

JE.

24 MAR



258547

258547

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 NEW YORK (E.U.) 195 Broadway

por:

"Procedimiento para recubrir, total o parcialmente, un elemento de circuito eléctrico con una composición vítrea monofásica".

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

Este invento se refiere a un procedimiento para encapsular o recubrir, total o parcialmente, elementos de circuito eléctrico, así como agregados y subagregados que los comprendan, con una nueva clase de compo-



siciones de vidrio, dotadas de propiedades físicas y químicas peculiares que sugieren múltiples aplicaciones.

La experimentación ha revelado ciertos sistemas vítreos originales, de los que es ejemplo el sistema arsenico-azufre-talio. Estos vidrios representan una desviación frente a la mayoría de los vidrios usuales, por tener "puntos de fusión" sumamente bajos: los vidrios típicos de este sistema tienen puntos de viscosidad de 30 poises a temperaturas del orden de 125°C. Esta propiedad sugiere su uso como envolturas para el revestimiento profundo de aparatos transductores semiconductivos que sufren deterioros eléctricos o físicos a las temperaturas de fusión de los vidrios corrientes. Tales vidrios son singularmente aptos para encapsular elementos de circuito, por su capacidad de mejorar sus características eléctricas. Por consiguiente, se ha comprobado que, en virtud de un mecanismo atribuido a depuración (gettering), los dispositivos semiconductores encerrados en esos materiales han mostrado positiva mejora en corriente de dispersión con polaridad inversa, inmediatamente después de la inmersión o tras maduración térmica o forzada.

Ensayos más amplios de los materiales vítreos antes referidos han dado resultados congruentes. Una prueba sostenida de envejecimiento forzado y térmico de dispositivos encerrados en vidrio ha puesto en evidencia un nuevo avance y una continuación de la tendencia apuntada.

Aunque los materiales vítreos ensayados parecen ser virtualmente una solución perfecta de la mayoría de



los problemas de encapsulación admitidos en el ramo, se ha apreciado una ligera deficiencia. Los vidrios no muestran características molestas en el radio de temperaturas operantes de la mayoría de los dispositivos; pero se ha comprobado que una desigualdad del coeficiente de expansión térmica del vidrio y de la mayoría de los materiales metálicos o semiconductivos puede ser causa de cierto grado de fragilidad por discrepancia térmica a temperaturas muy bajas. Por eso, en dispositivos así encapsulados, al someterlos a una prueba de ciclación térmica con temperatura específica baja de -40°C , es probable que aparezcan finas grietas en la mayoría de tales composiciones antes de completar unos cuarenta ciclos. Naturalmente, no es necesario señalar que los vidrios no pierden su utilidad por ello. Dada la excelencia de las características eléctricas y el rendimiento generalmente mejor que puede lograrse, estos vidrios pueden justificarse económicamente aunque se emplee un material envolvente externo, metálico o plástico, que actúe como recipiente final. Desde un punto de vista económico, es posible asignar el uso de tales dispositivos encapsulados a los casos en que la temperatura ambiente no desciende a temperaturas tan bajas.

Reconociendo la conveniencia de una composición vítrea con las características del conjunto arsénico-azufre-talio, y no propensa a defectos derivados de un choque térmico a temperatura muy baja, han proseguido las investigaciones con la esperanza de encontrar un factor aditivo que superase esta dificultad. De tal programa han resultado las composiciones del presente invento.

258547



De conformidad con el invento, se ha averigua-
do que los halógenos, yodo y bromo, ejercen sobre el sis-
tema vítreo arsénico-azufre el mismo efecto general que
antes se creía exclusiva característica del talio. Es
5 decir, que los elementos arsénico y azufre, con yodo o
bromo, forman vidrios monofásicos dentro de ciertos már-
genes críticos de composición. Se ha visto que estas
composiciones se disuelven mutuamente con las composi-
ciones vítreas antes mencionadas. Un número crecido de
10 materiales solubles deliberadamente añadidos, produce
efecto, por lo visto, en las propiedades físicas y quí-
micas del sistema yodado de este invento. Sin modifica-
ción, vidrios de este nuevo sistema presentan viscosi-
dades de 30 poises entre unos 50 a 400°C. El sector de
15 puntos de ablandamiento de vidrios yodados y bromados
es sorprendente, y los del sistema yodado varían desde
-17°C hasta unos 200°C; los del sistema bromado pueden
ser aún más bajos.

Como se ha indicado ya, las propiedades de los
20 materiales vítreos considerados pueden modificarse me-
diante inclusión de ciertos aditamentos. Se ha compro-
bado, por ejemplo, que la adición de una pequeña canti-
dad de plomo aumenta el punto de flujo plástico, y tam-
bién el de ablandamiento, aunque en grado mucho menor.
25 La adición de antimonio, y su empleo en lugar de arsé-
nico, produce un efecto similar. Una substitución par-
cial de azufre por selenio aumenta la capacidad humec-
tante de estos materiales para superficies cerámicas y
vidriadas de otros sistemas. Más adelante se exponen
30 con amplitud los efectos observados al incluir otros ma-
teriales.

24



- 5 -

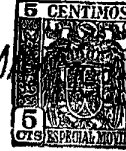
258547

Como ya se ha dicho, los vidrios del sistema tallado producen un notable efecto sobre las características eléctricas de dispositivos en contacto. Estos resultados se han atribuido a un mecanismo de depuración, aduciendo en abundancia argumentos justificativos. En todo caso, es indudable que los vidrios tallados, de un modo u otro, inmovilizan impurezas iónicas en la superficie de los dispositivos eléctricos, las cuales de lo contrario tienden a dejarse llevar por influjo de un campo aplicado o interno, y a causar así una desviación en las características eléctricas. Este cambio de características es perjudicial, desde luego, y, en el caso de dispositivos semiconductores, ha resultado ser causa importante de que fallen.

Se ha comprobado que estas composiciones producen un efecto similar en elementos de circuito cuyas superficies entren en contacto con esos materiales. En realidad, como indican claramente los datos contenidos en esta memoria, las propiedades eléctricas de dispositivos encapsulados aumentan de modo ostensible con estas composiciones, por lo general, en una fase anterior de elaboración. Por tanto, como se ve por las tablas adjuntas, la corriente de dispersión de transductores semiconductivos con polaridad inversa puede reducirse en un orden de magnitud o más mediante simple inmersión en una composición líquida de estas. El grado mayor de depuración así indicado se cree asociado a la gran fluidez de los sistemas del invento. Por lo general, la eficacia depuradora resulta ser tan grande que, en condiciones apropiadas de encapsulación, los dispositivos mejoran a

258547

24 M



tal extremo que las características eléctricas observadas superan a cualesquiera de las observadas hasta ahora para dispositivos de un tipo determinado. Se han aducido datos según los cuales las propiedades eléctricas de algunos de esos dispositivos han quedado limitadas únicamente por perforación o rotura de masa más que de superficie.

Aunque la primera fase de encapsulación proporciona generalmente un grado de excelencia rara vez conseguido, hay casos en que también mejora el envejecimiento forzado o el envejecimiento térmico, que hoy se estima equivalente en absoluto. Por tanto, en experimentos realizados dentro de este sector se ha visto que, a menudo, los escasos dispositivos que no siguen la tendencia general de los demás de su lote a mejorar pueden ser elevados al mismo nivel eléctrico por medio de un breve envejecimiento térmico.

Por conveniencia, gran parte de esta exposición se expresa en términos de encapsulación por inmersión. La inmersión es, desde luego, un método conveniente de laboratorio para obtener resultados rápidos sin necesidad de aparatos complicados. Pero comercialmente se confía en que las técnicas de encapsulación podrán servirse de elementos previamente moldeados o del recubrimiento por vaporización. La encapsulación con "pre-formas" o piezas previamente moldeadas, expuesta aquí con referencia a las figuras 7A y 7B, puede hacer uso de una simple sección tubular de una composición del invento inicialmente aplicada en torno de uno o más conductores a un dispositivo, y que luego se hace fluir, encapsulando así

258547

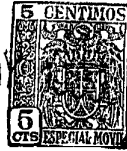
24 MA



5 todo el dispositivo o parte del mismo a temperatura más
alta. El depósito por vapor se recomienda por si mismo,
no solo para revestir elementos individuales, sino tam-
bién para extender capas protectoras sobre agregados y
subagregados que los comprendan. Ejemplos de tales agre-
gados y subagregados son, entre otros, circuitos impre-
sos y cuadros de conexiones impresos. A este propósito,
se ha visto que las composiciones vítreas del invento
10 pueden depositarse en vapor sobre substratos calientes
o fríos. Las capas así depositadas se han examinado,
y constituyen realmente una región vítrea estable, lo
mismo que materiales vítreos de las composiciones en
examen, depositadas por otros métodos.

15 Por conveniencia, en esta descripción se men-
cionan en principio dispositivos transductores semicon-
ductivos. En particular, muchos de los ensayos aquí re-
señados se efectuaron en dispositivos de silicio y em-
palme difuso, con conductores unidos por compresión tér-
mica. La labor experimental se realizó con máxima faci-
20 lidad en esta clase de dispositivos, por ser notoria la
sensibilidad de sus propiedades eléctricas a contaminan-
tes superficiales. Sin embargo, se sabe que otros ele-
mentos de circuito eléctrico manifiestan una alteración
de sus propiedades eléctricas por la misma causa. En
25 consecuencia, se observa que la utilidad de las resis-
tencias de todos los tipos decae con el tiempo. Esta
decadencia se achaca con fundamento a una variación en
impurezas iónicas, más acusada por influencia del campo
eléctrico producido en actividad. Características si-
30 milares se aprecian en otros dispositivos, tales como

24 MAY



258547

cóndensadores, inductores y análogos.

Por tanto, se ve que conviene encapsular elementos de circuito de todos los tipos en materiales del presente invento, o ponerlos de otra modo en contacto con ellos. Aun cuando no sea necesario mejorar o estabilizar tales elementos por inmovilización iónica, el excelente aislamiento de la humedad obtenido puede ser justificación suficiente. La amplia referencia a elementos transductores semiconductivos debe considerarse, pues, simplemente como ejemplo.

