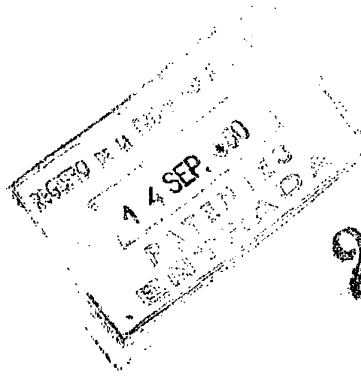


JE.



260988



260988

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, domiciliado en NEW YORK (E. U) - 195 Broadway,

por:

"Procedimiento para la fabricación de condensadores eléctricos".

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 perfeccionado para fabricar condensadores que utilizan un electrodo de metal peliculizable. En particular, la mejora obtenida por este procedimiento, se manifiesta por



un aumento en el tanto por ciento de condensadores que presentan corriente de dispersión convenientemente bajas.

Hay un grupo de metales, que comprende tantalio, aluminio, niobio, hafnio y circonio, denominados metales peliculizables, cuyos óxidos se conocen como excelentes materiales dieléctricos apropiados para uso en condensadores. Una ventaja propia del uso de cualquiera de estos óxidos como capa dieléctrica en un condensador es la facilidad con que se puede producir. De este modo es posible obtener una película muy adhesiva, impermeable y uniforme de óxido en la superficie de una masa de metal peliculizable, aplicando técnicas de anodización electrolítica usuales. El cuerpo metálico aislado se emplea luego como electrodo del condensador que haya de construirse.

Se emplean electrodos anodizados de un metal peliculizable en la fabricación de tres tipos generales de condensadores. El condensador electrolítico húmedo es el prototipo de este grupo, y consiste simplemente en un electrodo anodizado sumergido en un electrólito líquido adecuado. El recipiente que contiene el electrodo anodizado y el electrólito suele emplearse como segundo electrodo del condensador. Cuando el electrodo anodizado se hace de chapa, el contraelectrodo y el espaciador se arrollan con el anodo.

El segundo tipo de condensador, desarrollado después del electrolítico húmedo, es un condensador electrolítico sólido o seco. Con frecuencia adopta la forma de un cuerpo poroso anodizado, que se reviste sucesivamente de una capa de dióxido de manganeso y otra capa



de un metal electroconductor, que sirve de segundo electrodo. El dióxido de mangneso desempeña el papel del electrolito líquido en el condensador electrolítico húmedo, y facilita la corrección o reajuste de discontinuidades o irregularidades en la película dieléctrica de óxido.

El condensador más moderno, que designaremos aquí por condensador impreso, se construye depositando una capa de metal pelliculizable sobre un substrato, por ejemplo, mediante aspersión o evaporación en vacío anodizando esta capa para formar una película de óxido y depositando finalmente un contraelectrodo en contacto directo con la película anodizada.

La evolución del condensador impreso se hallaba íntimamente ligada a problemas que afectaban directamente a la capa dieléctrica de óxido. El condensador electrolítico húmedo tiene la ventaja de remediar cualesquiera imperfecciones en la película dieléctrica, tanto si se ha producido inicialmente como si sobreviene durante el funcionamiento del condensador. Sin embargo, este condensador adolece de muchos inconvenientes, debidos en general a que emplea un volumen relativamente grande de electrolito líquido. El condensador electrolítico seco, en el que se substituye el electrolito líquido por una capa delgada de óxido de manganeso, es superior en muchos aspectos al de tipo electrolítico húmedo.

El condensador impreso representa el objetivo final en el desarrollo de los condensadores que utilizan un electrodo de metal pelliculizable. El modo de produ-



5 cir este electrodo reduce aparentemente al mínimo los defectos o irregularidades en la película dieléctrica anodizada. Como en los otros dos tipos de condensadores se emplean electrolitos solo para atenuar los efectos
10 adversos causados por la película dieléctrica imperfecta, el dieléctrico de alta calidad del condensador impreso elude la necesidad de cualquier medio electrolítico. Por consiguiente, la sencillez y facilidad de fabricación de este tipo de condensador lo hace sumamente adecuado para uso en circuitos impresos.

15 El presente invento se propone un método para mejorar la calidad de la capa dieléctrica de óxido de los electrodos peliculizables empleados en la fabricación de condensadores. Se ha determinado que las irregularidades y defectos presentes en la película anodizada se eliminan en lo esencial por el tratamiento según el presente invento. El resultado neto del mismo es un descenso de nivel de la corriente de dispersión y un aumento consiguiente del rendimiento de condensadores ajustados a las normas fijadas sobre corrientes de dispersión.

