

IV.

350

C. SHARP, D.J. 4.



352939

P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N

a favor de

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

por :

"Método para reducir el ruido eléctrico y la resistencia de contacto entre la capa de resistencia y las capas de recubrimiento en la producción de circuitos integrados de película delgada sobre un sustrato".

-----:oOo:-----

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



Se han elaborado hasta ahora estructuras de película delgada de varias capas empleando nitruro de tantalio como componente de resistencias, tantalio metálico del que pueden hacerse condensadores, y con capas de aluminio, oro, etc. para formar conductores. Un método preferido de manufactura consiste en depositar sucesivamente sobre un substrato Ta_2N , Ta_2O_5 , Ta y Al o Au, seguido de una corrosión selectiva para formar componentes discretos, sirviendo la capa de Ta_2O_5 como separadora o anticorrosiva. La conexión eléctrica del Ta_2N a la capa de Ta a través de la capa de Ta_2O_5 se produce por penetrar átomos de tantalio muy enérgicos durante la disgregación, pero la conexión es ruidosa, y ofrece bastante resistencia. Este problema se ha eliminado ahora mediante un tratamiento térmico por difusión, después la corrosión, que no sólo produce una conexión de poco ruido y escasa resistencia, sino que además mejora la calidad del condensador y la adherencia del recubrimiento, y compensa los cambios de resistencia y el coeficiente de temperatura de los componentes de la resistencia.

Este invento se refiere, en general, a la producción de circuitos integrados R-C o R-C-L de película delgada de varias capas, y más concretamente, a un método perfeccionado de conseguir un contacto poco ruidoso y de escasa resistencia por medio de capas separadoras de óxido o anticorrosivas emparedadas entre las capas integrantes.

En la patente española nº 318.876 de la misma solicitante, se describe un método preferido de producir



substratos revestidos y circuitos integrados de película delgada de varias capas. Sucintamente, se depositan varias películas de igual superficie útil sobre un substrato, por un procedimiento continuo de vacío en cadena en un solo tiempo. No interrumpiendo el vacío entre la deposición de las diversas capas, se eliminan en lo esencial los problemas de contaminación. Los substratos revestidos así preparados pueden disponerse en diversos diseños de circuito mediante corrosión selectiva, en sucesión, empleando técnicas fotolitográficas.

El nitruro de tantalio es un material conveniente para vías de resistencia, porque proporciona resistencias de gran estabilidad. El tantalio metálico, y en particular el tantalio beta, recientemente descubierto, son ventajosos para anodizar a fin de formar dieléctricos de condensadores, pues dan capacidades específicas elevadas. El tantalio beta se describe en la patente española nº 330.267 de la misma solicitante. Sin embargo, como el tantalio y el nitruro de tantalio son atacados por los mismos corrosivos, el empleo de una técnica continua en cadena de deposición en vacío no es posible si no se inserta en medio una capa separadora o anticorrosiva. Sin esta capa anticorrosiva, es necesario que la deposición de cada capa vaya seguida de un ataque selectivo, o que se deposite cada capa en un diseño específico empleando plantillas. Uno u otro método requieren interrumpir el vacío y efectuar operaciones intermedias, lo cual implica contaminación y otros problemas. Con una capa apropiada de separación o anticorro-



siva, es decir, que proteja la capa inmediata inferior mientras se ataca la de encima selectivamente, la deposición continua en cadena en vacío de todas las capas puede hacerse sin interrupción.

5 Se ha determinado que el pentóxido de tantalio es atacado unas 50 veces más despacio que el tantalio metálico por la solución corriente de ácidos clorhídrico y nítrico que suele utilizarse para corroer el tantalio. Esto hace conveniente el pentóxido como capa separadora
10 o anticorrosiva. Como una capa de pentóxido de tantalio se puede obtener fácilmente en una instalación continua en cadena, se le da preferencia. Además, el pentóxido de tantalio es atacado rápidamente por el hidróxido sódico concentrado caliente, que no ataca el tantalio metálico
15 a un ritmo apreciable, al menos por debajo de unos 80 °C. Así se dispone de un sistema para corroer en sucesión un emparedado de Ta_2N - Ta_2O_5 - Ta metálico, que, seleccionando corrosivos, puede delinear resistencias, condensadores, conductores, cruces, etc. de cualquier con-
20 figuración.