El término "encapsulación" se emplea aquí en un sentido un tanto general. Aunque con frecuencia se pretende que la capa vítrea producida por cualquiera de las presentes composiciones pueda servir de barrera final entre la superficie del dispositivo y la atmósfera ambiente, hay aplicaciones y circunstancias en que conviene incluir otra barrera adicional externa. Esto es a veces conveniente desde un punto de vista mecánico, para aumentar la rigidez mecánica y/o manual, o para incorporar las composiciones presentes a dispositivos encapsulados por otros medios, como el empleo de envolturas metálicas.

Además del uso de estas composiciones como ingrediente de envoltura final, está indicado utilizarlas como material económico de limpieza en el tratamiento previo de dispositivos. En tal concepto, el contacto del dispositivo que ha de encapsularse, con una composición fundida, y mejor amorfa, muy fluida, de las del invento, puede reemplazar al complejo tratamiento en vacío, mucho más costoso, que hoy se emplea generalmente antes de aplicar la envoltura metálica.

24 MA



8547

Para los entendidos en materia de elementos de circuitos eléctricos, es evidente que el término "encapsulación", aun en su sentido más estricto, no indica necesariamente encierro total, o sea que la naturaleza de muchos dispositivos denota una zona relativamente limitada sensible a efectos de superficie. Tales zonas sensibles pueden concordar con la definida por un pequeño número de trechos de difusión de portadores minoritarios en un empalme activo, o con la región de contacto entre un dispositivo y un conductor eléctrico. En consecuencia, puede ser necesario o conveniente revestir solo una superficie, o una porción limitada de una superficie, de un dispositivo determinado u otro artículo. Ese revestimiento limitado puede obtenerse depositando vapor a través de una mascarilla por uno de los muchos procedimientos conocidos, o por otros medios que conocen los expertos en el ramo. Los medios vítreos del invento humedecen todos los metales ensayados. Si bien, como ocurre con otras composiciones vítreas, sus coeficientes de expansión térmica son típicamente más altos que los de metales y materiales semiconductivos, la disparidad térmica resultante se compensa por características asociadas a los reducidos puntos de ablandamiento de los vidrios, de suerte que todas las composiciones vítreas probadas han resistido la ciclación térmica entre límites de -40°C a 110°C sin indicios de agrietamiento. En un solo ciclo de la prueba practicada, se empezó el ensayo del dispositivo revestido, a temperatura ambiente; ésta se bajó a -40°C , y luego se hizo subir a 110°C , para reducirla de nuevo a la temperatura ambiente. El ritmo de cambio de

24 MAY



78547

la temperatura fué constante en todo el ciclo, que duró dos horas, y se repitió no menos de treinta veces, de conformidad con un plan de pruebas de fabricación que se consideró aceptable para dispositivos comerciales de uso general.

5

En los dibujos adjuntos indican:

La figura 1, un esquema de composición ternaria, que muestra la variedad vítrea de composiciones del sistema arsénico-azufre-yodo.

10

La figura 2, un termograma de 30 poises de viscosidad del sistema vítreo de la figura 1.

La figura 3, un esquema de composición ternaria del sistema de la figura 1, que muestra temperaturas de ablandamiento de composiciones elegidas, en la región definida de formación de vidrio.

15

Las figuras 4A, 4B y 4C, esquemas en elevación frontal de un transductor semiconductor típico sometido a un procedimiento de encapsulación según el invento, utilizando una de sus composiciones.

20

Las figuras 5A, 5B y 5C, esquemas en elevación frontal del mismo tipo de transductor, sometido a encapsulación según una variante del procedimiento del invento.

La figura 6, un esquema en elevación frontal de un tipo de aparato que resulta adecuado para depositar vapor de las composiciones vítreas del invento.

25

La figura 7A, una perspectiva de un dispositivo semiconductor, y una forma previa de una de las composiciones del invento, antes de calentar.

La figura 7B, una perspectiva del dispositivo de la figura 7A, después de calentar; y

30

24 MAY

25547



La figura 8, en coordenadas de corriente de dispersión y tiempo, un diagrama de la mejoría de características funcionales de nueve dispositivos encapsulados en una composición vítrea del invento, después de maduración forzada con polaridad de avance.

En la figura 1 se expone un esquema de composición ternaria, en el sistema arsénico-azufre-yodo. La zona comprendida dentro de las rectas que unen los puntos 1, 2, 3, 4 define el sector exclusivo de composiciones de este sistema, que dan un material vítreo monofásico. La zona que encierran las rectas entre los puntos 5, 2, 3 y 6 define el mismo sector, pero deslindado por una proporción mínima de yodo de 5% en peso. Basta la inclusión de 1% en peso de yodo en cualquier composición comprendida entre las que corresponden aproximadamente a los puntos 1 y 4 para producir un efecto ostensible de descenso en el punto de viscosidad de 30 poises y en el de ablandamiento. Pero se obtiene una diferencia mayor de propiedades incluyendo 5% en peso de yodo, o más, y se espera que procedimientos industriales utilicen este mínimo, por lo menos. Por estas razones, se estima que un sector preferido de composición de materiales vítreos en el sistema arsénico-azufre-yodo queda definido por la zona que limitan las rectas entre los puntos 5, 2, 3 y 6; para ciertos fines, se prefiere el sector definido por los puntos 7, 8, 9 y 10. Esta zona se obtiene como sigue: El crigen del yodo se enlaza con los puntos de las composiciones binarias de 40% de azufre y 60% de arsénico, y de 70% de azufre y 30% de arsénico. Luego se traza una línea a través del punto 7, que corresponde a una

258547

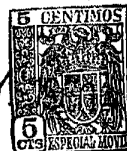
24 MAY



adición de 20% de yodo al compuesto estequiométrico, y del punto 10, que corresponde a la adición de 10% de yodo a la composición de 70% de azufre y 30% de arsénico. El otro extremo de esta zona preferida viene definido por una línea que pasa por los puntos 8 y 9, que corresponden al extremo rico en yodo de la región de vitrificación.

La zona comprendida entre las dos líneas que unen el origen del yodo con el límite binario arsénico-azufre define un sector de composiciones que, desde un punto de vista teórico, no manifiestan desvitrificación porque cristaliza azufre elemental, por un lado, o sulfuro de arsénico, por otro (aunque algunos ensayos conocidos no muestran inestabilidad en ninguna de las composiciones incluidas en la zona que limitan las líneas entre los puntos 1, 2, 3 y 4). Los puntos 7 y 10, en estas líneas de composición, corresponden al contenido mínimo aproximado en yodo requerido para producir un descenso del punto de viscosidad de 30 poises del orden de 30% en la escala centígrada, en ambos casos a un valor que corresponde de modo aproximado a un máximo aceptado de temperatura tolerable por una clase general de dispositivos semiconductores. Los puntos 11 corresponden a composiciones vítreas de este invento empleadas para determinar empíricamente el límite indicado de la región vítrea del sistema. Varias de estas composiciones se han utilizado efectivamente para encapsular dispositivos semiconductores, y aquí se mencionan datos para mejorar propiedades eléctricas, derivados de su uso. En las figuras 2 y 3 se exponen puntos de viscosidad de 30 poises y puntos de ablandamiento para muchas de las composiciones que corresponden a los

24 MAY



- 13 -

258547

puntos 11. Los puntos circuidos 12 se refieren a composiciones depositadas en vapor, según se explica más lejos.

5 En el párrafo precedente se comentan los sectores preferidos, indicados en el diagrama de la figura 1, y a continuación se expone la base de los mismos. Debe entenderse que estos sectores se prefieren solo para ciertos usos. Por ejemplo, en cada caso se determinó el contenido mínimo en yodo principalmente a base de la

10 temperatura de reducción de la viscosidad de 30 poises. Una viscosidad baja en estado de fusión es de interés capital al encapsular por inmersión dispositivos delicados, en los que cualquier esfuerzo impropio puede ocasionar rotura de un conductor o un contacto. Es evidente

15 que para ciertos otros usos no son preferidos los sectores indicados. Así, por ejemplo, en depósitos de vapor, cuando el artículo que ha de revestirse no necesita ser llevado a la temperatura de fusión, y la viscosidad no importa mucho, las circunstancias pueden hacer preferible el uso de una composición comprendida en la zona

20 mayor 5, 2, 3, 6, pero no en la que limitan las líneas entre los puntos 7, 8, 9 y 10. De manera análoga, en el empleo de piezas moldeadas, (figuras 7A; 7B), las viscosidades tolerables son de un orden algo más altos, y otras propiedades pueden imponer la elección de composiciones

25 preferidas. En general, dentro de cualquiera de las regiones predilentas, las composiciones preferidas se eligen a base de las características que interesen para un determinado uso.



258547

A continuación se indican en la Tabla I, composiciones límite, en peso %, correspondientes a los puntos numerados:

TABLA I

| | <u>Punto</u> | <u>Arsénico</u> | <u>Azufre</u> | <u>Yodo</u> |
|----|--------------|-----------------|---------------|-------------|
| 5 | 1 | 65 | 34 | 0 |
| | 2 | 31 | 11 | 58 |
| | 3 | 13 | 32 | 55 |
| | 4 | 13 | 87 | 0 |
| 10 | 5 | 62.5 | 32.5 | 5 |
| | 6 | 13 | 82 | 5 |
| | 7 | 47.5 | 32.5 | 20 |
| | 8 | 26 | 17 | 57 |
| | 9 | 13 | 32 | 55 |
| 15 | 10 | 28 | 63.5 | 8.5 |

La figura 2 es un diagrama ternario para el sistema arsénico-azufre-yodo, en las mismas coordenadas del diagrama de la figura 1, mostrando la temperatura a que ciertas composiciones tienen una viscosidad aproximada de 30 poises. La temperatura se expresa en grados centígrados. Los puntos precisos de composición están en los centros de cada una de las cifras intermedias de las temperaturas anotadas. La información contenida en esta figura es de particular interés para la encapsulación de fondo de dispositivos delicados. En general, viscosidades que excedan mucho de 30 poises son inadecuadas para revestir por inmersión dispositivos semiconductores, por ser éstos muy sensibles. Viscosidades algo mayores sirven para encapsular medios que hayan de

24 MA



3547

aplicarse a dispositivos o agregados de mayor tamaño o robustez.

