensador.
- 36. - Aplicar anticorrosivo.



- 37. - Atacar diseño condensador-reductor.
- 38. - Retirar anticorrosivo.
- 39. - Retirar material descubierto de la capa separadora.
- 39a - Aplicar anticorrosivo.
- 5 40. - Aplicar anticorrosivo.
- 40a - Atacar resistencias.
- 41. - Atacar resistencias.
- 41a - Retirar anticorrosivo.
- 42. - Retirar anticorrosivo.
- 10 42a - Anodizar (ajustar resistencias).
- 43. - Anodizar (ajustar resistencias).
- 43a - Anodizar (formar dieléctrico).
- 44. - Anodizar (formar dieléctrico).
- 44a - Depositar contraelectrodos.
- 15 45. - Depositar contraelectrodos.
- 45a - Depositar conductores.
- 46. - Depositar conductores.

N O T A  
=====

20

Se reivindica como objeto de este Certificado de Adición :

1. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente nº 318.876 por "Método de fabricación de un circuito integrado, por corrosión selectiva de un sustrato recubierto de capas múltiples de película delgada perfeccionado", caracterizadas porque la capa separadora com-

25 prende un material elegido del grupo consistente en antimonio, bismuto, molibdeno, wolframio y circonio.

2. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente nº 318.876 según la reivindicación 1, caracterizadas porque el material conductor se hace de tantalio; el resistivo, de nitruro de tantalio, y la

30

336790



capa separadora, de antimonio.

3. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente número 318.876, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque el diseño de condensador se forma atacando partes del material conductor con un corrosivo que actúa sobre este material, pero que no ataca el material de la capa separadora dejando así al descubierto el material de la capa separadora subyacente; y porque el diseño de resistencia se forma : 1) atacando el material de la capa separadora con un corrosivo que ataca la capa separadora pero que no ataca el material resistivo, dejando así al descubierto el material resistivo subyacente, y atacando selectivamente porciones de este material resistivo descubierto; ó 2) atacando simultáneamente, de acuerdo con un diseño predeterminado, la capa separadora descubierta y el material resistivo subyacente con un corrosivo que ataque ambos materiales.

4. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente número 318.876 expedida en 15 marzo 1966, por "Método de fabricación de un circuito integrado, por corrosión selectiva de un sustrato recubierto de capas múltiples de película delgada perfeccionado".

Esta memoria consta de catorce páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 31 ENE. 1967  
P. A.

