

34091976



CERTIFICADO DE ADICIÓN
=====

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED - de nacionalidad norteamericana - con domicilio en 195 Broadway, NEW YORK (EE.UU.),

por :

Mejoras introducidas en el objeto de la patente nº 319.852, expedida el 3 marzo 1966 por "Procedimiento para la fabricación de condensadores de película delgada sólida".

-----:oOo:-----

Memoria descriptiva.

El presente certificado de adición se refiere a una técnica para la fabricación de condensadores de película, y más concretamente, a una técnica para depositar capas semiconductoras de óxido de manga-



neso sobre condensadores de película, que constituye unas mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 319.852.

Para su exposición, el invento se describe en términos de condensadores de película delgada. Sin embargo, ha de entenderse que la técnica se puede aplicar a la fabricación de condensadores electrolí-
5 ticos sólidos que utilizan ánodos de metal que forman película.

En la patente principal se describe una técnica para mejorar las características de los condensadores de película delgada. Dicha técnica consiste en modificar el procedimiento clásico de fabricación
10 de condensadores impresos, mediante el empleo de una capa semiconductiva de óxido de manganeso entre el electrodo anodizado y el contraelectrodo, con lo que se obtiene un dispositivo con una capacidad del orden de un microfaradio y más, y que conserva características aceptables de ruptura.

Aunque los dispositivos descritos en dicha patente principal
15 han resultado satisfactorios para la mayoría de sus fines, los estudios efectuados han revelado que presentan limitaciones en cuanto al factor de disipación. Se ha comprobado, en efecto, que con parámetros óptimos de elaboración, el factor de disipación mínimo posible antes logrado se
20 aproxima a 0,04; y tales valores son inadecuados en ciertas aplicaciones del dispositivo.

De conformidad con el presente certificado de adición, el procedimiento antes seguido para depositar la capa de óxido de manganeso sobre un dieléctrico anodizado se modifica pirolizando una solución de
25 nitrato manganoso que contiene peróxido de hidrógeno, con lo cual mejora el factor de disipación del dispositivo resultante.

El invento se comprenderá mejor por la siguiente descripción detallada, con referencia al dibujo adjunto, en el cual indican :

La figura 1, una planta de un substrato con un metal en forma
30 de película depositado sobre el mismo;



La figura 2, una planta del cuerpo de la figura 1 despues de anodizarlo;

La figura 3, una planta del cuerpo de la figura 2 despues de depositar sobre él una capa de óxido de manganeso;

5 La figura 4, una planta del cuerpo de la figura 3 despues de depositar sobre él un contraelectrodo; y

La figura 5, una sección transversal del cuerpo de la figura 4.

En la figura 1 se expone un substrato -11-, sobre el cual ha de producirse un diseño metálico de acuerdo con el presente invento.

10 El material del substrato empleado puede ser basto y de contornos muy variables, ó bien cualquiera de los materiales corrientes de superficie lisa comúnmente empleados para fabricar condensadores. Los preferidos son vidrio, cerámica, etc.

La primera fase de fabricación de un condensador conforme al
15 invento consiste en limpiar el substrato -11- por técnicas usuales bien conocidas entre los entendidos en la materia. Despues de esta limpieza sobre el substrato -11- se deposita un metal que forma película -12- por procedimientos corrientes, por ejemplo, sublimación catódica, evaporación en vacío, etc., según describe L. Holland en "Vacuum Deposition of Thin Films", John Wiley & Sons, 1956. Los metales formadores
20 de película que interesan son aquellos cuyos óxidos son conocidos como excelentes dieléctricos, por ejemplo, tantalio, aluminio, niobio, titanio y circonio.

Para los fines del presente invento, el espesor mínimo de la
25 capa depositada sobre el substrato depende de dos factores. El primero es el espesor del metal que se convierte en óxido durante la fase de anodización siguiente; el segundo es el espesor mínimo de metal no oxidado remanente despues de anodizar, en proporción a la resistencia máxima tolerable en el electrodo formador de película. Se ha determi-
30 nado que el espesor mínimo preferido del electrodo de metal es de unos

F 6 MAYO '9



340919

1000 Å.

La siguiente fase en la fabricación de un condensador conforme al invento consiste en depositar una capa de óxido de manganeso -14- sobre la capa anódica de óxido -13- representada en la figura 3. Esto se efectúa revistiendo el cuerpo con una solución de 0,1-50 % en peso de nitrato manganoso que contiene 0,1-10 % en peso de peróxido de hidrógeno (referido al peso total de la solución), después de haber calentado el cuerpo a una temperatura suficiente para descomponer el nitrato manganoso y obtener óxido de manganeso. Los disolventes adecuados con este objeto son agua y metanol.