5 La figura 3 es un diagrama ternario para el sistema arsénico-azufre-yodo, en las coordenadas de las dos figuras anteriores, con anotaciones de temperaturas que corresponden a las de ablandamiento de las composiciones señaladas. Las composiciones precisas son las que corresponden a un punto hecho en el centro de cada índice de temperatura apuntado. Los datos de este tipo relativos al punto de ablandamiento son de esencial interés para el diseño de dispositivos ensapsulados que hayan de exponerse a temperaturas sumamente bajas. Por los datos insertos en esta figura se ve que los puntos de ablandamiento de las composiciones incluídas varían entre un mínimo del orden de -17°C a un máximo del orden de 200°C .

15 Como se ha explicado antes, los datos del punto de ablandamiento expuestos en la figura 3 son de importancia respecto a la acción depuradora (gattering) de las composiciones vítreas consideradas. Se ha observado que esta acción, en las composiciones yodadas de este invento, mejora mucho en comparación con la de composiciones taliadas. Esta mejora se atribuye a la mejor cinética del proceso de depuración. Tal tendencia se ha observado ya desde luego en el propio sistema taliado, en forma de mayor potencia depuradora por parte de las composiciones incluídas con puntos de ablandamiento más bajos.

20 Aunque la región vitrificada definida en la figura 1 se describe como exclusiva, debe entenderse que los límites precisos trazados son aproximados por natu-

30

24 MA



- 16 -

258547

5 raleza, y dependen intimamente de condiciones de elaboración. La región vítrea puede extenderse algo enfriando con rapidez, a fin de reducir al mínimo la recristalización. Por analogía con otras composiciones vítreas, se espera que materiales substancialmente excluidos de los sectores indicados se puedan estabilizar en estado vítreo por adición de uno o más ingredientes estabilizadores.

10 Para simplificar la composición, se presenta en la forma del sistema arsénico-azufre-yodo puro. Como habría de esperarlo un experto en la materia, se ha comprobado que pueden hacerse pequeñas adiciones y substituciones en los materiales vítreos indicados sin alterar su estado de vidrio. Tales inclusiones pueden ser deliberadas o involuntarias. Las primeras comprenden ingredientes añadidos para alterar las propiedades físicas o

15 químicas. Por ejemplo, se ha comprobado que diversos materiales son buenos complementos para aumentar la temperatura de flujo plástico; tales adiciones no producen necesariamente un efecto igual sobre los puntos de ablandamiento. En consecuencia, se ha visto que añadiendo menos de 2% en peso de plomo a un material binario de 30% de arsénico y 70% de azufre en peso, al que se había agregado 10% de yodo (24-67-9% en peso de arsénico-azufre-yodo), aumenta la temperatura de 30 poises de viscosidad

20 de 311° a 374°C, y solo de unos 2° a 55°C el punto de ablandamiento. La adición de 5% de antimonio en peso a la misma composición de base aumenta el punto de 30 poises a más de 370°C, y el punto de ablandamiento a 87°C. El límite mínimo de adición de antimonio que produce un

25 efecto apreciable es de 1% o menos, y de la de plomo, al-

30



24 M

- 17 -

256547

rededor de 0,1%. La adición de 5% de bismuto o de telurio aumenta el poder humectante para cerámica, y la del primero lo hace también en grado apreciable para el vidrio soluble. El bismuto actúa casi como el antimonio, en cuanto aumenta los puntos de 30 poises sin proporción con los de ablandamiento dentro del sector indicado. Estudios fundamentales han enseñado que se puede sustituir azufre por selenio y/o telurio, y arsénico por antimonio y/o bismuto hasta 20 mol por 100 al menos del elemento reemplazado, sin alterar su estado vítreo.

Varias de las composiciones representadas en la figura 1 se han obtenido utilizando bromo en vez de yodo. En general, la región de formación de vidrio bromado coincide casi del todo con la de vidrio yodado. Esos materiales vítreos son típicamente algo menos viscosos que sus correspondientes sistemas yodados. Algunos vidrios bromados son líquidos a temperatura ambiente, y entre ellos los hay con viscosidades, en un sector de temperaturas hasta alrededor de 350°C, próximas a la del agua a temperatura ordinaria. Tales materiales están indicados como cargas líquidas y para operaciones de limpieza previas a la encapsulación por otros medios, como una posible substitución del cebado en vacío antes de enlatar dispositivos semiconductores. Las viscosidades y los puntos de ablandamiento comprendidos entre los característicos de vidrios yodados y bromados pueden obtenerse, desde luego, empleando combinaciones de estos dos materiales.

Los materiales vítreos de este invento, y los sistemas de talio y sus afines a que ya nos hemos refe-



258547

rido, son recíprocamente solubles. Tales combinaciones ofrecen otro método más para ajustar las propiedades físicas de las composiciones resultantes.

5 Como en sistemas vítreos experimentales anteriores, en los ingredientes iniciales pueden introducirse ciertas substituciones. Ya se ha mencionado la de yodo por bromo. Es natural pensar en el empleo alternativo de cloro y flúor, si bien no convienen probablemente las substituciones totales, a causa de problemas de
10 manejo de los materiales más reactivos y gaseosos. La substitución parcial o total de arsénico por antimonio o bismuto suele disminuir la fluidez; la de azufre por selenio es útil porque aumenta el poder humectante de las composiciones vítreas para cerámica y otras aplica-
15 ciones similares, por ejemplo, silicatos y borosilicatos. Por igual razón, la substitución parcial de azufre por telurio aumenta la constante dieléctrica para una inclusión dada de arsénico-yodo.

El contenido máximo tolerable en ingredientes
20 no deliberados depende del uso a que se destinan las composiciones. Al encapsular o envolver de otro modo dispositivos semiconductores, es corriente el requisito de un grado máximo de limpieza. El revestimiento de aparatos menos sensibles, como transformadores, inductores,
25 condensadores y similares, no requiere tanta pulcritud en su fabricación. Para la mayoría de los usos, los vidrios de este invento se consideran útiles por sus propiedades depuradoras (gettering) o eliminadoras.

Como queda explicado, se ha observado que es
30 posible añadir a los vidrios cantidades relativamente



258547

grandes, del orden de 20% en peso y más, de una amplia
variedad de materiales no iónicos, sin alterar sus pro-
piedades vítreas (aunque tales adiciones tienen cierta-
mente la finalidad general de variar las propiedades fi-
5 sicas). Estos materiales comprenden galio, indio, talio,
antimonio y bismuto.

Se ha comprobado que puede tolerarse una propor-
ción relativamente elevada de impurezas iónicas en las
composiciones del invento, aunque estos materiales hayan
10 de estar en contacto directo con las superficies de ele-
mentos de circuito sumamente delicados. Sin embargo, es
de esperar que en la producción a escala industrial se
hará uso de las normas de limpieza generalmente aplica-
bles a dispositivos que deben encapsularse o tratarse
15 de otro modo. Como el potencial de depuración, por su
misma naturaleza, está subordinado al total de impurezas
presentes, el empleo de materiales muy puros contribuirá
naturalmente a mejorar más aún los dispositivos termi-
nados.

20 Para facilitar la comprensión del invento, se
ofrece seguidamente un esbozo general de un método ade-
cuado de preparar una composición vítrea conforme al mis-
mo, pero sólo con propósito ilustrativo. Se sugieren pro-
cedimientos alternativos, y los expertos en el ramo co-
25 nocen otros más. El método esbozado concierne a la pre-
paración de una composición ternaria conforme al diagra-
ma de la figura 1, o sea del sistema arsénico-azufre-yodo.
El mismo procedimiento se puede seguir para un vidrio del
sistema arsénico-azufre-bromo, y para vidrios en que se
30 haya substituido en parte arsénico por antimonio o bis-



258547

5 muto, y azufre por telurio o selenio. Como se explica también más adelante, los vidrios de este invento no se limitan a la inclusión de dos o tres elementos, sino que pueden comprender más de un elemento en cualquier posi-
5 ción dada, por ejemplo, azufre y selenio, o arsénico y antimonio.

Para facilitar el almacenaje de material de par-
tida, y por conveniencia general de preparación y manejo, pueden prepararse primero composiciones binarias, por
10 ejemplo, de arsénico y azufre, y de arsénico y yodo. Un método alternativo consiste en hacer la mezcla final de los tres materiales elementales.

Bosquejo de preparación.

15 Las materias primas son yodo, azufre en polvo y arsénico metálico.

Se pesa el yodo, y se calculan las cantidades de azufre y de arsénico necesarias para formar la com-
posición que interesa.

20 Se pesa la cantidad indicada de azufre, y se pone en un tubo de ensayo tapado sin apretar, el cual se sostiene por encima de un mechero de Bunsen. Se calienta el azufre hasta fundirlo a consistencia de goma espesa; el tubo de ensayo u otro recipiente se puede dejar abierto si se emplea una atmósfera inerte de protección.

25 Se pesan el arsénico, en forma de pequeños fragmentos, y el yodo, en la de cristales, y se añaden ambos al azufre fundido.

30 El tubo y su contenido se calientan hasta que sobreviene una reacción exotérmica, durante la cual el contenido del tubo alcanza una temperatura aproximada



258547

de 500 a 600°C.

5 El contenido del tubo se mezcla revolviendo, hasta que se disuelva todo el arsénico elemental. El tubo se calienta hasta que el contenido esté completamente líquido.

En la práctica, se ha visto que una mixtura de 50 g. se funde homogéneamente en unos veinte minutos.