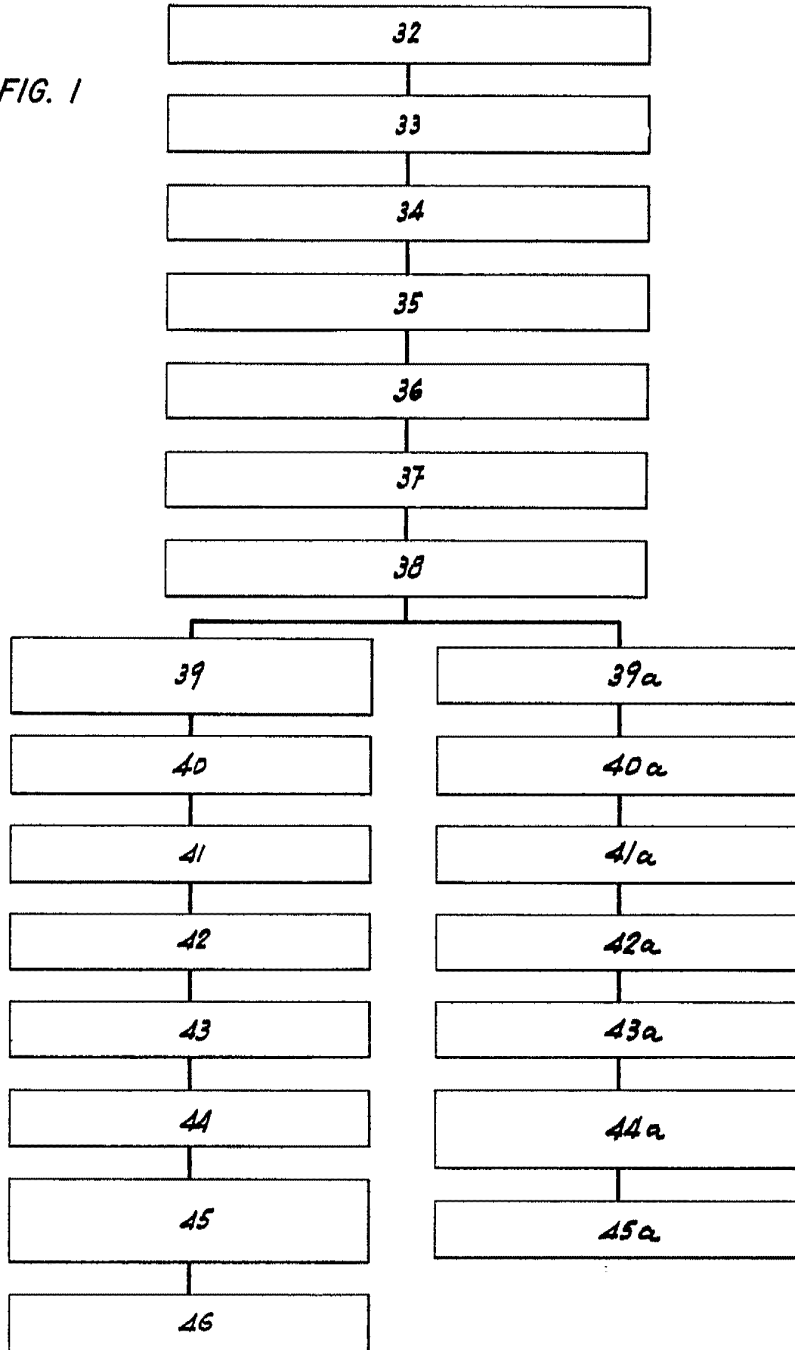
A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and strokes, positioned below the typed name and date.