20 De conformidad con el presente invento, se fabrica un condensador produciendo una capa de un metal peliculizable sobre un substrato, por condensación, para que sirva de primer electrodo, y anodizando el metal peliculizable a fin de formar una película dieléctrica de
25 óxido por encima del electrodo. Se dispone un segundo electrodo de manera que la película dieléctrica de óxido quede inserta entre ambos electrodos. El electrodo anodizado se sumerge en un electrolito no acuoso que con-
30 tenga iones de haluro y se polariza anódicamente para ha-



cer circular una corriente eléctrica entre el primer electrodo y el electrólito, y a continuación se reanodiza el primer electrodo.

5 Más concretamente, se pone el electrodo anodizado en contacto con un electrólito no acuoso que contiene, a concentración relativamente baja, uno o varios iones de haluro. Luego se orienta positivamente el electrodo por breve rato, durante el cual reaccionan halogeniones de carga negativa, atraídos hacia el ánodo, con
10 ciertas porciones del electrodo de metal peliculizable subyacente. Tales reacciones, que originan la disolución del metal reducible a película, se desarrollan solo en zonas imperfectas de la película anodizada. Si ésta fuera perfecta, es decir, si estuviera libre de
15 irregularidades y soluciones de continuidad, no circularía corriente apreciable, ni habría reacciones en la superficie del electrodo.

A continuación de este mordido, el electrodo peliculizable se anodiza de nuevo en uno de los electrolitos acuosos corrientes, a fin de oxidar las porciones
20 de la superficie del mismo que hayan estado expuestas a la corrosión.

La fase de corrosión del invento puede introducirse en el proceso de fabricación de condensadores electrolíticos húmedos, electrolíticos secos y de circuito impreso, y en todos los casos resulta de ello un descenso general de la corriente de dispersión de los condensadores así elaborados. El invento es particularmente valioso tratándose del condensador de circuito impreso, porque en éste no se disponen medios para corre-
30



gir defectos o discontinuidades posibles en la capa dieléctrica de óxido.

5 El invento se puede comprender mejor con referencia a la figura del plano adjunto, que representa esquemáticamente la operación de mordido de un electrodo de conformidad con el presente invento.

10 Con relación más especial al dibujo, se representa un electrodo anodizado, hecho de tantalio, por ejemplo, conectado al lado positivo del generador variable -2- de corriente continua. Completan el circuito eléctrico el interruptor -3-, el amperímetro -4-, el cátodo -5-, típicamente de platino, y el electrolito -6- dispuesto como indica la figura. El electrolito -6- es un líquido no acuoso, que contiene a escasa concentración uno o varios iones de haluro.

15 La corrosión conforme al invento se inicia cerrando el interruptor -3-, con lo que se polariza positivamente el electrodo -1-. Si la película dieléctrica de óxido que cubre el ánodo -1- fuera perfecta, no circularía corriente apreciable por el circuito; pero cualquier discontinuidad o defecto que presente la película dieléctrica sirve de vía de paso al flujo de corriente. En tales sitios, los halogeniones reaccionan con el metal peliculizable de que se compone el ánodo -1-. El resto de la película dieléctrica y del electrodo metálico subyacente no es afectado por este tratamiento. El ataque electrolítico prosigue durante un breve rato, y se interrumpe abriendo el interruptor -3-. El electrodo tratado se reanodiza luego en un electrolito corriente, a fin de oxidar las superficies expuestas del electrodo.

20

25

30



Es necesario un análisis detallado del efecto de la fase de corrosión del invento sobre el electrodo peliculizable para apreciar las diversas ramificaciones de este procedimiento. La exposición que sigue versa concretamente sobre los electrodos peliculizables utilizados en el condensador impreso; pero debe entenderse que los principios desarrollados son aplicables a todos los tipos de electrodos peliculizables, dondequiera que se empleen.

10 Al parecer, los diversos defectos o irregularidades que en la película dieléctrica se manifiestan como centros portadores de corriente en el curso de la fase de corrosión del invento, dependen de la tensión; es decir, tales defectos y regularidades no ocasionan ruptura y paso de corriente mientras que no se alcanza cierto potencial, de modo que un grupo de defectos puede ser causa de ruptura a tensiones relativamente bajas; un segundo grupo puede serlo a tensiones más altas, y un tercer grupo no dejará pasar corriente durante el mor-