La mixtura fundida se puede apagar en nitrógeno líquido, para que no se adhiera al recipiente.

10 El bosquejo precedente define un método de fabricación de los vidrios de este invento para uso a escala de laboratorio. No se describen alternativas de laboratorio, ni modificaciones necesarias para adaptar el procedimiento a escala industrial ni se consideran
15 precisas para la enseñanza de este invento. Los tiempos efectivos de reacción y fusión pueden determinarse en su mayoría por inspección visual. Las temperaturas reales de trabajo son análogamente de poca importancia, varían según la composición efectiva de la mezcla, y se fijan
20 por la naturaleza de la reacción. Por ejemplo, la temperatura a que se forma la composición de vidrio viene determinada por las energías desarrolladas en la reacción exotérmica y por los gradientes de temperatura que pueda tolerar el aparato en las condiciones momentáneas de ambiente.
25

En las figuras 4A, 4B y 4C, el dispositivo representado es un diodo de silicio con empalme difuso N + P y una tensión calculada de ruptura de 56 voltios. Este tipo de dispositivo contiene un elemento activo
30 N + p 21, conductores de oro 22 y 23 ligados por compresión.



1960

258547

5
10
15
20
25
30

si3n t3rmica, y empalmados a electrodos Kovar sobredorados -25- y -26-, que a su vez atraviesan el colector Kovar sobredorado 24. Los electrodos 25 y 26 est3n el3ctricamente aislados del colector 24 por medio de un precinto de vidrio borosil3cico t3rmicamente adaptado. Los detalles de fabricaci3n relativos al colector y al material v3treo adaptado son familiares a los entendidos en la materia. El elemento particular 21 expuesto tiene espacios sumamente pr3ximos, del 3rden de una mil3sima de pulgada, entre los conductores 22 y 23 y el empalme operante. Los dispositivos de esta configuraci3n general son sumamente sensibles a la merma de propiedades el3ctricas a causa de contaminaci3n superficial.

15

En la figura 4A, el dispositivo se expone elevado por encima del recipiente 28, que puede hacerse de porcelana qu3mica u otro material v3treo, met3lico o cer3mico, y contiene material v3treo fundido 29, seg3n una de las composiciones del invento, el cual se mantiene l3quido por un generador de calor no representado.

20

En la figura 4B aparece el dispositivo de empalme 21, con el conjunto antes descrito, sumergido en el material 29 del recipiente 28.

25
30

Los tiempos de inmersi3n han resultado ser un factor esencial en el grado de mejora resultante al envapsular. Los datos recogidos en la figura 8 provienen de dispositivos sumergidos durante un lapso del orden de 30 segundos. Los de la tabla II se refieren a dispositivos sumergidos por periodos del 3rden de un minuto o minuto y medio. Se ve que la mejora obtenida por encapsulaci3n es bastante mayor en los dispositivos sumergidos durante un periodo m3s largo. Pero con referencia a la



1039

3547

figura 8 y a la tabla II, se ve que la maduración forzada o la maduración térmica pueden situar el dispositivo en el mismo nivel funcional. Cuando se emplean tiempos largos de inmersión (tabla II), el envejecimiento térmico no ha aumentado sensiblemente la ventaja del dispositivo.

Después de la inmersión, el dispositivo 21, con su agregado, se retira, y se deja solidificar el material vítreo adherido.

La figura 40 muestra el dispositivo después de la solidificación del material vítreo 30, cuya composición es la del material 29 de las figuras 4A y 4B.

Las figuras 5A, 5B y 5C muestran un procedimiento alternativo de encapsulación por inmersión, en el que el receptáculo se convierte en agregado final. De conformidad con estas figuras, el dispositivo 40, de la misma configuración general que el expuesto en las figuras 4A a 4C, contiene el elemento 41, conductores de alambre 42 y 43, soldados por puntos a electrodos 45 y 46, que a su vez pasan a través del conjunto colector 44. Los electrodos 45 y 46 están aislados del colector metálico 44 mediante un material vítreo, como vidrio borosilícico, del modo descrito con relación a las figuras 4A a 4C. El recipiente 47, que puede ser de vidrio, metal o cerámica, calentado por medios no representados, contiene un vidrio fundido 48 de composición conforme al invento.

La figura 5A muestra el dispositivo 40 antes de la inmersión, y la figura 5B, el mismo dispositivo 40 sumergido en vidrio fundido 48, que se mantiene líquido durante un lapso suficiente al menos para envolver todas

24 PA



050547

las superficies sumergidas. Se ve que la cápsula 47 es de un tamaño apropiado para formar una junta ajustada con el colector 44. Por lo general, no es necesario cerrar herméticamente esta junta, pues el vidrio opone una rigurosa barrera a la humedad u otros factores del ambiente.

De conformidad con la figura 5C, el material 48 se ha solidificado, con lo que se encapsula el dispositivo 40 en medio vítreo 48. El casquillo 47 sirve al principio como receptáculo para el material fundido.

Las figuras 4A a 4C, y 5A a 5C, representan variedades de los modos de encapsular empleando los vidrios aquí descritos. Otros procedimientos comprenden diversos modos de aplicar los materiales fundidos a los dispositivos, por ejemplo, a brocha, por aspersion, etc., y también mediante depósito de vapor. Como se ha indicado, no es necesario encapsular todo el dispositivo. Por ejemplo, cuando han de emplearse piezas previamente moldeadas, es conveniente hacerlo de modo que se acople exactamente encima de uno o más conductores fijados a la porción más vulnerable del dispositivo, y el calentamiento subsiguiente produce un flujo que basta para cubrirlo todo o sólo esa zona vulnerable. De manera análoga, aunque los dispositivos diodos descritos son típicos de la categoría de los más sensibles a los factores atmosféricos, y por ello provechosamente encapsulados de acuerdo con estos métodos, otros dispositivos mejoran positivamente con un tratamiento similar. Por ejemplo, resistencias, condensadores, rectificadores metálicos o de óxido, y agregados o subagregados enteros que comprendan tales elementos, se en-

24 MAR

258547



capsulan ventajosamente por los procedimientos de las figuras 4 y 5, y por otros aqui descritos.

5 Cuando se han de revestir dispositivos por inmersión del modo explicado, es conveniente mantener una masa del vidrio fundido a su temperatura de inmersión, que en general se estima correspondiente a una viscosidad del orden de 30 poises, por ejemplo, con una placa caliente. Pero como se ha comprobado que la actividad depuradora depende de la temperatura en una composición vítrea determinada, si conviene obtener una mejora máxima durante la encapsulación, es preferible mantener el material vitreo a una temperatura próxima a la máxima tolerable para el dispositivo de que se trate. Por eso, al encapsular los diodos de silicio N+P, resultó conveniente hacerlo a temperaturas del orden de 300 a 350°C. Para proteger el vidrio, y acaso también el dispositivo u otro artículo, contra la oxidación a temperatura tan alta, puede ser conveniente mantener el material derretido en atmósfera inerte, aunque no se han observado efectos nocivos para los vidrios en el aire; son atmósferas adecuadas las de nitrógeno, helio y argón. Esta encapsulación por inmersión requiere solo mantener el artículo sumergido en el vidrio fundido un lapso suficiente para cubrir todas las superficies de importancia, y dejar descubiertos solo los extremos de los conductores, aunque, según queda dicho, pueden convenir periodos más largos para inmovilizar impurezas iónicas. No queda luego más que retirar el artículo de la mezcla y dejar que el revestimiento se solidifique.

30 De acuerdo con técnicas corrientes, cuando la



composición vítrea utilizada tenga un punto de ablandamiento bastante superior a la temperatura ambiente, el artículo vidriado puede recocerse para reducir el esfuerzo al mínimo, haciendo descender gradualmente la temperatura desde la de ablandamiento a la ordinaria en un lapso de varias horas. Este temple puede formar parte del programa inicial de enfriamiento después de encapsular, o efectuarse como operación aparte más tarde.

Cuando se ha de encapsular por inmersión, y si los dispositivos por cubrir son delicados, conviene mantener la mixtura fundida a una temperatura tal que su viscosidad no exceda apreciablemente de 30 poises. El sector de 30 poises de estos vidrios es del orden de 55° a 450°C. Las temperaturas de inmersión tolerables varían de acuerdo con las características del dispositivo que ha de encapsularse. No se intentará definir aquí esas temperaturas críticas para la gran variedad de dispositivos que se encapsulan ventajosamente de acuerdo con este invento. En general, la temperatura máxima de inmersión que puede tolerar un transductor semiconductor, como los de germanio o silicio, o un diodo, triodo o tetrodo de los grupos III-V, viene determinada por la composición fusible mínima de cualquier soldante o ligante que pueda existir. Por lo general, en contraste con los vidrios comerciales, aun la máxima temperatura dentro del sector de 30 poises de los vidrios del invento no basta para producir ningún cambio apreciable en el empalme, la configuración de gradiente o las propiedades derivadas de aleación o difusión. En la figura 2 se exponen temperaturas de 30 poises de ejemplos de composiciones vítreas según el invento.



Cuando se quiere preservar de rotura el vidrio, puede conseguirse esto de cualquier modo, empleando material adecuado, sin preocuparse de una posible contaminación del dispositivo. El cierre vítreo es completamente hermético, y no permite la entrada de vapor de agua u otro contaminante que pueda entrar en contacto con su superficie externa. Sirven para el caso materiales cubrientes tales como cloruro de polivinilo, polietileno y análogos. Esta encapsulación plástica externa parece disminuir notablemente posibles resquebrajaduras por exposición a temperaturas muy bajas. Sin embargo, como ya se ha indicado, los vidrios de este invento, aunque se empleen como material de encapsulación definitiva en condiciones de extrema disparidad, resisten pruebas normales de ciclación hasta -40°C , sin protección adicional. El procedimiento reseñado con relación a las figuras 5A y 5C puede convenir cuando se desee una protección mecánica complementaria, pues el dispositivo final, de acuerdo con ese método, comprende un escudo de vidrio y un blindaje externo de metal u otro material adecuado.