 El pentóxido de tantalio es desde luego un aislador, y no cabría esperar de ordinario una conducción entre capas de Ta_2N y Ta a través de ese material. Sin embargo, la capa de pentóxido de tantalio puede ser muy
25 delgada, y unos 750-1000 Å son suficientes para proporcionar protección adecuada durante la corrosión. Además, en esta delgada capa de óxido penetran átomos de tantalio muy enérgicos mientras se disgrega el último, lo cual crea vías conductivas a través de la capa de pentóxido. Por



5 último, el pentóxido no necesita ser puro para desempeñar la función de capa anticorrosiva o separadora, sino que puede contener más o menos tantalio o nitruro de tantalio, con un efecto adecuado sobre las propiedades conductivas de la capa.

10 Aunque los anteriores expedientes proporcionan cierto grado de conductividad, es de esperar que la capa de Ta_2O_5 tenga picaduras y otros defectos que ocasionen ruido intermitente y variaciones de conductividad que rebasen los efectos de túnel o de corriente de Schottky. Este problema se ilustra por mediciones de ruido efectuadas en ocho resistencias de 20.000 ohms con 0,0374 cm² de contacto a través de una capa de Ta_2O_5 de unos 1000 Å de espesor :

15

	<u>Ruido, Db</u>
	- 4
	0
	+ 10
20	- 18
	- 12
	- 15
	- 20
	- 18

25

Tales resistencias no sirven por ello para aplicaciones de bajo nivel de ruido.

Se ha propuesto antes calentar para provocar una reacción redox y obtener un contacto eléctrico. En la



patente EUA. nº 3.106.489, el problema era establecer contactos con cristales pulimentados de silicio sin penetración en la superficie difusa. La solución propuesta implicaba cubrir la superficie donde había que hacer contacto con SiO_2 , y depositar luego un metal activo capaz de oxidarse y dotado de solubilidad sólida apreciable para su propio óxido. El conjunto se calienta, para reducir el SiO_2 a Si y oxidar el metal activo. Como el óxido entonces formado es soluble en el metal de origen, no afecta adversamente a la conductividad. Se prefiere el titanio como metal activo.

Un objeto general del presente invento es la provisión de un método perfeccionado de hacer estructuras de película delgada de varias capas.

Otro objeto del invento es la provisión de un método de tratamiento de circuitos integrados R-C o R-C-L de película delgada, durante su elaboración, para obtener contactos de bajo ruido y baja resistencia entre los diversos componentes del circuito.

Otro objeto del invento es la provisión de un método perfeccionado de elaboración de estructuras de película delgada de varias capas, dotadas de contactos de bajo nivel de ruido y baja resistencia entre los diversos componentes del circuito, con una mejor adherencia del recubrimiento y ajustes regulables del coeficiente de temperatura de los componentes resistivos del circuito.

Diversos otros objetos y ventajas del invento se apreciarán por la siguiente descripción de formas prácticas del mismo, y las novedades se señalarán en particular



en relación con las reivindicaciones.

En lo esencial, el presente invento reside en el empleo de un tratamiento térmico por difusión después de la corrosión sucesiva, para delinear los componentes del circuito de película delgada. Se ha comprobado que esto produce varios efectos beneficiosos, el más importante de los cuales es reducir la resistencia por contacto y los ruidos entre los componentes. La capa separadora de óxido o anticorrosiva está al menos en parte difundida en las capas adyacentes de nitruro de tantalio y de tantalio. Al mismo tiempo, las picaduras y otros defectos generadores de ruidos se convierten en vías no importantes de corriente, porque toda la capa se hace conductiva. Otros beneficios del tratamiento térmico por difusión consisten en una adherencia mejor de los recubrimientos conductivos, y en que el calor elimina el reataque usual normalmente producido en dieléctricos de Ta_2O_5 , y ajusta el coeficiente de temperatura de las resistencias.

El invento se comprenderá mejor por la siguiente descripción de sus formas de realización, con referencia a los dibujos anexos, en los cuales indican :

La figura 1, una elevación en sección transversal, muy ampliada, de un substrato recubierto, antes de la corrosión;

La figura 2, una elevación en sección transversal del substrato de la figura 1, después de terminar una parte de la corrosión; y

La figura 3, una elevación en sección transversal de un dispositivo de película delgada sin terminar del



todo.