15 dido hasta que se llegue al potencial a que previamente se anodizara el electrodo. Al sobrevenir una ruptura, se produce un efecto autocatalítico, pues el flujo mayor de corriente se traduce en un aumento correspondiente de la reacción de halogeniones con el metal del electrodo subyacente, con lo que se expone más superficie y se deja pasar más corriente. Por esta peculiaridad de la fase de corrosión, deben tomarse medidas eficaces para evitar una erosión excesiva cerca de las zonas de imperfección. Este problema es sumamente agudo cuando se trata

20 de los sitios imperfectos de ruptura a baja tensión, por-

25

30



260988

que éstos son los primeros en corroerse. Si se deja
continuar la erosión en ellos sin reprimirla, casi to-
do el flujo de corriente pasará por ahí, e imposibili-
tará cualquier tratamiento eficaz de los puntos de rup-
5 tura del electrodo a tensión más alta.

Dos métodos de ataque particulares se proponen
para aliviar los problemas relacionados con las mencio-
nadas diferencias de tensión de ruptura de los sitios
imperfectos. El primero de estos métodos tiene la ven-
10 taja de su sencillez, pues solo requiere una fase de
mordido; se desarrolla a tensión relativamente alta y
se basa en el empleo de un electrólito de baja conduc-
tividad. La tensión aplicada en este procedimiento de
corrosión es generalmente del orden de la tensión de
15 régimen o más alta, de modo que durante el mismo se co-
rroen grupos enteros de puntos imperfectos que tienen
tensiones de ruptura iguales o inferiores a la de ré-
gimen. El ataque excesivo de los puntos de ruptura a
baja tensión se reduce al mínimo empleando electrólitos
20 de escasa conductividad, que tienden a igualar la ac-
ción corrosiva, en virtud de su elevada resistencia eléc-
trica.

El procedimiento de corrosión consiste en su-
mergir un electrodo anodizado en un electrólito no acuo-
25 so que contiene halogeniones. El electrodo se polari-
za luego anódicamente a un potencial igual por lo menos
al de régimen del condensador, y con preferencia del ór-
den de dos veces la tensión de régimen. El mordido se
prolonga durante un lapso del orden de uno a cuatro mi-
30 nutos. El electrodo atacado se reanodiza luego en un

260988



electrólito corriente.

5 Es esencial mantener la densidad de la corriente de corrosión inferior a 10 miliamperios por centímetro cuadrado, y con preferencia entre 1 y 3 mA/cm². La densidad de corriente se mantendrá en lo posible dentro de los límites adecuados regulando la concentración de iones de haluro en el electrólito. Se ha comprobado que es posible obtener las densidades apropiadas de corriente empleando un electrólito con resistividad específica 10 de 1×10^2 a 1×10^4 ohm-centímetros. El tratamiento a densidades de corriente más altas que las señaladas tiende a producir un efecto adverso en la película dieléctrica de óxido, en gran parte a causa del excesivo calor engendrado en los puntos imperfectos.

15 La duración de la fase de ataque no es factor riguroso, y pueden rebasarse los límites precitados. Sin embargo, corrosiones más prolongadas tienden a aumentar la resistencia en serie efectiva, y a reducir la capacitancia, efectos ambos de la pérdida de material electro- 20 dico. Con lapsos de corrosión menores de un minuto se tiende a reducir al mínimo las ventajas logradas por el procedimiento de la invención.

El segundo de los dos procedimientos sugeridos comprende una sucesión de fases de ataque, a tensiones 25 ascendentes, cada una de ellas seguida de una anodización usual para rectificar porciones del electrodo expuestas en la fase de corrosión precedente. Este método conduce a los mismos resultados que el descrito antes, pero de distinto modo. Empleando una sucesión de mordidos, los sitios imperfectos se tratan por grupos, según 30



la tensión a que se perforan. Así, el primer ataque puede efectuarse a una tensión aproximada de 20% de la de régimen, durante un lapso del orden de uno a cuatro minutos. Este ataque produce erosión en los puntos de
5 tensión de ruptura igual o inferior a 20% de la de régimen. La anodización que sigue a esta fase forma una capa dieléctrica de óxido sobre las zonas mordidas del electrodo, que por eso no dejan pasar corriente en la sucesión de ataques ulteriores. Este proceso se repite
10 hasta alcanzar la tensión máxima que interese.

Como los puntos defectuosos de baja tensión no se exponen en este procedimiento a un potencial de ataque excesivamente alto, no es factor riguroso la conductividad del electrólito; pero en este caso sirven también los límites antes fijados respecto a la densidad
15 de corriente de corrosión. Por tanto, la densidad máxima de esta corriente viene a ser de 10 miliamperios por centímetro cuadrado, con preferencia entre 1 y 3 mA/cm². La densidad de corriente se regula bien en este
20 procedimiento calculando de modo adecuado los tiempos de corrosión y las tensiones.

