

17 ABR. 1963

287126

P. 24.427.-



PH. 17.693

Spain
vDo/MD

287126

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

e n

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS 'GLOELAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmaingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

"METODO PARA PROVEER CONTACTOS SOBRE CUERPOS CERAMICOS SEMICONDUCTORES"

La invención se refiere a la provisión de contactos sobre cuerpos cerámicos semiconductores que consisten de material oxidico de tipo n. Como es sabido, tales materiales son obtenibles por reducción parcial de los compuestos estequiométricos, por ejemplo, dióxido de titanio, asumiendo parte de los iones metálicos de los compuestos una valencia inferior. Como es conocido también, este cambio de valencia no solamente puede ser producido por reducción, sino también por la incorporación de iones de valencia diferente. Este es el caso, por ejemplo con productos sinterizados de óxido férrico (Fe_2O_3)



que contienen aproximadamente 1% de dióxido de titanio.

5 Los mencionados materiales semiconductores generalmente tienen un coeficiente de temperatura negativo de la resistencia. En algunos casos, sin embargo, el coeficiente de temperatura asume un valor positivo. Como es sabido, este es el caso con composiciones que consisten principalmente de titanatos alcalino-térreos, por ejemplo titanato de bario que contiene pequeñas adiciones de óxidos de metales raros, antimonio, tungsteno o lo similar.

10 Todos los materiales conductores de tipo n correspondientes son susceptibles a la oxidación, que puede ocurrir durante la provisión de los contactos si ésta incluye un tratamiento térmico en aire. Como resultado, se produce una capa de barrera entre el material semiconductor y el contacto, de modo que la resistencia de contacto se vuelve dependiente de la dirección del flujo de corriente y de la magnitud de la tensión. En un cuerpo de resistencia provisto con dos de tales contactos, la resistencia puede asumir un valor muy elevado.

20 Es sabido que en resistores que consisten de un material de resistencia sinterizado oxidable, que es conductor debido a la presencia de un exceso de cationes, dichas dificultades pueden ser obviadas uniendo el material de resistencia y el contacto de suministro de corriente con la ayuda de un material metálico sinterizado o fundido que contiene no solamente el metal, un exceso del cual está presente en el material de resistencia en la forma de cationes, sino también el metal del cual consiste el miembro de contacto.

25 Este método para proveer contactos tiene una limitación en el hecho que, con una composición determinada del cuerpo semiconductor y del miembro de contacto, la conexión a veces

287126



debe ser hecha con la ayuda de aleaciones que tienen un punto de fusión elevado y/o humedecen poco el cuerpo semiconductor, de modo que no siempre es obtainible un contacto con una adherencia satisfactoria.

5. Un método frecuentemente usado para proveer contactos que se adhieren firmemente sobre materiales cerámicos consiste en que es producido un recubrimiento calcinado plata para los materiales cerámicos, con el uso de una suspensión que contiene plata y/o un compuesto de plata. Esta manera de establecer los contactos, que es realizada con calentamiento de aire, es simple y también presenta la ventaja que pueden asegurarse miembros de contacto de una variedad de formas y composiciones a la capa de plata, mediante soldadura.

10 Para la provisión de contactos sobre cuerpos cerámicos de tipo n, sin embargo, este método no puede ser usado debido a que se forman capas de barrera de oxidación entre los cuerpos y las capas de plata producidas por calcinación.

15 La presente invención se basa en el reconocimiento que esta oxidación que ocurre durante la provisión de las capas de plata, puede ser contrarrestada por la presencia de un metal altamente reductor en la capa de juntura de modo que es efectivamente evitada la ocurrencia de capas de barrera.

20 Si se trata de obtener este resultado aplicando un metal reductor el área de contacto antes que sea producida la capa de plata por calcinación, se obtiene un contacto que es insatisfactorio desde el punto de vista mecánico y/o eléctrico.

25 Sin embargo, se ha encontrado que, si se usa zinc y/o estaño para el fin precedentemente mencionado como metal o metales reductores, el tratamiento con tal metal o metales

287126



puede ser llevado a la práctica después de la provisión de la capa de plata, debido a que aún a una temperatura comparativamente baja, estos metales se difunden a través de la capa de plata a una velocidad que es suficiente en la práctica, para contrarrestar la oxidación.

De acuerdo con la invención, es provisto un contacto sobre un cuerpo cerámico semiconductor que consiste de un material oxidico de tipo n recubriendo el cuerpo mediante calcinación de plata sobre el mismo desde una suspensión de plata y/o compuesto de plata, después de lo cual a una temperatura que excede de 150°C, es o son difundidos zinc y/o estaño a través de la capa de plata hacia la capa superficial del cuerpo semiconductor. Las temperaturas usadas en este proceso preferentemente son mantenidas debajo de 400°C debido a que de otro modo puede tener lugar una oxidación excesiva del metal reductor.

