

334466



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"DISPOSITIVO DE CIRCUITO ELECTRICO"

La invención se refiere a un elemento de circuito eléctrico que tiene un cuerpo cerámico oxidico semiconductor de tipo n provisto con al menos un electrodo de contacto óhmico.

5

Elementos de circuito eléctrico similares que tienen electrodos de contacto óhmico ya son conocidos. Como materiales para estos electrodos se han usado varios metales o aleaciones: por ejemplo amalgama de indio o titanio recubierta con una capa de plata.

10

La solicitante ha encontrado que la resistencia



eléctrica de dichos elementos de circuito conocidos no permanece constante cuando ellos son expuestos durante un periodo de tiempo prolongado al aire húmedo a temperaturas elevadas y bajo tensiones variables prolongadas. Esto se debe probablemente a la ocurrencia de resistencias de contacto en la superficie del semiconductor y el electrodo; el carácter óhmico del electrodo de contacto se pierde total o parcialmente.

5

La solicitante ha encontrado un método de fabricación de un elemento de circuito eléctrico que tiene un cuerpo cerámico oxidico semiconductor de tipo \bar{n} provisto con al menos un electrodo de contacto óhmico, cuya resistencia eléctrica en las condiciones descritas sustancialmente no varía y en que consecuentemente se mantiene el carácter óhmico del electrodo de contacto; también la resistencia eléctrica tiene una gran estabilidad en estas condiciones.

10

15

Otras ventajas de un electrodo de contacto provisto de acuerdo con la invención, son entre otras: una adhesión muy buena sobre el cuerpo semiconductor; el metal del electrodo provisto directamente sobre el cuerpo cerámico sustancialmente no se disuelve en la soldadura comunmente usada.

20

La invención se refiere a un elemento de circuito eléctrico que tiene un cuerpo cerámico oxidico semiconductor de tipo \bar{n} provisto con al menos un electrodo de contacto óhmico, caracterizado porque el electrodo óhmico es formado de una capa metálica que contiene cromo provista sobre el cuerpo cerámico por deposición desde vapor en vacío, consistiendo dicha capa al menos en 50% en peso de cromo y el resto sustancialmente níquel o cobalto

25

30



o ambos metales, y de una capa que consiste de un metal soldable provista sobre dicha capa por deposición desde vapor en vacío.

5 El cuerpo semiconductor puede ser, por ejemplo, un dióxido de titanio semiconductor o un titanato de metal alcalino térreo, por ejemplo, vuelto semiconductor usando el principio de valencia controlada, por ejemplo en que se incorpora en el mismo una pequeña cantidad de un óxido de un metal térreo raro. Es adecuada, por ejemplo el dióxido de titanio que contiene un óxido de tungsteno o nio-
10 bio, y particularmente el titanato de bario que contiene un óxido de lantano o antimonio y en particular el titanato de bario estroncio que contiene uno o más de estos óxidos.

15 El cuerpo cerámico semiconductor puede ser obtenido de manera conocida mediante conformación, por ejemplo por compresión y sinterización.

El electrodo de contacto óhmico es provisto en dos capas. La capa directamente provista sobre el cuerpo cerámico, capa que consiste de metal que consiste en al
20 menos 50% en peso de cromo y el resto sustancialmente níquel o cobalto o ambos metales, es provista por deposición desde vapor en vacío. Esta deposición desde vapor puede efectuarse de manera conocida y realizarse, por ejemplo,
25 como en la deposición desde vapor de capas de resistencia de níquel-cromo.

El metal que contiene cromo, que para ese fin es calentado a una temperatura preferiblemente superior al punto de fusión, a la que tiene lugar una evaporación
30 razonablemente rápida, puede tener diferentes composiciones. Son adecuadas por ejemplo, composiciones comerciales tales como Nichroom (80% de Ni. 20% Cr) Chromel (90% Ni.