Un substrato recubierto, producido en un aparato de deposición en vacío de funcionamiento continuo en cadena, se representa en la figura 1. Primero se toma un
5 substrato -10-, que puede ser de cerámica muy aluminosa, vidrio o similar. La primera capa depositada sobre él es de nitruro de tantalio -12-; puede ser inicialmente de 1000-1500 Å, y después se le aplica una capa de pentóxido de tantalio -14- por disgregación reactiva. Alternativa-
10 mente, la capa inicial de nitruro de tantalio -12- puede ser de 1500-2000 Å, y la capa de pentóxido de tantalio se aplica luego por anodizado. En cualquier caso, la capa de pentóxido de tantalio -14- es de unos 750 Å de grueso. Seguidamente, sobre esta capa se aplica otra de
15 tantalio metálico -16- de unos 6000 Å, y por último, otra -18- de aluminio o de nicromo-oro. Cuando se emplea el aparato continuo en cadena, todas las capas son de igual extensión que el substrato.

Si la capa superior -18- es de aluminio, la estructura compuesta se elabora para obtener un circuito
20 integrado de película delgada como sigue: Las piezas de contacto, los conductores y las superficies de condensador se delinearán por técnicas de fotorresistencia; las demás superficies se corroen hasta la capa anticorrosiva
25 -14- de Ta_2O_5 , con una solución convencional de ácidos fluorhídrico y nítrico. Según queda indicado, se ha visto que el Ta_2O_5 es atacado unas 50 veces más despacio por una solución de ácidos fluorhídrico y nítrico que un espesor equivalente de tantalio, de modo que queda bastante



tiempo para realizar esta operación sin eliminar mucho pentóxido de tantalio.

En este punto, las porciones delineadas están rodeadas de nitruro de tantalio protegido por el resto de la capa de Ta_2O_5 , como muestra la figura 2. Según se expone, se ha delineado una pieza de unión -20- y un asiento -22- de electrodo de condensador. Toda la superficie se diseña entonces por fotorresistencia de manera que se delineen otras resistencias que terminen en lugares adecuados, con las piezas, los condensadores o las líneas de conducción ya definidas. Debe advertirse que la primera capa de fotorresistencia no necesita quitarse, pues sirve de protección complementaria a la cubierta de metal. Se emplea NaOH 10n. caliente (60 °C) para quitar la capa anticorrosiva -14- de Ta_2O_5 y diseñar simultáneamente las resistencias. La solución de ácidos fluorhídrico y nítrico puede emplearse como un corrosivo alternativo para el Ta_2N después de quitar la capa de Ta_2O_5 en NaOH, si se quiere. En este momento, como muestra la figura 3, se ha hecho la resistencia -24- (diseñada en zigzag), que lleva aún el óxido Ta_2O_5 anticorrosivo. Esto elimina la necesidad de una anodización especial posterior para proteger la resistencia.

Por consiguiente, el uso alternativo de las soluciones de ácidos fluorhídrico y nítrico y de NaOH permite una corrosión selectiva para obtener primero estructuras de tantalio beta, y en segundo lugar, diseños de resistencias de Ta_2N .

Las superficies que sirven como conductores o co-



nexiones retienen el tantalio beta y el aluminio; pero en los otros asientos de condensador de tantalio beta, como el -22-, se elimina el aluminio en NaOH diluida, para su anodización consiguiente. La operación de fotorresistencia que define las zonas en que no debe quedar aluminio localiza tambien la anodización que forma los dieléctricos para esas zonas.

La figura 3 ilustra el circuito en este punto de la elaboración. La estructura está completa, exceptuando los condensadores terminados y la capa Ta_2O_5 que subsiste y separa el contacto entre las terminaciones de la resistencia y los materiales de contacto del recubrimiento. El circuito se completa formando los dieléctricos del condensador por anodización, ajustando por anodización los diseños de las resistencias, depositando contraelectrodos sobre los condensadores, y los necesarios cruces. El tratamiento térmico del invento se puede efectuar en cualquier punto del procedimiento antes de depositar los contraelectrodos, pero es preferible hacerlo después de formar los dieléctricos, porque así se consiguen otros beneficios, como se verá más adelante.