Cuando la encapsulación se proponga obtener un cierre de vidrio totalmente cubierto, es necesario que se forme una liga hermética entre el revestimiento y conductores eléctricos cualesquiera. Se ha comprobado que se obtiene una humectación adecuada y la consiguiente unión hermética empleando cualquiera de las composiciones vítreas del invento asociada a los metales aluminio, plata, oro, platino, tantalio, molibdeno, níquel, wolframio, latón y Kovar (aleación compuesta aproximadamente de 53,7% en peso de hierro, 29% de níquel, 17% de cobalto, y 0,3%



de manganeso). Se han hecho ligas con todos estos mate-
riales conductores, que han demostrado ser muy adheren-
tes. El gran poder humectante de las composiciones vi-
treas del invento para aluminio y sus aleaciones es ven-
5 tajoso, pues este metal tiene un coeficiente de expansión
térmica mejor ajustado a estas composiciones vítreas que
las de los otros metales comunes de uso general como ma-
teriales de conductores o de otros elementos de estruc-
tura en la fabricación de dispositivos. Así, este mate-
10 rial conductor se preferirá cuando el dispositivo haya
de estar sometido a temperaturas sumamente bajas.

El aparato de laboratorio para depositar vapor,
representado en la figura 6, se ha empleado con éxito
para encapsular de este modo con vidrios de las composi-
15 ciones citadas. Este aparato consta de una plataforma
55 y una campana 56 ajustada, que se acopla hermética-
mente a la plataforma 55 mediante un anillo 57 de neopre-
no O. La atmósfera del interior de la campana 56 y la
plataforma 55 se evacua extrayendo el gas atmosférico por
20 el tubo 58, conectado a una bomba de vacío no representa-
da. La composición vítrea 59 depositable en vapor se
contiene en polvo u otra forma conveniente en el recep-
táculo 60, que a su vez descansa en la espira más alta
de un arrollamiento cónico de resistencia 62 sujeto por
25 pinzas 63 y 64, fijadas por su parte en portaelectrodos
65 y 66. Estos portaelectrodos están conectados eléctri-
camente a la provisión de energía 67 por medio de conduc-
tores 68 y 69. El artículo 70 que ha de cubrirse de va-
por, que en este ejemplo es un tablero de conexiones im-
30 preso, está sujeto por una pinza 71, fijada al soporte

24 MA



- 29 -

258547

72. Pueden disponerse medios para hacer girar el soporte 72, u otros medios no dibujados para mover el artículo 70 con relación a la provisión de vidrio 59.

5 Pueden cubrirse mediante depósito de vapor todo el sector de formación de vidrio de la figura 1 y los sistemas combinados y substituídos antes descritos. Composiciones depositadas en vapor son, por ejemplo, las designadas por 12 en la figura 1.

10 Las composiciones aquí definidas se pueden depositar como vapor desde una provisión vítrea o desde una mezcla en polvo u otra forma conveniente, sobre un substrato calentado o frío. Se considera como ventaja importante en estas composiciones que, a diferencia de los vidrios comunes del comercio, permiten producir con se-
15 gutidad un revestimiento relativamente grueso (1,5 milésimas de pulgada o más) sobre tal substrato.

Si bien depositando vapor de cualquiera de las composiciones del invento se obtiene un vidrio monofásico homogéneo, debe advertirse que en ciertos casos pueden
20 producirse desviaciones entre el material original y las composiciones depositadas. A este propósito, se ha observado que la presión de vapor del sulfuro de arsénico estequiométrico es algo mayor que la de cualquier compuesto de yodo contenido en el sistema arsénico-azufreyodo.
25 Por consiguiente, cuando un material se vaporiza hasta agotarlo, la composición inicial depositada está enriquecida en As_2O_3 , y la final lo está en yodo. Aunque esto no se considera de importancia en muchos procedimientos de encapsulación, pues el efecto principal de
30 una variación del contenido en yodo consiste en un cambio

24 MA

253547



de la temperatura de 30 poises y la de ablandamiento, la composición depositada se puede homogeneizar calentando el substrato al depositar su vapor, o seguidamente. Cuando se emplea una provisión grande o continua, la composición de depósito que interesa puede producirse regulando adecuadamente la composición. Como ya se ha dicho, con bismuto, telurio y selenio en los vidrios se logra una humectación algo mayor. En particular, se ha observado que las uniones son sumamente firmes entre vidrios seleníferos y una amplia gama de materiales orgánicos e inorgánicos que incluye carbono, materiales cerámicos que comprenden los preparados con sílice y alúmina, y otros materiales vítreos como borosilicatos y polímeros, incluyendo hidrocarburos halogenados tales como los perfluorocarburos.

Los expertos en la materia conocen bien los procedimientos de depósito de vapor, así como el efecto de variar los espacios y otros parámetros en ellos. No se considera necesario detallar tales procedimientos en esta exposición. En general, se ha comprobado que, operando con una provisión 59 de 1 cm. de diámetro aproximado, se produce una capa de espesor uniforme sobre un objetivo 70 de unos 3 cm. de longitud máxima, a 15 cm. de distancia. Aumentando la separación entre provisión y objeto, no pierde uniformidad la capa depositada, pero se necesita más tiempo para obtener un espesor dado cualquiera. Si se reduce la distancia, resulta a veces una capa de espesor no uniforme, que puede convenir o no.

La figura 7A representa un dispositivo semiconductor 75 fijado al colector de calor 76. La conexión

24 MA



- 31 -

258547

eléctrica se establece por los electrodos 77 y 78. Se considera que la porción sensible del dispositivo 75 es su cara superior, a la que se conecta el electrodo 78, o bien una zona situada por encima del colector 76. Una preforma vítrea 79, que puede ser una masa de polvo comprimido de cualquiera de las composiciones vítreas aquí descritas, a modo de un corto segmento de tubo, se coloca sobre el conductor 78, en contacto con la cara superior del dispositivo 75.

La temperatura de la forma previa 79 se eleva entonces al punto de fluidez, y se mantiene así lo suficiente para producir flujo en torno del dispositivo 75, y unión entre el vidrio y el colector 76. Las temperaturas de fluidez de los vidrios del invento están comprendidas entre las de 30 poises y las de ablandamiento respectivas. Por ejemplo, una composición vítrea de 24-67-9% en peso de arsénico-azufre-yodo, con un punto de ablandamiento hacia 53°C y un punto de 30 poises hacia 311°C, ha resultado ser bastante fluida en una gama de temperaturas de unos 125 a 200°C para producir bastante flujo sobre el dispositivo representado en un lapso de diez o quince minutos.

En la figura 7B se aprecia que la preforma 79 se ha deformado por el calor, lo que produce encapsulación del dispositivo 75 y unión hermética con la cara superior del colector de calor 76.

Aunque, en la esfera del laboratorio, la encapsulación o blindaje por inmersión parece ser muy favorable, se espera que los métodos industriales hagan uso de preformas. Aprovechando tales detalles prefabricados,

24 MA



258547

el medio vítreo se puede aplicar al dispositivo inmediatamente después de elaborarlo, y entonces pueden encapsularse numerosos dispositivos con tales detalles manteniendo temperaturas moderadas durante periodos bastante breves.

5

La figura 8 presenta curvas resultantes de datos de maduración forzada tomados de dispositivos diodos de silicio con empalme difuso de fósforo-boro, del tipo descrito en relación con las figuras 4A-4C, encapsulados en composiciones vítreas según el invento. En esta figura las ordenadas representan la corriente en unidades de 10^{-9} amperios y las abscisas representan el tiempo en horas. Los procedimientos seguidos son procedimientos corrientes de maduración que suelen utilizarse en la protección de dispositivos. En dispositivos encapsulados industriales, se espera que la maduración descubra los defectos latentes y establezca además las características funcionales, que suelen resultar algo inferiores a las del dispositivo antes de encapsularlo. Tratándose de dispositivos enlatados, la maduración tiene por objeto revelar escapes graves y señalar cambios de características por factores iónicos u otros. Tales pruebas de maduración forzada se practican generalmente en condiciones muy variadas. Los dispositivos diodos, por ejemplo, se pueden polarizar hacia delante o atrás en diversas tensiones. Generalmente se reconoce que la maduración forzada más rigurosa se efectúa en condiciones que producen el calentamiento más intenso del dispositivo. En consecuencia, la merma de características y la estabilización de dispositivos industriales es más rápida en condiciones

10

15

20

25

30

24 MA



- 33 -

258547

de polaridad de avance, en que un flujo mucho mayor de corriente y el consiguiente efecto Joule ocasionan un aumento de temperatura notablemente mayor.

5 A diversos intervalos prefijados durante la maduración forzada, se retira la polaridad de maduración, se polariza el dispositivo a la inversa, y se mide la corriente de dispersión. Las unidades de ordenadas en la figura 8, en milimicroamperios, miden esa corriente. Suele hacerse esto con una polarización inversa que es una
10 fracción apreciable de la tensión de ruptura del dispositivo ensayado. Los dispositivos que proporcionaron los datos de la figura 8 eran diodos de escasa tensión, con la tensión de ruptura alrededor de 56 voltios. Las corrientes de dispersión se midieron con una polarización
15 inversa de 40 voltios.

Los dispositivos de la figura 8 se encapsularon por inmersión en un vidrio compuesto de 24% en peso de arsénico, 67% de azufre y 9% de yodo. Por las curvas se infiere que la corriente de dispersión mostró una tenden-
20 cia regular al descenso en todos los dispositivos probados, y que el promedio de declinación en la prueba de cien horas fué del orden de cinco veces. Durante el ensayo, estos dispositivos se polarizaron hacia delante lo suficiente para producir un flujo constante de corriente
25 de 200 miliamperios.