Los estudios efectuados han revelado que la temperatura particular empleada durante la pirólisis no es rigurosa; sin embargo, los resultados son satisfactorios entre 500° y 140 °C y menos, correspondiendo los resultados óptimos al margen comprendido entre 170° y 210 °C. Se ha comprobado que con temperaturas bastante más bajas que el límite inferior no se logra una descomposición suficiente del nitrato manganoso, y que las temperaturas superiores a 500° producen una evaporación excesiva del disolvente.

El revestimiento es eficaz rociando con un aerógrafo, frotando el cuerpo con una muñequilla de algodón que contenga la solución de nitrato manganoso, ó sumergiendo y pirolizando de acuerdo con técnicas usuales. Sin embargo, la pirólisis aspersional es muy ventajosa, por su rapidez y precisión, y porque proporciona un revestimiento bien definido.

Después de la pirólisis, el cuerpo revestido se puede anodizar de nuevo como antes. La pirólisis y la reanodización se pueden repetir tantas veces como convenga.

Después de obtener una capa -14- de óxido de manganeso del espesor requerido, se deposita un contraelectrodo metálico -15- (figura 4) sobre la capa de óxido de manganeso, en íntimo contacto con ella. La figura 5 muestra una sección transversal del conjunto resultante.



Debe entenderse que el procedimiento antes descrito tiene carácter meramente ilustrativo, sin propósito de limitación. Se conciben diversas variaciones, por ejemplo, el electrólito empleado para anodizar y reanodizar puede ser cualquiera de los conocidos, etc., sin apartarse del espíritu y alcance del invento. A continuación se exponen con detalle varios ejemplos.

EJEMPLO 1

=====

Se limpió un substrato de vidrio de 2,5 x 7,6 cm. por lavado
10 detergente ultrasónico y peróxido de hidrógeno hirviente, de acuerdo con técnicas usuales. Luego se colocó el substrato en un aparato de sublimación catódica, y se depositó una capa de tantalio de 4500 Å de espesor. Después se grabó un diseño de quince condensadores en la película depositada, utilizando técnicas corrientes de fotograbado. Se
15 seguidamente se anodizó el diseño de tantalio en una solución de ácido cítrico a 0,01 %, empleando una corriente constante de 1 mA/cm², hasta alcanzar una tensión de 130 voltios. Entonces, se anodizó el conjunto durante treinta minutos a tensión constante.

Después de anodizar, el conjunto se volvió a atacar durante
20 cinco segundos a 90 voltios en una solución de cloruro de aluminio a 0,01 % en metanol. Luego, el conjunto se reanodizó treinta minutos a la tensión primitiva. A continuación se aplicó una capa de óxido de manganeso, introduciendo el cuerpo en un portasustrato, calentando a 200 °C, y rociándolo con una solución acuosa de nitrato manganoso a
25 2 % en peso con peróxido de hidrógeno a 3 % en peso. Después se reanodizó el cuerpo así tratado en una solución de ácido acético a 0,03 % en peso, a 90 voltios, durante treinta minutos. Por último, se evaporó a través de una plantilla un contraelectrodo de oro sobre el conjunto resultante. Los condensadores terminados tenían un factor medio de
30 disipación de 0,018.

340919

6 MAYO



Con fines de comparación, el procedimiento descrito se repitió a diversas temperaturas, empleando agua y metanol como disolventes, y los resultados se resumen en la Tabla 1.

5

T A B L A 1
=====

Disolvente	Pirólisis Temp. °C.	Suplemento	Factor medio de disipación.
H ₂ O	210	-	0.04
10 H ₂ O	170 - 210	H ₂ O ₂	0.016 - 0.020
H ₂ O	175	-	0.04
H ₂ O	140 - 160	H ₂ O ₂	0.02
CH ₃ OH	160	-	0.05
CH ₃ OH	160	H ₂ O ₂	0.03

15

Con referencia a la Tabla 1, debe advertirse que procediendo de acuerdo con el presente invento se consigue un factor de disipación más ventajoso que con la técnica anterior.

20

EJEMPLO 2
=====

25

30

Un substrato de vidrio de 2,5 x 7,6 cm. se limpió por lavado detergente ultrasónico y peróxido de hidrógeno hirviente, conforme a técnicas usuales. Luego, el substrato se colocó en un aparato de evaporación en vacío, y se depositó sobre el mismo una capa de aluminio de 5000 Å de espesor. A continuación, se grabó en la película de aluminio un diseño de quince condensadores, utilizando técnicas corrientes de fotograbado. Se anodizó la capa de aluminio en una solución de penta-borato de amonio y etilenglicol, a 130 voltios, durante treinta minutos. Seguidamente se aplicó una capa de óxido de manganeso, introduciendo el cuerpo en un portasustrato, calentando a 180 °C y rociándolo

340919



con una solución acuosa de nitrato manganoso a 2 % que contenía 3 % en peso de peróxido de hidrógeno. Después, el cuerpo así rociado se reanodizó en una solución de pentaborato de amonio y etilenglicol a 30 % en peso, a 90 voltios, durante treinta minutos. Finalmente, se evaporó un contraelectrodo de oro a través de una plantilla hasta rebasar el conjunto resultante. Los condensadores terminados mostraron una tensión media de ruptura de 110 voltios, y una corriente media de fuga de 5×10^{-9} amperios a 75 voltios.