336790

31 ENE 1967

FIG. 1



P.A.  
*[Handwritten signature]*



336700

FIG. 2

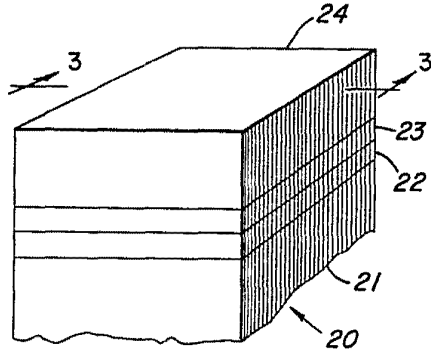


FIG. 3

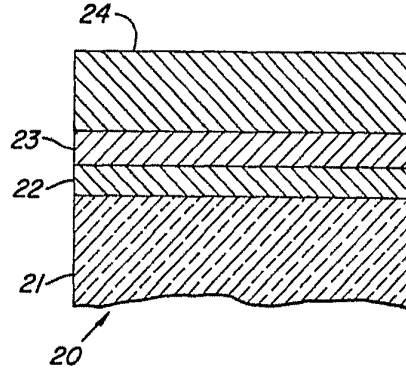


FIG. 4

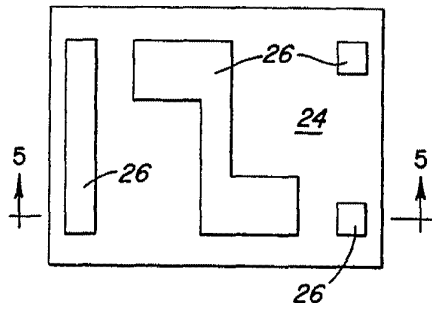


FIG. 5

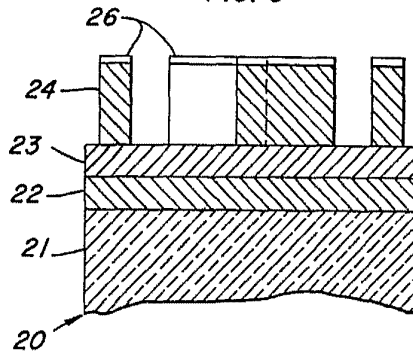


FIG. 6

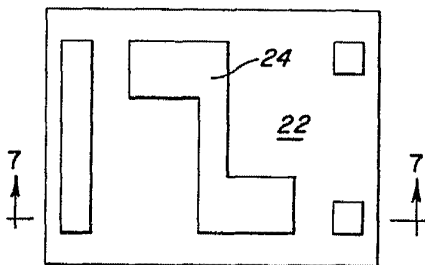
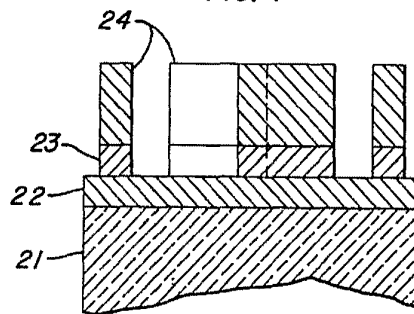


FIG. 7



PA  
[Handwritten scribbles]



336790

FIG. 8

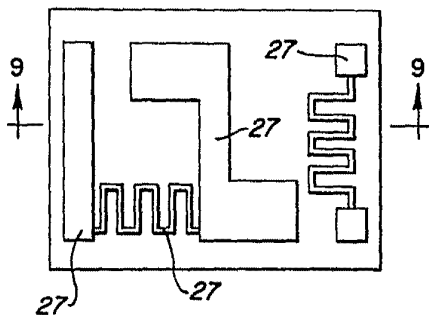


FIG. 9

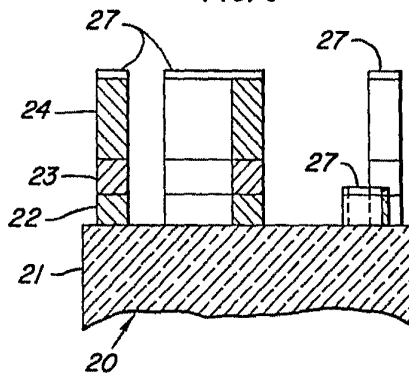


FIG. 10

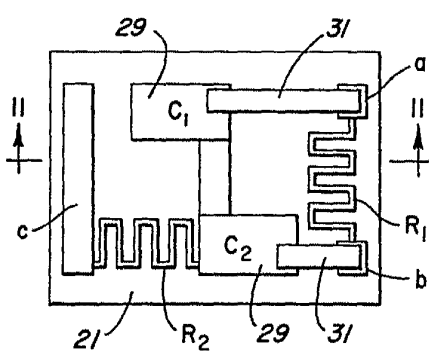


FIG. 11

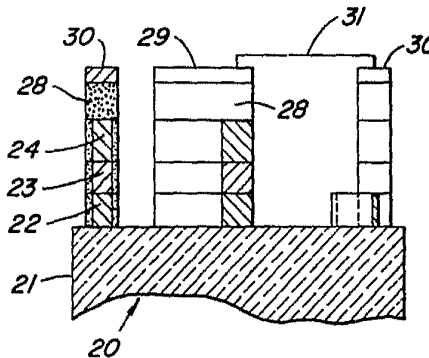
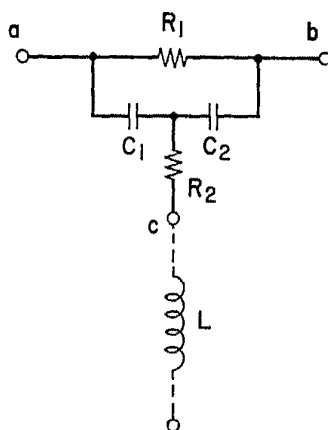


FIG. 12



*Pat*  
*[Handwritten signature]*