10% Cr) e Inconel (76% Ni. 15% Cr. 9% Fe). Preferiblemente se usa una aleación binaria de cromo y níquel y particularmente que consiste en 80% de Ni y 20% de Cr. Como una aleación de cromo-cobalto adecuada puede mencionarse la que consiste de 80% de Co y 20% de Cr.

5

También pueden usarse otras aleaciones de níquel-cromo, por ejemplo, que consisten de 60% en peso de níquel y 40% en peso de cromo, o aleaciones que consisten principalmente de níquel y cromo que contienen también otros constituyentes de aleación en pequeñas cantidades (no más de 10% en peso) y, por ejemplo, de una aleación de la siguiente composición:

10

72% en peso de Ni
20% en peso de Cr
5% en peso de Fe
1% en peso de Si
1% en peso de Mn
0,5% en peso de Ti, y
0,5% en peso de Cu

15

20

Es conocido el hecho que, durante la evaporación de una aleación de níquel y cromo, la velocidad de evaporación del cromo es considerablemente mayor que la del níquel como resultado de la considerable diferencia en presión de vapor de los dos metales a temperatura elevada. Este fenómeno implica que en la capa depositada desde vapor el contenido de cromo es considerablemente mayor que en la aleación de la que se parte. En la práctica, cuando se usa dicha aleación de níquel-cromo con 20% en peso de cromo, pueden depositarse capas metálicas que contienen al menos 70% en peso de cromo.

25

30



5 Notablemente se ha encontrado que el otro metal de aleación de la aleación de cromo que está principalmente presente en la aleación de partida, tiene una influencia considerable sobre la estabilidad de los electrodos de contacto cuando ellos son sometidos durante un periodo de tiempo prolongado a una atmósfera húmeda a temperatura elevada. La estabilidad más alta se logró usando aleaciones de níquel-cromo o de cobalto-cromo como material de partida. Por lo tanto estas aleaciones deben ser preferidas. Aleaciones similares que contienen pequeñas cantidades, menos que aproximadamente 10% en peso de otros metales, dieron buenos resultados en esta relación. Se obtuvieron resultados menos favorables con aleaciones que consistían en hierro y cromo.

15 Para volver soldable a los electrodos de contacto de acuerdo con la invención una segunda capa de un metal soldable debe ser provista sobre la capa que contiene cromo depositada desde vapor. Para esta segunda capa debe preferirse plata; el níquel también es adecuado.

20 La deposición desde vapor de dicha segunda capa debe efectuarse antes que el cuerpo con la capa que contiene cromo depositada desde vapor, sea expuesto a una atmósfera oxidante. En la práctica la deposición desde vapor de las dos capas se realizará una después de otra en el mismo espacio evacuado.

25 A fin de que la invención pueda ser fácilmente llevada a la práctica la misma será descrita a continuación más detalladamente, a título de ejemplo, con referencia a los siguientes ejemplos específicos.

30 En estos ejemplos, la deposición desde vapor



de las capas metálicas se realiza a una presión de aproximadamente 10^{-5} mm de mercurio en una campana de vacío. Esta campana de vacío contenía además de los cuerpos cerámicos semiconductores (oblas circulares de 7,5 mm. de diámetro y un grosor de 1,85 mm) sobre los cuales debían ser depositadas las capas metálicas, un crisol de tungsteno que contenía el metal que contiene cromo, por ejemplo trozos de un alambre de níquel-cromo que consiste en 80% en peso de Ni y 20% en peso de Cr, y un crisol de tantalio que contenía plata.

Primero se calentó (eléctricamente) el crisol de tungsteno a una temperatura superior al punto de fusión de la aleación que contiene cromo, hasta que se proveyó una capa que contiene cromo de suficiente espesor (0,25-1 micrón). La duración de la deposición desde vapor fué de aproximadamente 15 segundos. Luego se interrumpió el calentamiento de este crisol y se calentó el crisol de tantalio para depositar desde vapor una segunda capa metálica que consiste en plata hasta un espesor de aproximadamente 0,5-4 micrones. De esta manera se proveyeron las capas metálicas deseadas sobre las dos superficies de esta oblea. Los cuerpos resultantes fueron provistos con alambres de suministro soldando dichos alambres sobre las capas de plata con una soldadura normal que consiste en 57% en peso de Sn 36% en peso de Pb y 7% en peso de Ag.