Sea cual fuere la técnica particular empleada, durante la fase de corrosión debe alcanzarse una tensión de polarización igual por lo menos a la de régimen. De este
25 modo, es posible corregir puntos imperfectos que en otro caso se perforarían durante el funcionamiento y provocarían un aumento notable de corriente de dispersión. Se recomienda que la tensión de polarización sea aproximadamente dos veces la de régimen, para mayor seguridad.

30 El electrólito de corrosión apropiado para uso



en el presente invento puede componerse de cualquier disolvente no acuoso que contenga iones de haluro. Se requiere que el electrólito no sea acuoso por la necesidad de mantener la solución corrosiva exenta de cualesquiera iones que puedan convertirse para formar oxígeno en el ánodo. La presencia de este oxígeno produciría la película dieléctrica corriente de óxido, y estorbaría en consecuencia el ataque apetecido. Por ejemplo, pueden emplearse como disolventes alcohol metílico, alcohol etílico, acetona, nitrobenceno, fenol y anilina; y son fuentes adecuadas de iones de haluro sales como cloruro de aluminio, cloruro de litio, bromuro de amonio, fluoruro potásico, yoduro sódico y fluoruro sódico.

Las ventajas del presente invento se aprecian muy bien comparando condensadores fabricados con la fase de corrosión del invento y sin ella. Se produjeron seis condensadores por el siguiente procedimiento:

Una capa de tantalio de unos 5000 angstrom de espesor se depositó por volatilización (sputtering) sobre un substrato de vidrio en una configuración determinada. Luego se anodizó la película de tantalio a un potencial de 100 voltios, en un electrólito compuesto de 1 parte en peso de ácido oxálico, 2 partes de agua y 3 partes de etilenglicol. El electrólito se mantuvo a 105°C. Seguidamente se depositó un contra-electrodo de oro en contacto con la superficie anódica. Las corrientes de dispersión de estos condensadores, medidas a 75 voltios, se relacionan en la siguiente tabla I.



260988

TABLA I

Corriente de dispersión (amp.)

5

3.0×10^{-8}

2.2×10^{-8}

3.2×10^{-9}

escasa

9.8×10^{-9}

$>10^{-6}$

Se construyó una serie de cuatro condensadores, ejemplos 1º a 4º, del siguiente modo:

Durante la fase de anodización se siguió la técnica empleada para los condensadores cuyas características se exponen en la tabla I. En este punto del procedimiento, cada condensador, después de lavarlo y secarlo, se sumergió en una solución corrosiva compuesta de 0,01% en peso de cloruro de litio en alcohol metílico. Luego se polarizó el condensador anódicamente a un potencial de 90 voltios, que representa un 180% de la tensión de régimen de 50 voltios. La fase de corrosión se continuó durante unos dos a tres minutos, con una densidad de corriente de corrosión próxima a 1 mA por centímetro cuadrado.

A continuación del ataque, el condensador se lavó y secó, y luego se reanodizó a un potencial de 100 voltios, en las condiciones precitadas, durante unos tres minutos. En la tabla II se relacionan las corrientes de dispersión de condensadores así producidos, medidas a 75 voltios.



260988

TABLA II

Corriente de dispersión (amperios)

	Ejemplo 1º	2,3 x 10 ⁻⁹
	" 2º	2,4 x 10 ⁻⁹
5	" 3º	2,8 x 10 ⁻⁹
	" 4º	3,0 x 10 ⁻⁹

Se fabricaron dos series más, de cuatro condensadores cada una, ejemplos 5º a 8º y 9º a 12, respectivamente, de conformidad con el método antes descrito para los ejemplos 1º a 4º, excepto que en los ejemplos 5º a 8º se empleó para el ataque una solución al 0,05% en peso de bromuro de amonio en acetona, y en los ejemplos 9º a 12, un electrólito compuesto de 0,02% en peso de cloruro de aluminio en alcohol metílico. En la tabla III se indican las corrientes de dispersión de estos condensadores.

TABLA III

Corrientes de dispersión (amperios)

	Ejemplo 5º	2.8 x 10 ⁻⁹
20	Ejemplo 6º	2.8 x 10 ⁻⁹
	Ejemplo 7º	3.8 x 10 ⁻⁹
	Ejemplo 8º	2.3 x 10 ⁻⁹
	Ejemplo 9º	3.4 x 10 ⁻⁹
	Ejemplo 10	3.4 x 10 ⁻⁹
25	Ejemplo 11	2.8 x 10 ⁻⁹
	Ejemplo 12	3.4 x 10 ⁻⁹

Comparando las corrientes de dispersión expuestas en las tablas II y III con las de la tabla I, se aprecian claramente las ventajas derivadas del empleo de la técnica de corrosión conforme al invento.

