

P-26.826

PH. 18.475

Rehecha I

16 SEP. 1964



300891

300891

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

ESPAÑA

por VEINTE años

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

"METODO DE FORMACION DE UN ELECTRODO DE TANTALIO Y/O NIOBIO PARA UN CAPACITOR ELECTROLITICO"

5 La invención se refiere a un método de formación de un electrodo de tantalio y/o niobio para un capacitor electrolítico. Estos electrodos de tantalio y/o niobio, que consisten de una lámina de este metal o de un cuerpo en que sobre un núcleo, que preferentemente - consiste del mismo metal, es sinterizado el metal en - polvo, son formados para obtener una capa de óxido die-



léctrico sobre la superficie, por oxidación anódica en un electrolito que, como regla, es diferente de aquel con el que el capacitor terminado es provisto para el uso normal.

Este electrolito para el uso normal puede ser un líquido o una solución electrolítica en pasta, o un compuesto semiconductor sólido, por ejemplo dióxido de manganeso, que es provisto sobre la capa de óxido dieléctrico por pirólisis de una sal correspondiente de un ácido volátil que contiene oxígeno con el que es impregnado el cuerpo anódico formado, por medio de una solución acuosa.

Como electrolitos formadores ya son conocidos por ejemplo, el ácido nítrico, el ácido sulfúrico, el ácido cítrico y el ácido fosfórico.

Quando una capa de óxido dieléctrico es provista sobre un cuerpo anódico mediante formación, la caída de tensión sobre esta capa aumenta de acuerdo con la manera en que es formada la capa de óxido. La formación puede ser continuada hasta que es alcanzada la tensión de ruptura de la capa de óxido. Esta tensión de ruptura consecuentemente, es la tensión más alta hasta la cual puede ser continuada la formación. Para la tensión operativa se elige un valor que es como máximo aproximadamente 70% de la tensión de formación, dado que este caso la corriente de fuga está comprendida dentro del límite permisible para usos prácticos.

La invención provee un método de formación de electrodos de tantalio y/o niobio de acuerdo con el cual es alcanzada una tensión de ruptura considerablemente -



más alta que lo que era el caso hasta ahora. Así esto significa que se ha vuelto posible fabricar capacitores con una tensión de trabajo considerablemente más elevada que lo que era posible hasta ahora.

5

El método de acuerdo con la invención se caracteriza porque la formación es realizada en un electrolito que consiste de una solución acuosa de ácido ortofosfórico en una concentración comprendida entre 0,03 y 0,3% en peso de una solución acuosa de ácido fosforoso en una concentración comprendida entre 0,002 y 0,5% en peso.

10

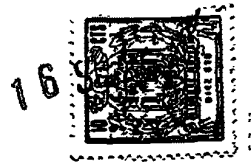
15

Se ha encontrado que también una solución de ácido cítrico en una concentración de aproximadamente 1% en peso como electrolito de formación producía una tensión de ruptura elevada. Sin embargo, varias desventajas se asocian al mismo, como resultado de lo cual es menos atractivo en la práctica. Cuando el electrolito se pone en contacto con el metal, se ha encontrado que como resultado de la contaminación gradual del electrolito con iones metálicos, la tensión de ruptura se vuelve considerablemente menor después de un corto período de uso del electrolito. Este excluye, por ejemplo, el uso de recipientes de formación de acero o cátodos de formación de acero inoxidable. Además se ha encontrado de la fabricación de capacitores secos de tantalio o niobio con dióxido de manganeso sólido como compuesto semiconductor, que una solución de ácido cítrico como electrolito de post-formación era inútil, dado que el dióxido de manganeso era atacado por el mismo. La solicitante abandona por esta razón la reivindicación de derechos exclusivos sobre -

20

25

30



la formación con una solución de ácido cítrico como electrolito.

5 Cuando se fabrica el miembro anódico se usa como material de partida una lámina o polvo de tantalio o niobio de la pureza más elevada posible. En los experimentos que condujeron a la invención se encontró que la tensión de ruptura de la capa de óxido cuando se elige un electrolito formador particular, como tal, es siempre mayor cuanto más elevada es la pureza del material anódico. La ventaja mayor de la invención se obtiene consecuentemente cuando se usa como material de partida material anódico de la pureza más elevada posible.

10 De acuerdo con otra realización del método de acuerdo con la invención, la formación se realiza a una temperatura comprendida entre aproximadamente 30 y 60°C.

15 A fin de que la invención pueda ser fácilmente llevada a la práctica, la misma será descrita a continuación, más detalladamente, con referencia a unos pocos ejemplos.