Los elementos de circuito resultantes (resistores eléctricos cerámicos) fueron sometidos a varias pruebas de vida útil. Un número de los mismos fueron alternadamente expuestos a una tensión continua de 30 volts a 25°C. cada vez durante cuatro minutos, durante periodos intermedios de cuatro minutos la tensión fué desconectada. Después



de un gran número de estos ciclos se midió la resistencia eléctrica de los elementos.

5 Estas pruebas fueron realizadas con elementos de circuito que tienen cuerpos cerámicos semiconductores de varias composiciones entre otras las siguientes:
Serie A. $Ba_{1,0}Ti_{1,0175}O_3 + 0,15 \text{ mol } \% Sb_2O_3$ (Tablas I y II)
Serie B: $Ba_{0,70}Sr_{0,30}Ti_{1,0175}O_3 + 0,15 \text{ mol } \% de Sb_2O_3$ (Tabla III)

10 Los resultados de las pruebas se muestran en las Tablas I y II para la serie A y en la Tabla III para la serie B. Se probaron seis muestras de cada composición. En las tablas se establecen las resistencias eléctricas en ohm antes de la prueba de vida útil y después que las muestras han sido sometidas a la prueba de vida útil tal como la descrita durante 168, 336, 500 y 1000 horas,
15 respectivamente. También se establece el número de ciclos.

Para las muestras cuyos resultados se muestran en la Tabla I, se usó una aleación que consistía en 80% en peso de níquel y 20% en peso de cromo para proveer la capa que contiene cromo; para las de la Tabla II se usó
20 para ese fin una aleación que consistía en 80% en peso de cobalto y 20% en peso de cromo.

En las Tablas se establece también el cambio relativo de la resistencia eléctrica. Este está expresado en porcentos del valor original y se indica en la
25 tabla como "diferencia".

La Tabla III muestra de la misma manera los resultados con muestras de la serie B. Para proveer la capa que contiene cromo se usó una aleación de 80% en peso de níquel y 20% en peso de cromo.

30 En todos los casos se proveyó una capa de plata sobre la capa que contiene cromo mediante deposición



desde vapor en vacío como se ha descrito precedentemente.

Dos series de muestras fabricadas de la manera antes descrita fueron sometidas también a otras pruebas de vida útil.

5 En estas pruebas de vida útil (series C y D) las mismas fueron sometidas a aire húmedo (humedad relativa 100%) a 40°C. Para la serie C (tablas IV y V) los cuerpos cerámicos de las muestras tenían la misma composición que los de la serie A, para la serie D (Tabla VI) la misma que los de la serie B.

10 Los resultados están indicados en las tablas de la misma manera antes descrita. Las tablas IV y V se refieren a pruebas de la serie C. En las muestras mostradas en la tabla IV se usó una aleación que consistía en 15 80% en peso de níquel y 20% en peso de cromo para proveer la capa que contiene cromo; en las muestras mostradas en la tabla V se usó una aleación que consistía en 80% en peso de cobalto y 20% en peso de cromo. Los resultados de la serie D están registrados en la tabla VI. Para 20 proveer la capa que contiene cromo se usó una aleación que consistía en 80% en peso de níquel y 20% en peso de cromo.

25 De los resultados mostrados en la tabla puede verse que particularmente los elementos de circuito en que para proveer la capa que contiene cromo de los electrodos de contacto, se usó una aleación que consiste en 80% en peso de níquel y 20% en peso de cromo, se obtuvieron resultados particularmente buenos en las pruebas de vida útil descritas. Se ha encontrado que la estabilidad y la naturaleza óhmica de estos electrodos es parti- 30



cularmente buena. Se encontró lo mismo para muestras en que para proveer la capa que contiene cromo sobre el cuerpo cerámico semiconductor, se usó una aleación níquel-cromo de una composición diferente que contenía 10% en peso de cromo o más.