Como ya se ha dicho, los dispositivos de donde proceden los datos de la figura 8 se mantuvieron sumergidos en el vidrio líquido durante unos treinta segundos en el curso de la encapsulación. Aunque no se señala en
30 la figura, la mejora principal en corriente de dispersión

24 MAY



23 3547

se obtuvo durante la inmersión misma. Los dispositivos
a que se refieren los datos expuestos, en las condicio-
nes de ensayo indicadas (polaridad inversa a 40 voltios),
tenían una corriente de dispersión del orden de 20 mili-
5 microamperios; la mejora conseguida por la inmersión fué
de un orden de magnitud o mayor. Como se aprecia por las
curvas, aún este grado de mejora no bastó para alcanzar
las características eléctricas óptimas en tales disposi-
tivos. Es importante advertir que no hay convergencia
10 substancial de las características incritas, ni tampoco
nivelación apreciable de las curvas. Por consiguiente,
debe suponerse que el envejecimiento ulterior y/o el uso
efectivo continuaran produciendo depuración iónica y me-
jora de las características funcionales. Puede obser-
15 varse que las características eléctricas de los disposi-
tivos se consideraron todas aceptables de acuerdo con
normas adecuadas, antes y después de la inmersión; en
consecuencia, la mejora referida puede no adscribirse a
la recuperación de unidades "desechadas". En este aspek-
20 to, los datos medidos han señalado la recuperación de ta-
les unidades desechadas. Los datos consignados en la Ta-
bla II muestran que al menos un dispositivo con corrien-
te de dispersión por encima de 100 milimicroamperios con
polarización inversa, mejoró hasta bien dentro del lími-
25 te tolerable, por la inmersión y el envejecimiento tér-
mico. El subsiguiente envejecimiento térmico durante 17
horas a 150°C proporcionó una nueva mejora de unos dos
órdenes más de magnitud, que incluyeron el dispositivo en
el sector de las características presentadas por otros
30 del mismo lote.



Desde un punto de vista ^{2595/7} económico, puede decirse, en conclusión, que la economía lograda por el uso de cualquiera de las composiciones del invento, como encapsulante final o como detergente intermedio o carga, no se limita al coste total de encapsulación. El aumento de producción indicada puede traducirse en una reducción del coste varias veces mayor que el coste total de encapsular. Para mostrar la mejora de características eléctricas que se obtiene a veces durante la encapsulación, y la equivalencia de diversas composiciones vítreas en este aspecto, se probó otro lote de dispositivos del mismo tipo de los examinados según se ha descrito con referencia a la figura 8. Primero se limpiaron, con arreglo a un programa adoptado por considerarlo apropiado para el encapsulado de estos dispositivos, y se midió la corriente de dispersión con tensión de polarización inversa de 40 voltios. Luego se sumergieron en una solución fundida de material vítreo, mantenida a una temperatura del orden de 300-350°C, empleando el tipo de cápsula descrita con relación a las figuras 5A a 5C, y se repitió la medición eléctrica. Las condiciones de inmersión eran algo distintas de las aplicadas para los dispositivos de que proceden los datos de la figura 8, sobre todo en cuanto al tiempo de inmersión en el vidrio fundido. Para estas series, la inmersión se prolongó hasta un minuto y medio. Los resultados fueron generalmente uniformes de una composición a otra, y constituyeron una mejora de alrededor de dos órdenes de magnitud. Estos datos se resumen en la siguiente tabla II.

24 MAY

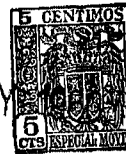


TABLA II.

252547

| Diodo | Composición vítrea (% en peso) | | | I _R - Corriente inversa (mpa) a 40 voltios | | |
|-------|-----------------------------------|--------|------|--|--------------------------|------|
| | Arsénico | Azufre | Yodo | Antes de encapsular | Después de encapsular | |
| 5 | 1 | 24 | 67 | 9 | 28 | 0.9 |
| | 2 | " | " | " | 20 | 0.5 |
| | 3 | " | " | " | 20 | 0.7 |
| | 4 | " | " | " | 24 | 9.0 |
| | 5 | " | " | " | 22 | 0.5 |
| 10 | 6 | 40 | 20 | 40 | 20 | 0.8 |
| | 7 | " | " | " | 20 | 0.7 |
| | 8 | 50 | 30 | 20 | 18 | 2.1 |
| | 9 | 28 | 33 | 39 | 21 | 0.35 |
| | 10 | " | " | " | 22 | 0.3 |
| 15 | 11 | 27 | 27 | 46 | 20 | 0.3 |
| | 12 | 60 | 35 | 5 | 21 | 1.1 |
| | 13 | " | " | " | 22 | 0.4 |
| | 14 | 35 | 60 | 5 | 26 | 0.34 |
| | 15 | " | " | " | 28 | 12.0 |
| 20 | 16 | 25 | 65 | 10 | 22 | 1.1 |
| | 17 | " | " | " | 30 | 0.6 |
| | 18 | 33.4 | 50 | 16.6 | 80 | 0.32 |
| | 19 | " | " | " | 110 | 12.0 |

25 Todos los dispositivos se maduraron por calor a una temperatura de 150°C durante 22 horas. Los cambios característicos fueron leves en los dispositivos con corriente de dispersión relativamente grande después de la inmersión. En consecuencia, los diodos núms. 4, 15 y 19 tenían corrientes de dispersión de 0,3, 0,45 y 0,3 mpa

24 MAR

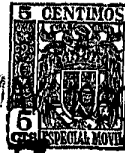


258547

después de la maduración térmica. Fallaron unos pocos dispositivos ensayados en las mismas condiciones indicadas en la Tabla II. Todos estos fallos se manifestaron como circuitos abiertos en el aparato de comprobación y se describen por ello a causas mecánicas, probablemente a roturas de conductores o de contactos. Puede señalarse que la composición vítrea en que se encapsularon los diodos núms. 1 a 5 es la misma empleada para los diodos a que se refiere la figura 8. Estos datos se incluyen con fines de comparación, e indican que los valores definitivos obtenidos tras maduración forzada pueden conseguirse después de inmersión sola en las condiciones apuntadas.

La corriente máxima de dispersión admisible, de acuerdo con el plan de fabricación de los dispositivos ensayados de la tabla II, es de 100 mA, en las condiciones del ensayo. Se ve, pues, que todos los dispositivos sumergidos, con excepción del núm. 19, satisfacen la norma industrial respectiva, antes y después de la inmersión. En este sentido, es interesante señalar que la mejora en corriente de dispersión, en esta unidad "desechada", fue del mismo orden de magnitud que en las demás, y que el nivel de corriente de dispersión se redujo a su valor óptimo (indicado por el de las otras unidades) después de envejecimiento térmico.

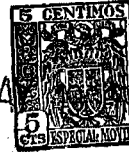
De los datos expuestos se deduce que pueden mejorar las características funcionales por envejecimiento térmico y maduración forzada, igual que en el curso de la encapsulación. Esta, en ciertos casos aquí reseñados ha producido un importante descenso de la corriente de dispersión a los mejores valores observados hasta ahora



en el tipo de dispositivo ensayado. La estabilidad de la corriente de dispersión en tales dispositivos después de maduración térmica parece indicar que estas características se han mejorado en sumo grado, al menos en las condiciones de ensayo prescritas y para las composiciones vítreas empleadas. Se ve que este efecto aumenta al prolongarse la exposición al material fundido, y que es más pronunciada por ello en la encapsulación por inmersión que en en la de depósito de vapor, particularmente sobre un substrato no calentado; aunque puede realizarse el mismo grado de mejora manteniendo caliente el substrato durante un lapso proporcionado al de inmersión en este tipo de encapsulación. Igualmente se aprecia una mejora importante tras envejecimiento térmico relativamente breve a temperaturas del orden de 150°C. Este efecto se acelera a temperaturas más altas, aunque tales condiciones pueden ocasionar fluidez plástica cuando se usa un vidrio de arsénico-azufre-yodo no modificado sin recipiente externo. Como se ha indicado, tal efecto puede evitarse empleando un modificante, como plomo, antimonio, bismuto, o cualquiera de los otros antes enumerados.

Aunque de la tabla II se deduce que todos los dispositivos sumergidos mostraban una mejora apreciable de características eléctricas, los que no habían llegado a un nivel común del orden de bastante menos de 1 mA mejoraron hasta este nivel por maduración térmica. Ambos niveles son, desde luego, bastante mejores que los requeridos habitualmente para tales dispositivos. El éxito de la encapsulación por inmersión y del envejecimiento térmico y el forzado, depende del punto de ablandamiento del medio encapsulante. A esta característica de las com -

24 MA



25354

posiciones del invento se atribuyen la mejora frente a otros tipos de vidrio . Si bien las composiciones de punto de ablandamiento más bajo parecen ganar más en características funcionales, para un envejecimiento en tiempo y a temperatura dados, se espera que todos los elementos encapsulados en cualquiera de las composiciones aquí descritas, incluyendo los que contengan ingredientes añadidos o substitutivos para aumentar la temperatura de fluidez plástica, alcancen un estado en el que sus características no dependan de impurezas iónicas. Que pueda haberse alcanzado este estado se conoce por el tipo de ruptura en el "plasma", generalmente asociado a dispositivos limitados de masa más que de superficie, y observado en los que se encapsulan en composiciones incluidas. Este valor final depende, naturalmente, del dispositivo mismo, más que de la naturaleza del medio vítreo envolvente.

Debe subrayarse que muchas de las composiciones vítreas, incluidas todas aquellas en que se habían encapsulado los diodos 6 a 19 (tabla II), se destinaban al principio a la prueba de ciclación térmica. Estas composiciones no se habían preparado conforme a las normas de limpieza recomendadas en la fabricación de dispositivos semiconductores. Los datos aquí consignados acreditan el hecho de que no se requiere un grado superior de limpieza. La primera composición vítrea mencionada en la tabla II, que también se empleó para encapsular los dispositivos cuyos datos se recogen en la figura 8, se preparó con más cuidado. El índice de impurezas iónicas en esa composición era del orden de 0,001%; el de las otras

24 MAR



258547

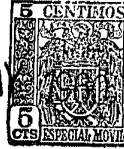
composiciones, en cambio, era del orden de 0,005%. Es interesante señalar que las características medidas de una composición a otra eran bastante uniformes.