El metal reductor puede ser provisto sobre la capa de plata electrolíticamente, por pulverización, por deposición desde la fase de vapor o con la ayuda de una suspensión, después de lo cual es realizado el tratamiento térmico precedentemente mencionado. Luego pueden ser provistos mediante la soldadura miembros de suministro de corriente.

Se ha encontrado que la provisión y difusión del zinc y/o estaño y la soldadura puede ser realizada en una etapa única usando soldadura que contiene estos metales. Dado que la difusión del estaño a través de la capa de plata se realiza a una velocidad mucho menor que la difusión del zinc, en esta realización de la invención, la capa debe ser calentada posteriormente, durante un período de tiempo comparativamente largo si se usa una soldadura que contiene estaño pe-

287126



ro contiene poco o no contiene zinc.

Preferiblemente se usa una soldadura con un punto de fusión que no excede de aproximadamente 350°C.

5 Como es sabido, en la etapa de soldadura, a fin de evitar daños a las capas de plata producidas por calcinación, resulta ventajoso usar una soldadura que contiene plata.

10 Se ha encontrado que soldaduras que contienen plomo generalmente proporcionan resultados que son apreciablemente inferiores a aquellos obtenidos con aleaciones a base de cadmio y/o estaño.

15 Los contactos de acuerdo con la invención son muy satisfactorios desde el punto de vista mecánico y completamente libres de fenómenos de capa de barrera. Ellos mostraron también permanecer completamente estables aún después de carga prolongada en aire. Esto puede deberse a la presencia de un exceso de zinc y/o estaño en la capa de juntura que evita la ocurrencia de oxidación y por lo tanto la formación de capas de barrera.

20 A título de ejemplo, una placa de titanato de bario sinterizado que contiene 0,3% de óxido de antimonio con un diámetro de 8 mm y un grosor de 2 mm es provista sobre ambos lados con capas de contacto producidas calcinando plata de una manera conocida. La resistencia medida entre los contactos excedía de 10^5 Ohms. Las capas de plata son luego recubiertas con zinc por pulverización. Después de un tratamiento térmico a 300°C durante 10 minutos, se encontró que
25 la resistencia se había reducido a 10 Ohms. Ahora pueden soldarse alambres de suministro de corriente a los contactos resultantes, por ejemplo, con una soldadura de plomo-estaño
30 normal.

287126



Resultados similares fueron logrados proveyendo contactos sobre cuerpos de resistencia que consisten, por ejemplo, de óxido férrico sinterizado (Fe_2O_3) que contienen 1% de dióxido de titanio, ferrito de cobalto sinterizado y materiales de resistencia de tipo n similares.

Quando se usa una soldadura que consiste de una aleación de, por ejemplo, 81,5% de cadmio y 18,5% de zinc, la aplicación de zinc a la capa de plata, la difusión del zinc a través de esta capa, y si fuera requerido, la soldadura de alambres de suministro de corriente a los contactos resultantes, puede ser realizada en una etapa única a una temperatura de soldadura de 300°C. En este caso, se produce suficiente difusión de zinc a través de la capa de plata de modo que no es necesario otro calentamiento.

Quando se usa una soldadura con un contenido bajo de zinc o una soldadura que contiene solamente estaño para contrarrestar la oxidación producida por el proceso de plateado, el tratamiento térmico debe ser prolongado para lograr el resultado deseado.

Si por ejemplo, se usa una soldadura que consiste de una aleación eutéctica de estaño y cadmio (67% Sn, 33% Cd) con una adición de 2% de zinc, se requiere un calentamiento a 200°C durante media hora. Después de la soldadura con una soldadura que consiste, por ejemplo, de una aleación que contiene 92% de estaño y 8% de zinc a la que se agrega 5% de plata, a una temperatura de 250°C, o de una aleación que contiene 80% de estaño y 20% de plata a 300°C, el calentamiento debe ser continuado a 220°C durante media hora.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 19 de Abril de 1962, bajo el número 277.479, se acco-

287126



ge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

5

10

15

20

25

30

Los puntos de invención propia y nueva que se presenten para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Método para proveer contactos sobre cuerpos cerámicos semiconductores de material oxídico de tipo n recubriéndolos con capas de plata producidas calcinando plata desde una suspensión de plata y/o un compuesto de plata, caracterizado porque a una temperatura que excede de 150°C son difundidos zinc y/o estaño a través de la capa de plata hacia la capa superficial de los cuerpos semiconductores.

2º.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la soldadura a la capa de plata es realizada con una soldadura que contiene zinc que consiste principalmente de estaño y/o cadmio siendo difundido zinc a través de la capa de plata.

3º.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la soldadura es realizada con una soldadura que contiene poco zinc o no contiene zinc, efectuándose la difusión de zinc y/o estaño a través de la capa de plata mediante un calentamiento continuado.

4º.- Método para proveer contactos sobre cuerpos cerámicos semiconductores.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede

287126



y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 ABR. 1968

P.A.

Alberto de Cárdenas
de Sain

287126

AYS/1