20 EJEMPLO I.

Anodos, que consistían de polvo de tantalio sintetizado alrededor de un alambre de tantalio sobre un largo de 4,37 mm y con un diámetro de 2,9 mm. fueron formados en una de las siguientes soluciones acuosas de ácido fosfórico, a temperatura ambiente con una malla de acero inoxidable como electrodo. La corriente era mantenida a un valor constante de 10 mA y de 2 mA, respectivamente, por ánodo, por medio de un estabilizador de corriente. La tensión sobre el ánodo fué medida a través de un potencióme-



tro por medio de un medidor registrador de milivolt.

En la Tabla siguiente, se establece la tensión de ruptura (V_D) para un número de concentraciones de las soluciones de ácido fosfórico y las resistividades asociadas a las mismas, en que es corregida la caída de tensión sobre el electrolito. La velocidad de formación variaba entre aproximadamente 3,1 y 3,4 volts. por minuto para una corriente de formación (i) de 10 mA y entre 0,60 y 0,63 volt por minuto para una corriente de formación (i) de 2 mA.

TABLA I

Concentración de solución de H_3O_4 (% en peso)	Resistividad (20°C) (Chm.cm.)	V_D (volt) $i = 10 \text{ mA}$	V_D (volt) $i = 2 \text{ mA}$
35		150	
15		200	
20	1	100	305
	0,37	200	335
	0,15	400	353
	0,1	482	336
	0,08	600	338
25	0,055	800	356
	0,04	1.000	346
	0,025	1.500	300
	0,01		270

30



II.- Anodos de tantalio de las mismas dimensiones que en el Ejemplo precedente, fueron formados con una corriente de formación constante de 10 mA por ánodo, en soluciones acuosas de ácido fosforoso (H_3PO_3) de varias concentraciones. De la misma manera que en el Ejemplo - precedente se midió la tensión de ruptura. Los resultados se muestran en la Tabla III La velocidad de formación era 4,0 - 4,2 volts por minuto.

TABLA III

Concentración (% en peso)	resistividad a 20°C (Chm.cm)	V_D (volt)
0,5	100	337
0,14	250	359
0,10	280	361
0,065	500	355
0,035	750	365
0,015	1.000	351
0,0035	1.500	340
0,02	2.000	348
0,001	2.500	288

Se probaron soluciones acuosas de ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$) también de concentraciones diferentes. Con ellas se alcanzaron solamente tensiones de ruptura de 250 a 270 volts.

III.- Anodos de tantalio de las mismas dimensiones que

30089A



5 ' en el Ejemplo I fueron forzados a diferentes temperaturas del electrolito de formación que consistía de soluciones acuosas de ácido ortofosfórico de aproximadamente 0,1% en peso, es decir, que la concentración fué elegida de manera tal que a la temperatura de formación en consideración la resistividad de las mismas era exactamente 500 Chm. cm. La Temperatura del electrolito fué mantenida constante a $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$. En la Tabla siguiente se muestran los resultados:

10 TABLA IV

Temperatura °C	F _D (volts)
5	319
20	347
40	372
60	363
80	331

25 IV.- Se comprimió polvo de tantalio alrededor de un alambre de tantalio sobre un largo de 6,2 mm y hasta un diámetro de 2.9 mm. Un número de cuerpos anódicos así obtenidos fueron luego sinterizados en vacío a una temperatura de 1900°C durante 30 minutos.

30 Los miembros anódicos fueron formados en una solución de aproximadamente 0,1% en peso de ácido fosfó-

30089A



rico con una resistividad de 430 Ohm.cm a una temperatura de 28°C y con una corriente de formación de 3 mA por ánodo, hasta que se alcanzó una tensión de 300 volts sobre el ánodo.

5 La capacidad y el factor de pérdida ($\tan \delta$)
4 fueron medidos en H_3PO_4 al 10% y la corriente de fuga a
200 volts en 0,1% en peso de H_3PO_4 con un cátodo de platino. Ellos fueron 3,4 μF . 1,8% y 2,00 μA respectivamente. Después de formación durante dos horas a 300 volts.
10 también en 0,1% de H_3PO_4 , estos valores, medidos todos ellos en 10% de H_3PO_4 fueron 3,5 μF . 1,9% y 0,33 μA respectivamente.

15 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda con fecha 13 de junio de 1.963 bajo el nº 294.042 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20 N O T A

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

30 1.- Método de formación de un electrodo de tantalio y/o niobio para un capacitor electrolítico en un electrolito de formación que consiste de una solución acuosa de un ácido que contiene fósforo, caracterizado porque la formación se realiza en un electrolito que con



siste de una solución acuosa de ácido ortofosfórico con una concentración comprendida entre 0,03 y 0,5% en peso de una solución acuosa de ácido fosfórico con una concentración comprendida entre 0,002 y 0,5% en peso.

6

2.- Método de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque la temperatura del electrolito de formación es ajustada a un valor comprendido entre 30 y 60°C.

3.- Método de formación de un electrodo de tantalio y/o niobio para un capacitor electrolítico.

10

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

15

Madrid,

16 SEP. 1964

P.A.

Alberto de El...

300891