Según queda dicho, la capa de Ta_2O_5 era la causa de conexión ruidosa, y se efectuaron ocho mediciones para comprobarlo. Las mismas ocho resistencias se calentaron veinte minutos a 540 °C, de acuerdo con el presente invento, y se midieron de nuevo los ruidos. Los resultados se exponen a continuación, con las mediciones primitivas para facilitar la comparación.



Mediciones de ruidos de resistencias de 20.000 ohms
(contactos de 0,0374 cm²)

	Ruido primitivo DB	Ruido DB (difundido 20 min. a 540 °C)
5	- 4	- 37
	0	- 45
	+ 10	- 45
	- 18	- 42
	- 12	- 44
10	- 15	- 45
	- 20	- 35
	- 18	- 37

Se han propuesto diversas teorías respecto al
15 flujo de electrones a través de las películas delgadas
aislantes. El desacuerdo se debe a un conocimiento defi-
ciente de la estructura del dieléctrico aislante. Como
se ha indicado, debe esperarse que la película tenga pi-
caduras y otros defectos que produzcan ruidos intermiten-
20 tes alternativos y representan variaciones de conductivi-
dad que exceden de los efectos de túnel o de corriente
de Schottky. Aunque no se desea quedar ligado a ningun-
na teoría en particular, se cree que la gran reducción
de ruido conseguida por el tratamiento térmico del in-
25 vento es el resultado de crear un número tan grande de
vías conductoras de poco ruido a través de la película,
que convierten los defectos en zonas insignificantes de
conducción. La mejora aportada por el presente invento
se ha observado repetidamente en la fabricación de cir-



cuitos similares, y se ha explorado entre 370 °C y unos 540 °C, aunque la capa anticorrosiva o separadora de Ta₂O₅ se puede disolver o difundir a temperaturas más bajas. La temperatura de difusión de 300 °C durante me-
5 dia hora en una prueba similar produjo mediciones de ruidos de bastante magnitud, con un promedio de -33 DB, comparado con los valores que antes se indican.

La resistencia por contacto de la capa múltiple difundida de la figura 3 se midió en un experimento apar-
10 te, y resultó estar reducida cinco veces por el tratamiento térmico, empleando durante 20 min. una temperatura de difusión de 370 °C. La resistencia difundida desde la muestra en contacto contribuyó sin duda algo a los valores medidos.

15 En la producción corriente de condensadores de película delgada de tantalio, la calidad del dieléctrico gana por operaciones de reataque y modificación después de la anodización inicial. También se ha descubierto que un tratamiento térmico seguido de modificación a la ten-
20 sión primitiva produce el mismo efecto. Efectuando el tratamiento térmico del presente invento después de formar las zonas dieléctricas del condensador, no es necesario un calentamiento separado. Se ha confirmado median-
te pruebas que los condensadores elaborados de este modo
25 son de calidad comparable a la de los producidos por métodos usuales.

Para la cubierta de metal se han empleado comúnmente dos materiales, oro y aluminio. El aluminio se puede evaporar directamente sobre el tantalio beta para



5 circuitos que utilicen uniones ultrasónicas en sus terminaciones; los que requieran soldadura o aplicación de dispositivos de emisión en haz pueden usar el recubrimiento corriente de nicromo-oro. En cualquier caso, el tratamiento por difusión del presente invento proporciona además el beneficio de una excelente adherencia entre capas. Por ejemplo, 4000 Å de oro se evaporaron sobre un depósito pulverizado de tantalio. Después de 20 min de tratamiento a 500 °C, el oro no pudo retirarse apretando cinta adhesiva y tirando luego de ella, y pudo ser soldado sin capa o aglutinante intermedio; la unión fue directa en este caso entre el tantalio y el oro. Este no muestra adherencia suficiente, antes del tratamiento térmico por difusión, para incorporarse por sí mismo como recubrimiento conductivo.