Para fines de comparación, se repitió este procedimiento a diversas temperaturas, con agua y metanol, como disolventes; y los resultados se resumen en la Tabla 2.

T A B L A 2
=====

Disolvente	Temp. °C	Suplemento	Factor medio de disipación.
H ₂ O	180	-	0.04
H ₂ O	180	H ₂ O ₂	0.0165
CH ₃ OH	160	-	0.04
CH ₃ OH	160	H ₂ O ₂	0.03

Debe advertirse una vez más, que, siguiendo la técnica del invento, mejora notablemente el factor de disipación.

Aunque el invento se ha descrito con detalle en la anterior exposición, y se representa asimismo en el dibujo, esto tiene un carácter simplemente ilustrativo, sin idea ninguna de restricción. Los entendidos en la materia comprenderán fácilmente que, aún cuando se habla en la descripción de películas delgadas, la técnica reseñada se puede aplicar muy bien a la fabricación de los citados condensadores electrolíticos utilizando ánodos de metal formadores de película.

3409 19



N O T A
=====

Se reivindica como objeto de este certificado de adición :

1. - Mejoras introducidas en el objeto de la patente núm.

5 319.852, expedida el 3 marzo 1966 por "Procedimiento para la fabricación
de condensadores de película delgada sólida", el cual comprende las fa-
ses de depositar una capa de óxido de manganeso sobre una capa anodiza-
da por descomposición térmica de una solución de nitrato manganoso, y
depositar una capa de material electroconductor sobre el óxido de man-
ganeso, caracterizadas porque la citada solución de nitrato manganoso
10 contiene peróxido de hidrógeno.

2. - Mejoras en el objeto de la patente principal según la rei-
vindicación 1, caracterizadas porque el H_2O_2 está presente en una propor-
ción comprendida entre 0,1 a 10 % en peso, referida al peso de la solución.

15 3. - Mejoras en el objeto de la patente principal según la rei-
vindicación 2, caracterizadas porque el citado metal formador de pelícu-
la es tantalio.

4. - Mejoras en el objeto de la patente principal según la rei-
vindicación 2, caracterizadas porque dicho metal formador de película es
aluminio.

20 5. - Mejoras introducidas en el objeto de la patente número
319.852, expedida el 3 marzo 1966 por "Procedimiento para la fabricación
de condensadores de película delgada sólida".

Esta memoria consta de ocho páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA,

16 MAR 1967

P. A.



340919

6 MAYO



FIG. 1

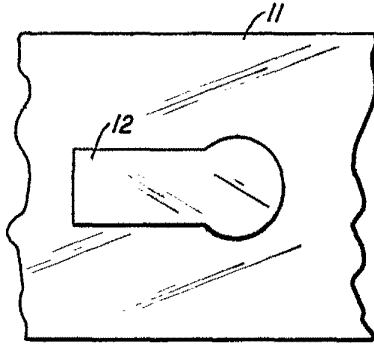


FIG. 2

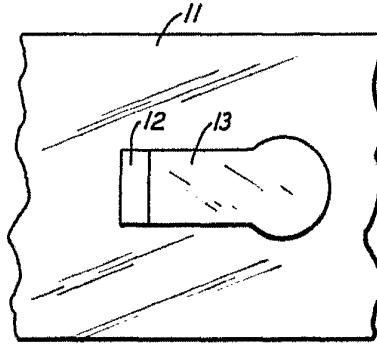


FIG. 3

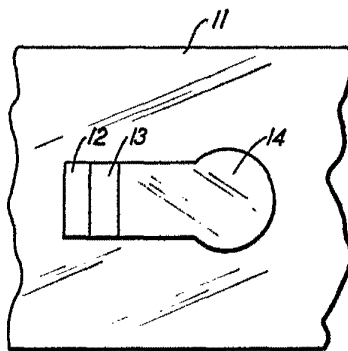


FIG. 4

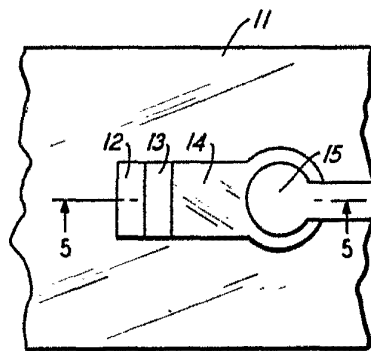
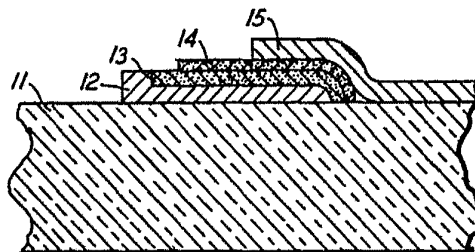


FIG. 5



R.A.A.