La experimentación ha demostrado que la maduración forzada o dinámica es eficaz como instrumento de maduración acelerada sólo en cuanto la temperatura del dispositivo aumenta por el efecto Joule. Se ha establecido, por tanto, que la maduración térmica es equivalente por completo a la forzada; y ambos tipos de envejecimiento se consideran como ensayos acelerados que revelan cualquier cambio de características obtenido durante el uso, o, en menor grado, por automaduración.

Los medios encapsulantes vítreos de este invento se han discutido en principio desde el punto de vista de la depuración iónica y de la consiguiente mejora de característica obtenida en una clase de dispositivos sensibles y ventajosamente encapsulados en esas composiciones. Las características de los vidrios citados ofrecen otras ventajas, tanto en las aplicaciones citadas como en otras. Las resistividades de masa de vidrios del sistema arsénico-azufre-yodo varían entre 10^{12} y 10^{16} chm/cm. Las constantes dieléctricas de vidrios de los sistemas yodado y bromado son respectivamente de 4 a 12 y de 4 a 10. Las pérdidas dieléctricas de estos materiales, medidas a 1 megaciclo, son del orden aproximado de 0,0005 y 0,0003, respectivamente.

Los datos experimentales expuestos se dan en términos de un parámetro sumamente sensible a la contaminación iónica, en una clase de dispositivos en los que este parámetro es esencial. Las impurezas iónicas se conside-

24 MAY



258547

ran generalmente inoportunas en todos los elementos de
circuito y en los agregados y subagregados que los con-
tienen. En general, tales contaminantes ocasionan no só-
lo una merma inicial de características importantes, sino
5 también una variación gradual de las mismas durante el
uso, pues los contaminantes migran por influencia de cam-
pos electrostáticos inherentes a los dispositivos o in-
troducidos mientras funciona el circuito. Los materiales
vitreos y los métodos de encapsular conforme a este in-
10 vento se consideran únicos por traducirse en depuración
seguida de fijación de tales impurezas, lo cual evita la
desviación causante de que disminuyan las característi-
cas sensibles a esta fuente de contaminación. Los artícu-
los encapsulados de conformidad con este invento muestran
15 una mejora de tales características tras encapsulación
(más notable cuando la contaminación es fuerte), y tam-
bién tras envejecimiento, espontáneo o forzado, acelera-
do o no, Esta mejora de características resultante de la
maduración se registra aquí para dispositivos preparados
20 de acuerdo con el máximo grado de limpieza industrial.
La mayoría de los elementos cuyos datos se exponen aquí
eran ya aceptables antes de la encapsulación y antes de
la maduración. Una pequeña minoría de elementos conside-
rados todavía inaceptables bajo el aspecto industrial
25 después de encapsularlos por estos procedimientos, me-
joran generalmente hasta un grado muy superior al de re-
cuperación durante un lapso moderado de envejecimiento
térmico o dinámico.

Por su propia naturaleza de materiales depurado-
30 res o eliminadores de iones, sus límites de impureza en

24 MA



- 42 -

258547

las composiciones del invento no se consideran esenciales, y se han realizado algunas pruebas con vidrios preparados de ingredientes del grado CP. Las normas generales de limpieza actualmente en vigor en la industria de semiconductores, y aplicadas a otros dispositivos y conjuntos en que se espera emplear los vidrios, se tienen por adecuadas para conseguir encapsulaciones de las características expuestas. Aunque se confía en que cualquier composición del invento, preparada según normas industriales para cualquiera de los usos mencionados, se halla bien dentro de cualesquiera límites máximos de contenido en impurezas, se puede señalar que no convendría emplear ninguno de esos vidrios con más de 0,1% de impurezas iónicas totales. Tales impurezas son, en particular, álcalis metálicos, como sodio y potasio, y también plata y cobre.

Se estima evidente que la mejora de características aquí explicada se debe al uso de los medios encapsulantes, y no a los procedimientos de encapsulación. Los datos se refieren, en su mayor parte, a dispositivos encapsulados por inmersión, procedimiento muy conveniente para aplicarlo en el laboratorio. Estas composiciones vítreas sirven también para encapsular por otros métodos; dos de ellos, particularmente adecuados en el terreno industrial, son el depósito de vapor y el uso de formas previas. El primero es útil no solo para la encapsulación en masa de dispositivos, sino también para el revestimiento de zonas sensibles de conjuntos que comprendan elementos eléctricos. Un ejemplo de tales conjuntos es el tablero de conexiones impreso. Estas composiciones vítreas

24 MA



258547

forman ligas adherentes con una amplia serie de materiales utilizados hoy en substratos y elementos. Son evidentes posibles variaciones en los procedimientos de encapsular aqui reseñados, asi como ligeras alteraciones en las propias composiciones vítreas; y se considera que tales cambios caen dentro del alcance del invento.

También se ha discutido el concepto de emplear los materiales vítreos aqui descritos a modo de depuradores (getters). En consecuencia, su empleo puede reemplazar el cebado en vacío u otro procedimiento de limpieza asociado al envase en latas o de otro modo. En tales casos, aunque se necesita al menos una humectación local del dispositivo, no es obligado un cierre totalmente hermético, pues desempeña tal función un recipiente externo. Esos revestimientos incompletos han proporcionado la observada mejora de características. Cuando el objeto primordial es depurar, el medio puede asumir la forma de una carga en polvo seco, y el dispositivo envasado se eleva por último a una temperatura suficiente para conseguir fluidez y humectación.

N O T A
=====

Se reivindica como objeto de esta patente:

1) Procedimiento para recubrir, total o parcialmente un elemento de circuito eléctrico con una composición vítrea monofásica, caracterizado porque dicho elemento se pone en contacto con una composición vítrea que comprende arsénico, azufre y al menos un elemento elegido del grupo formado por yodo y bromo.

2) Procedimiento según la reivindicación 1, ca-

24 M



253547

racterizado porque la composición vítrea está fundida al menos durante parte del periodo de contacto.

3) Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el uso del sistema ternario arsénico-azufre-yodo, dentro de la zona del diagrama de composición ternaria de esos elementos definida por las líneas rectas que unen los siguientes puntos de composición, expresados en tantos por 100 en peso:

| | | | |
|----|---------------|-------------|--------|
| | 62,5 arsénico | 32,5 azufre | 5 yodo |
| 10 | 31 " | 11 " | 58 " |
| | 13 " | 32 " | 55 " |
| | 13 " | 82 " | 5 " |

4) Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la zona de uso del sistema ternario arsénico-azufre-yodo se define mediante las rectas que unen los siguientes puntos de composición, expresados en tantos por 100 en peso:

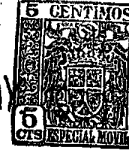
| | | | |
|----|---------------|-------------|---------|
| | 47,5 arsénico | 32,5 azufre | 20 yodo |
| | 26 " | 17 " | 57 " |
| 20 | 13 " | 32 " | 55 " |
| | 28 " | 63,5 " | 8,5 " |

5) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contacto se lleva a cabo sumergiendo el citado elemento en una masa fundida de la composición vítrea que se menciona.

6) Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la composición vítrea humedece al menos parte de la superficie del citado elemento, y porque se solidifica al menos esa capa humectante.

7) Procedimiento según la reivindicación 5,

24 MAY



258547

caracterizado porque el citado elemento se retira de la composición vítrea fundida después de su inmersión.

5 8) Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el citado elemento se mantiene sumergido en la composición vítrea, y toda la masa de vidrio se solidifica.

9) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho elemento es parte de un conjunto eléctrico.

10 10) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contacto se efectúa mediante depósito de vapor de la citada composición vítrea en vacío parcial.

15 11) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de preformas o piezas previamente moldeadas de dicha composición vítrea, las cuales se ponen en contacto con el citado elemento, elevando luego la temperatura de la preforma hasta fluidez de la composición vítrea, con lo que al menos una parte del elemento entra en contacto con el vidrio.

20 12) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición comprende además, por lo menos, un elemento elegido del grupo integrado por plomo, antimonio, bismuto, telurio y selenio.

25 13) Procedimiento para recubrir, total o parcialmente, un elemento de circuito eléctrico con una composición vítrea monofásica.

Esta memoria cons-

- 46 -

258547




ta de cuarenta y seis páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 24 MAY. 1960

P. A.

JOSÉ M. GIL Y GIL
C. P.