5

Además, puede verse de las tablas III y IV que particularmente en semiconductores cuyo cuerpo cerámico consiste de titanato de bario estroncio semiconductor, se obtienen electrodos de contacto muy estables de naturaleza óhmica de acuerdo con la invención.

10

Los elementos de circuito de acuerdo con la invención pueden ser resistores cerámicos eléctricos que tienen un coeficiente de temperatura positivo (resistores PTC) cuyo cuerpo cerámico consiste, por ejemplo de titanato de bario o de bario estroncio semiconductor.

15

Como alternativa, los elementos de circuito de acuerdo con la invención pueden ser resistores cerámicos eléctricos que tienen un coeficiente de temperatura negativo (resistores NTC) cuyo cuerpo cerámico consiste, por ejemplo, de óxido de hierro semiconductor de contiene dióxido de titanio de la fórmula $(\text{Fe}_{1-\alpha}\text{Ti}_\alpha)_2\text{O}_3$, fórmula en que $\alpha = 0,1 - 0,3$.

20

Los elementos de circuito de acuerdo con la invención pueden ser, además, resistores cerámicos eléctricos dependientes de la tensión, en que uno de los electrodos es provisto usando el método de acuerdo con la invención, mientras que el otro electrodo es un electrodo de capa de barrera que puede ser provisto de manera conocida. El cuerpo cerámico en tales elementos puede ser por ejemplo un titanato de bario o de bario estroncio semiconductor.

30

TABLA I



MUESTRA Nº	DURACION EN HORAS: 0 NUMERO DE CICLOS: 0	168 DIFEREN CIA en % 1260	336 DIFEREN CIA en % 2520	500 DIFEREN CIA en% 3750	1000 DIFEREN CIA en% 7500
1	68,06	68,49+0,63	68,41+0,51	69,07+1,48	69,26+1,76
2	73,45	73,58+0,17	73,46+0,01	74,34+1,21	74,62+1,59
3	66,60	67,23+0,94	67,01+0,61	67,79+1,78	68,03+2,14
4	66,31	66,73+0,63	66,33+0,33	67,29+1,47	67,48+1,76
5	66,70	68,13+2,14	67,24+1,85	88,66+2,93	68,39+3,28
6	69,65	69,34+0,27	69,63+0,02	70,22+0,81	70,51-1,28

TABLA II

MUESTRA Nº	DURACION EN HORAS: 0 NUMERO DE CICLOS: 0	168 DIFEREN CIA en % 1260	336 DIFEREN CIA en% 2520	500 DIFEREN CIA en% 3750	1000 DIFEREN CIA en% 7500
1	63,88	65,15+1,98	64,99+1,73	85,69+2,83	66,16+3,56
2	78,32	79,84+1,94	79,63+1,67	80,41+2,66	81,02+3,44
3	82,74	33,37+0,76	83,16+0,50	83,90+1,47	84,71+2,38
4	57,43	58,09+1,14	58,09+1,14	58,53+1,91	58,94+2,62
5	68,40	70,03+2,38	69,88+2,16	70,44+2,98	70,97+3,75
6	32,78	85,36+3,17	35,20+2,98	86,02+3,97	86,02+4,70



TABLA III

MUESTRA Nº	DURACION EN HORAS: 0	168 DIFEREN CIA en % 1260	336 DIFEREN CIA en % 2520	500 DIFEREN CIA en % 3750	1000 DIFEREN CIA en % 7500
1	45,5	45,3-0,43	45,1-1,09	45,2-0,65	45,5-0,21
2	57,4	46,8-0,96	56,6-1,68	46,6-1,68	37,5-10,21
3	45,6	45,4-0,43	45,6 0,0	45 -1,31	45,4-0,43
4	48,7	48,9+0,41	49,9+2,46	49,1+0,82	49 +0,61
5	49,9	50,3+0,80	50,5+1,20	50,3+0,60	50,4+1,00
6	53,9	54 + 0,18	53,6-0,55	53,4+0,92	54,1+0,37