10 En un método de producción que no emplea la deposición lineal, el tratamiento térmico, además de proporcionar una adherencia mejor entre el tantalio y la pieza superior de contacto, reduce bastante el ruido y la resistencia de esta conexión. Esto obedece a que, en el proceso de deposición no lineal, el tantalio se expone a la atmósfera antes de depositarse la capa superior de metal, por lo cual se forma una delgada película de pentóxido de tantalio. La situación es, pues, similar a la de las capas de encima y debajo de la anticorrosiva de Ta₂O₅, y el tratamiento térmico difunde al parecer átomos de oxígeno en el metal circundante, y de metal en la capa de óxido.

25 Se ha observado que el mejor contacto entre el



tantalio (o el nitruro de tantalio) y la pieza superior de contacto, en virtud del tratamiento térmico, es particularmente marcado cuando esa pieza se aplica por técnicas de revestimiento no eléctricas; estos métodos suelen hacer uso de una solución sensibilizante, a la que sigue la deposición no eléctrica de capas de níquel y oro. Muchos factores influyen en el ruido de tales conexiones, entre ellos la composición y frescura de la solución sensibilizante, el lapso de sensibilización, y similares.

5

10 Pero se ha comprobado que en cada caso, calentando unos quince minutos dentro del sector de 300-600 °C precitado, con preferencia entre 370 y 540 °C, disminuyen bastante el ruido y la resistencia, y aumenta la solidez de la unión.

15 Otra observación más relativa a las mediciones de la resistencia terminada indica la oportunidad de ajustar la resistividad y el coeficiente de temperatura. Las temperaturas próximas al sector superior de las empleadas en el tratamiento térmico del invento parecen ser capaces de producir considerables cambios del coeficiente de temperatura.

20 Como ejemplo, un depósito de 1500 Å de Ta₂N, con un coeficiente de temperatura inicial de -151 ppm/°C, se hizo de -239 ppm/°C al cabo de 20 min a 340 °C. El proceso de difusión de oxígeno en el cuerpo de la resistencia parece ser la causa de este fenómeno, pero puede ser algo complicado explicarlo sobre una base más cuantitativa, por el nitrógeno ya existente en el depósito de la resistencia. Efectos similares se han observado también con tratamiento térmicos a temperaturas más bajas,

25



o sea a 370 °C durante 20 min, aunque los cambios fueron naturalmente de menor magnitud (15 ppm de cambio negativo, frente a 88 ppm a temperatura más alta).

La variación de la resistencia o la oxidación durante el tratamiento térmico son factores que parecen depender estrechamente de la estequiometría del depósito primitivo de Ta₂N. Composiciones de estequiometría Ta₂N esencialmente exacta cambian sólo 1 % ó 2 % a la temperatura de difusión de 370 °C; las que difieran de esta composición ventajosa pueden variar 10 a 15 %. Las temperaturas de difusión más intensas (540 °C) que produjeron considerables cambios del coeficiente de temperatura dieron aumentos de resistencia de 25 a 30 % en Ta₂N, y composiciones muy distintas de Ta₂N cambiaron hasta 60 % o más. En estos ensayos, la capa anódica separadora de óxido protege algo contra la oxidación de las resistencias durante el tratamiento térmico. En las condiciones empleadas para la difusión en este procedimiento, no se observó un aumento adicional apreciable de óxido, por lo que el cambio global de la resistencia se atribuyó a interdifusión del Ta₂N y del Ta₂O₅ adyacente.

En resumen, se prefieren los tratamiento térmicos por difusión a temperaturas más altas, excepto cuando haya que reducir al mínimo los cambios de resistencia, y esto no es problema si se regula bien la estequiometría Ta₂N. El límite inferior de temperaturas para el tratamiento térmico es simplemente el que origine las reacciones perseguidas en un tiempo razonable; en el caso descrito, se aproxima a 300 °C. El límite superior de tem-



peraturas es, desde luego, el que produzca en cualquiera de los elementos componentes una pérdida de integridad estructural (es decir, flujo o licuación), u oxidación excesiva. Así, con un recubrimiento de aluminio, el calentamiento no debe exceder mucho de 600 °C. La oxidación de las resistencias puede llegar también a hacerse excesiva por encima de esa temperatura.

Los entendidos en la materia pueden introducir diversos cambios en los detalles, las fases, los materiales y las disposiciones de elementos aquí descritos e ilustrados para explicar simplemente la naturaleza del invento, sin apartarse por ello de su principio y finalidad de acuerdo con las reivindicaciones.