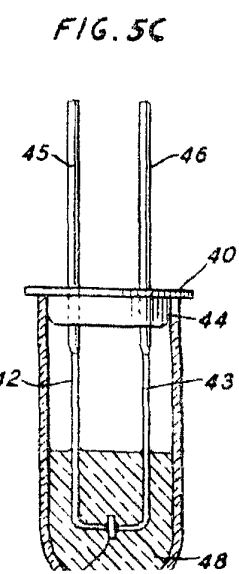
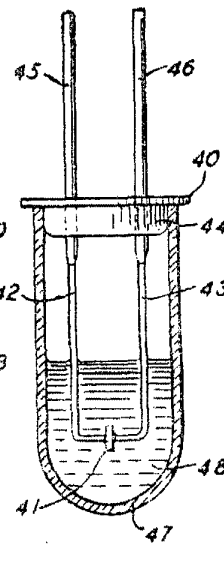
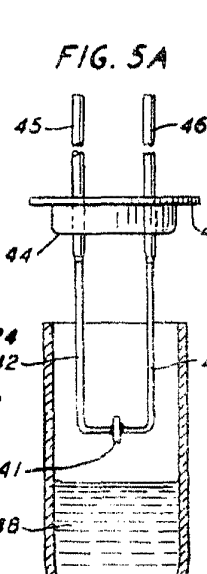
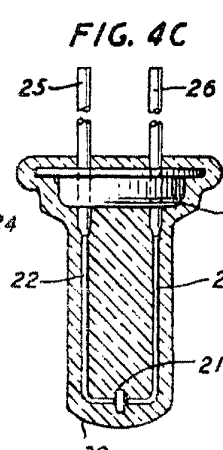
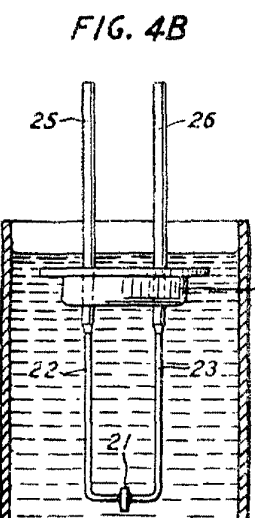
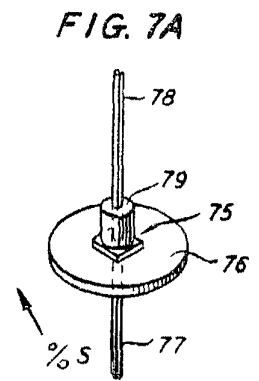
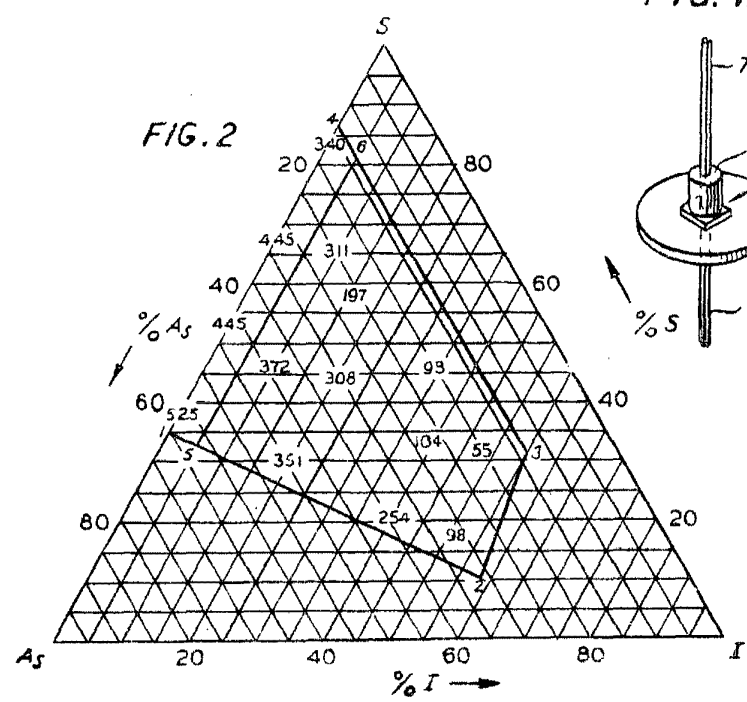
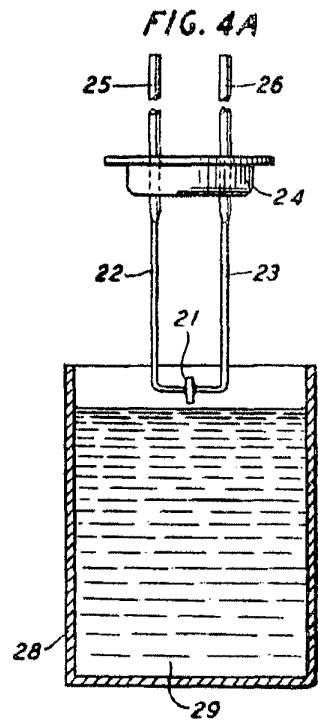
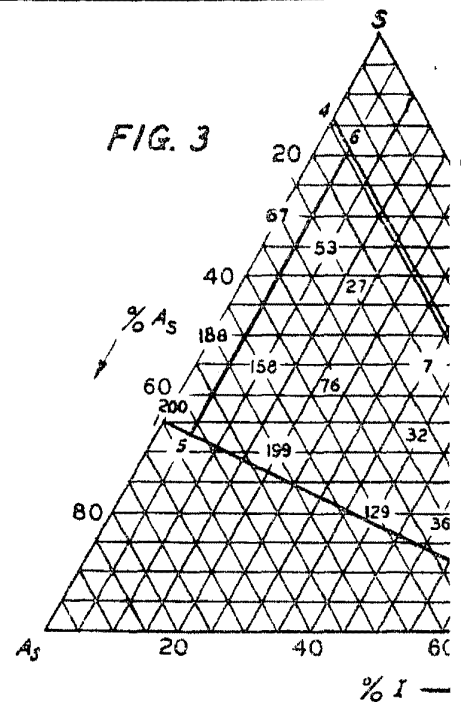
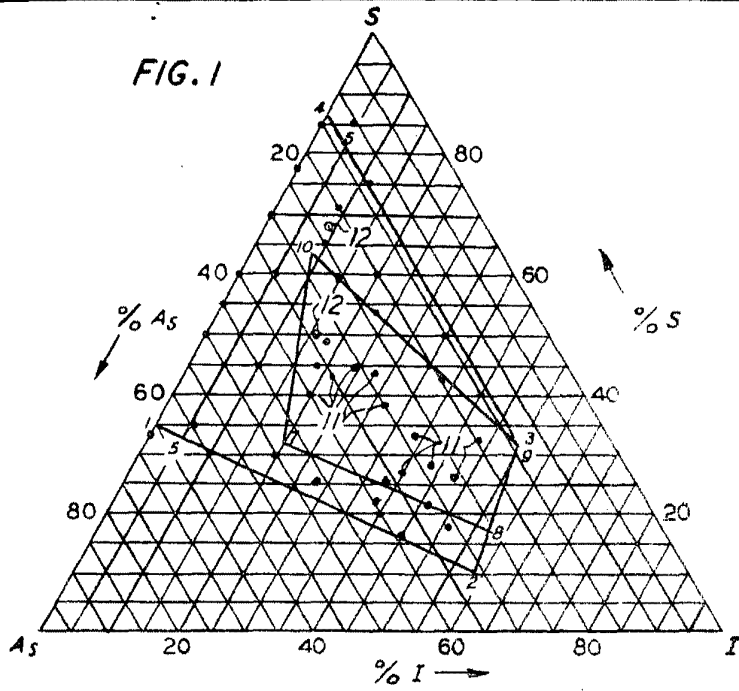
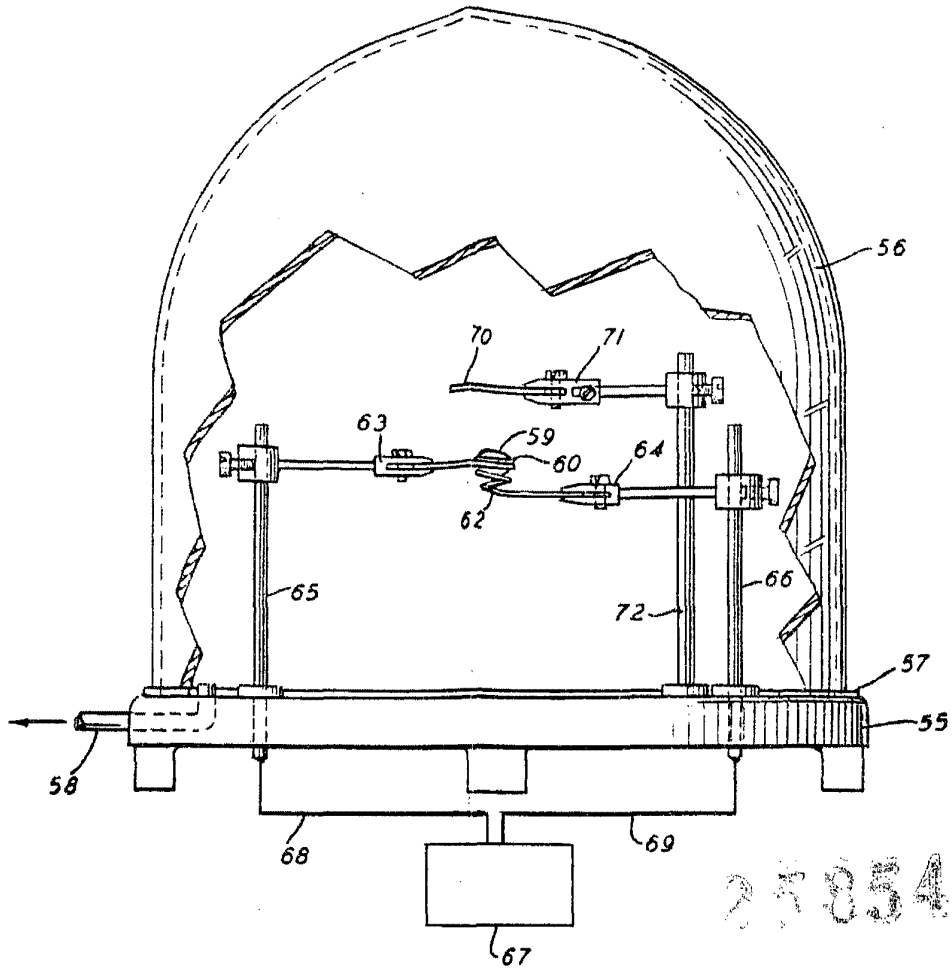




FIG. 6

Flascher-Pearson



258547

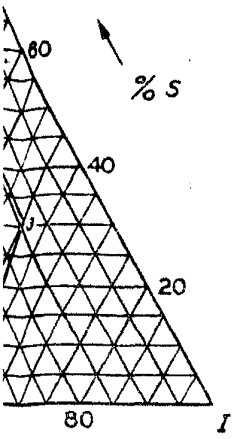


FIG. 7B

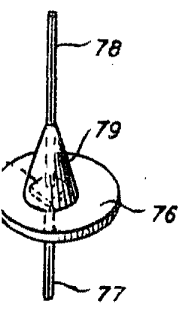


FIG. 8