TABLA IV

MUESTRA Nº	DURACION EN HORAS: 0	168 DIFEREN CIA en %	336 DIFEREN CIA en %	500 DIFEREN CIA en %	1000 DIFEREN CIA en %
1	68,16	68,97+1,18	69,03+1,27	89,27+1,62	69,56+2,05
2	72,83	73,60+1,05	73,65+1,12	78,91+1,48	74,21+1,89
3	64,92	65,92+1,54	65,62+1,07	65,77+1,30	66,66+1,75
4	56,08	58,65+1,03	58,73+1,17	58,97+1,58	59,24+2,94
5	74,62	75,41+1,05	75,53+1,21	75,77+1,54	76,12+2,01
6	70,10	70,83+1,11	70,92+1,16	71,04+1,34	71,41+1,86



TABLA V

MUESTRA Nº	DURACION EN HORAS: 0	168 DIFEREN CIA en%	336 DIFEREN CIA en%	500 DIFEREN CIA en%	1000 DIFEREN CIA en%
1	73,78	74,79±1,33	74,81±1,30	74,96±1,59	75,32±2,08
2	63,98	64,75±1,20	64,77±1,23	64,97±1,54	65,27±2,01
3	62,84	63,47±1,16	63,75±1,44	63,89±1,67	64,25±2,24
4	68,96	69,84±1,27	69,94±1,42	70,12±1,68	70,42±2,11
5	37,44	88,59±1,31	88,06±1,39	80,06±1,85	89,41±2,25
6	66,85	67,61±1,13	67,74±1,33	67,89±1,55	68,24±2,07

TABLA VI

MUESTRA Nº	DURACION EN HORAS: 0	168 DIFEREN CIA en%	335 DIFEREN CIA en%	500 DIFEREN CIA en%	1000 DI FERENCIA en %
1	73,45	73,58±0,17	73,46±0,01	74,34±1,21	74,62±1,59
2	66,31	66,73±0,63	66,53±9,33	67,29±1,47	67,48±1,76
3	69,65	69,84±0,27	69,23±0,02	70,22±0,81	70,51±1,23
4	64,92	65,92±1,54	65,62±1,07	65,77±1,30	66,06±1,75
5	70,10	70,88±1,11	70,92±1,16	71,04±1,34	71,41±1,86
6	87,44	88,59±1,31	88,66±1,39	89,06±1,85	89,06±1,85



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 15 de Diciembre de 1.965, bajo el Nº 65-16296 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

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

1. - Dispositivo de circuito eléctrico que tiene un cuerpo cerámico oxídico semiconductor de tipo n provisto con al menos un electrodo de contacto óhmico, caracterizado porque el electrodo óhmico está formado por una capa metálica que contiene cromo depositada desde vapor en vacío sobre el cuerpo cerámico y que consiste al menos en 50% de cromo y el resto principalmente en níquel o cobalto o en ambos metales, y de una capa que consiste de un metal soldable que es depositado desde vapor en vacío sobre dicha capa.

2. - Dispositivo de circuito eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un cuerpo cerámico semiconductor que consiste en titanato de bario o titanato de bario estroncio semiconductor de tipo n.

3. - Dispositivo de circuito eléctrico de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, cuya capa de metal soldable consiste en plata.

4. - Dispositivo de circuito eléctrico que tiene

2 NOV 1967

un cuerpo cerámico oxidico semiconductor de tipo n provisto con al menos un electrodo de contacto óhmico, caracterizado porque el electrodo óhmico contiene una capa metálica que contiene cromo sobre una superficie del cuerpo cerámico, metal que consiste al menos en 50% en peso de cromo y sobre la misma una capa que consiste de un metal soldable.

5

5.- Dispositivo de circuito eléctrico.

10

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

2 NOV 1967
Madrid,

[Handwritten signature]