15

N O T A
 =====

Se reivindica como objeto de la presente patente:

1. - Método para reducir el ruido eléctrico y la resistencia de contacto entre la capa de resistencia y las capas de recubrimiento en la producción de circuitos integrados de película delgada sobre un sustrato, que comprenden en sucesión a partir del sustrato al menos una capa de resistencia, una capa anticorrosiva de óxido metálico, una capa de electrodo de condensador y una capa altamente conductiva y en que dichas capas son corroídas sucesivamente para delinear los componentes del circuito de película delgada, caracterizado por calentar el conjunto corroído durante un periodo de tiempo y a una temperatura suficientes para reducir substancialmente di-



chos ruido y resistencia de contacto.

2. - Método según la reivindicación 1, en el que dicha capa de resistencia es de nitruro de tantalio, dicha capa anticorrosiva es de pentóxido de tantalio, y dicha capa de electrodo de condensador es de tantalio, caracterizado porque dicho calentamiento se lleva hasta una temperatura comprendida aproximadamente entre 300 °C y 600 °C y la duración de dicho calentamiento es menor de una hora aproximadamente.

3. - Método para reducir el ruido eléctrico y la resistencia de contacto entre la capa de resistencia y las capas de recubrimiento en la producción de circuitos integrados de película delgada sobre un sustrato.

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

BARCELONA, 9 de abril de 1968.

P. A.



FIG. 1

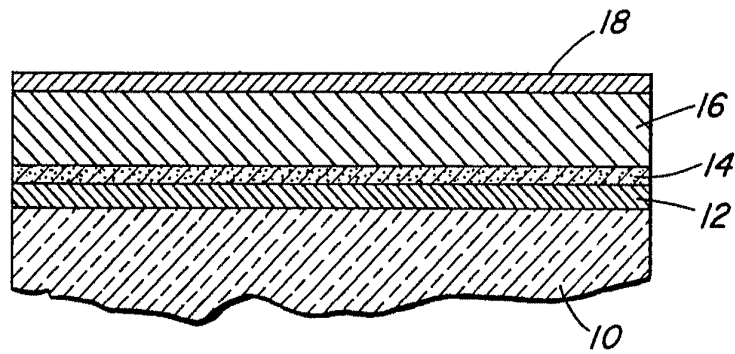


FIG. 2

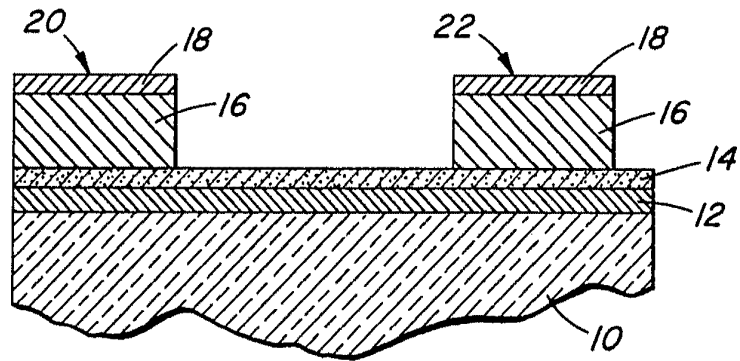
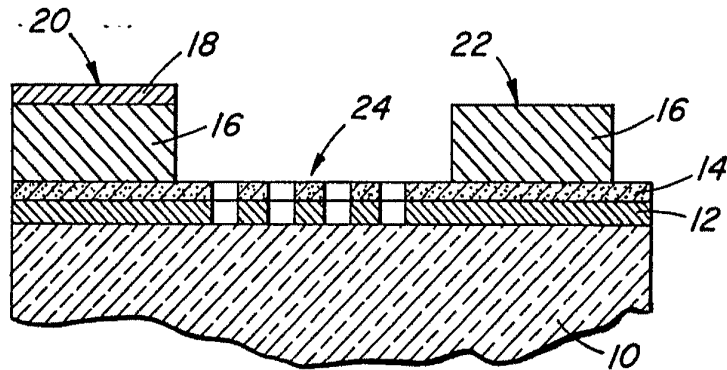


FIG. 3



FOR AUTHORIZATION
9/20/11