260988



En la tabla IV que sigue se exponen datos ilustrativos de las ventajas del presente invento en el caso de condensadores electrolíticos húmedos y secos. Los segundos comprendían ánodos de niobio, y los primeros se hicieron con ánodos de aluminio poroso sinterizado. Según se indica, el empleo de un electrodo atacado hizo disminuir la corriente de dispersión en ambos tipos de condensadores.

TABLA IV

	<u>C. electrolítico seco</u>		<u>C. electrolítico húmedo</u>	
	<u>Usual</u>	<u>Atacado</u>	<u>Usual</u>	<u>Atacado</u>
Corriente de dispersión (microamperios)	40	10	20	5

Debe entenderse que los ejemplos aquí expuestos son simplemente ilustrativos de la práctica de este invento. El tratamiento reseñado puede aplicarse a electrodos compuestos de cualquiera de los metales peliculizables y a la producción de cualquier tipo de condensador. Además, los principios de la técnica de corrosión aquí descritos son válidos para cualquier dispositivo que utilice una película dieléctrica de óxido producida sobre un electrodo de metal peliculizable mediante técnicas de anodización. Los entendidos en la materia pueden introducir variaciones sin apartarse del espíritu y alcance de este invento.

N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente:

- 1) Procedimiento para la fabricación de condensadores eléctricos el cual comprende las fases de producir una capa de metal peliculizable sobre un substrato

260988



mediante condensación, para usarla como primer electrodo; anodizar el metal peliculizable para formar sobre el mismo una película dieléctrica de metal; y disponer un segundo electrodo de manera que la película dieléctrica de óxido quede inserta entre los dos electrodos; caracterizada porque el electrodo anodizado se sumerge en un electrolito no acuoso que comprende iones por lo menos de un halógeno; se polariza anódicamente el electrodo anodizado, para hacer circular una corriente entre el primer electrodo y el electrolito, y se reanodiza el primer electrodo.

2) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer electrodo comprende una capa de un metal peliculizable depositada sobre un substrato, y el segundo electrodo está en contacto con la citada película dieléctrica de óxido.

3) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer electrodo es de estructura porosa, y consiste esencialmente en metal peliculizable; y porque se interpone un electrolito sólido entre la película dieléctrica de óxido y el segundo electrodo.

4) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se inserta un electrolito líquido entre la película dieléctrica de óxido y el segundo electrodo.

5) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el flujo de corriente eléctrica oscila entre 1 y 10 miliamperios por centímetro cuadrado de superficie del primer electrodo.



260988

6) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el flujo de corriente eléctrica es del orden de 1 a 3 miliamperios por centímetro cuadrado de superficie del primer electrodo.

5 7) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resistividad específica del electrolito no acuoso es del orden de 1×10^2 a 1×10^4 ohm-centímetros.

10 8) Procedimiento para la fabricación de condensadores eléctricos.

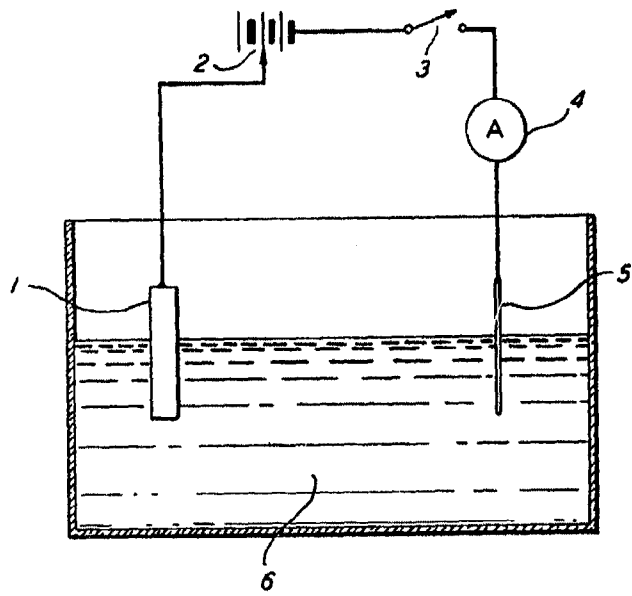
Esta memoria consta de diez y seis páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 30 ACO. 1960

P. A.



260988



M. Maclean