

374548

W. Mosebach - C.P. Piper 5-2



SECRETARIA DE ECONOMIA Y FINANZAS
DIRECCION I.P.C.
H-01
SUBCLASE G

MEMORIA DESCRIPTIVA PARA SOLICITAR PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA
POR: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CONDENSADORES ELECTRO-
LITICOS SOLIDOS MEJORADOS", A NOMBRE DE STANDARD ELECTRICA, S.A.,
CON DOMICILIO EN MADRID, CALLE DE RAMIREZ DE PRADO Nº 5.

Resumen de la descripción.- Para mejorar el voltaje de ruptura y la corriente residual de los condensadores electrolíticos sólidos, la capa de dieléctrico se refuerza con una capa adicional de nitruro de silicona, dióxido de silicón o aumentando el espesor de la capa dieléctrica original.

Antecedentes del invento.- El invento se refiere a condensadores electrolíticos sólidos. En los condensadores electrolíticos sólidos un ánodo de metal poroso se anodiza para recubrir todas las superficies de un metal válvula, tanto en el exterior del ánodo como dentro de los poros, con una capa dieléctrica, fina de óxido del metal. Las superficies anodizadas se recubren entonces con una capa de óxido semiconductor y luego las superficies exteriores del cuerpo del ánodo se recubren con un material conductor poniendo al mismo tiempo el cátodo del condensador electrolítico. Un condensador electrolítico sólido puede representarse como en la fig. 1. La flecha indica las partes del

5

10

15



374548

2.

condensador a una distancia mayor de la superficie exterior del ánodo poroso. El fallo eventual de estos condensadores en circuitos en los que puede haber voltajes transitorios puede ocurrir normalmente a causa de la perforación de la capa del dieléctrico cerca de la superficie del ánodo poroso. La constante de tiempo de esos elementos del condensador en la superficie exterior del ánodo es menor que la de los elementos próximos al control, por lo tanto la resistencia del dieléctrico durante los voltajes transitorios será mayor en la superficie exterior del ánodo.

Resumen del invento.- Uno de los objetos de este invento consiste en proporcionar un condensador electrolítico sólido mejorado que tenga un dieléctrico con características eléctricas emejoradas. De acuerdo con un aspecto amplio de este invento, la rigidez dieléctrica de las superficies porosas exteriores de un cuerpo anódico en los condensadores electrolíticos sólidos, se aumenta con una capa adicional de dieléctrico en las superficies exteriores del cuerpo inmediatas a la parte superior de la capa de dieléctrico de óxido del metal válvula. En una clase de realización del presente invento, la capa adicional de dieléctrico se consigue con un recubrimiento fino de un material de rigidez dieléctrica muy elevada, como el nitruro de silicón, el nitruro de boro o el dióxido de silicón, depositado preferentemente por medios de una reacción de plasma en gas. En otra clase de realización se hace un ensanchamiento de la capa dieléctrica de óxido del metal de forma que el espesor de la capa de óxido es mayor en la parte exterior del ánodo que dentro de los poros.

Breve descripción de los dibujos.- La figura 1 es una representación del circuito de un condensador electrolítico sólido;

La figura 2 es una vista en elevación de un condensador electrolítico sólido de tántalo precipitado; y



374548

3.

45 la figura 3 es una representación diagramática de una vista muy aumentada de una sección a través de una parte de la superficie exterior de un ánodo de acuerdo con los inventos anteriores a la impregnación con óxido semiconductor.

Descripción de las realizaciones preferidas

50 El condensador de la figura 2 tiene una porción del cuerpo 1 formada inicialmente por tántalo depositado y un conductor de ánodo de hilo de tántalo 2 embebido en o soldado al cuerpo. La clavija de tántalo depositado se anodiza para formar una capa de dieléctrico de pentóxido de tántalo en las superficies de los granos de tántalo tanto en el exterior del cuerpo del ánodo como dentro de sus poros. 55 Estas superficies de dieléctrico se recubren entonces con una capa de óxido semiconductor de dióxido de manganeso y luego se aplica una capa de grafito. En la práctica del grafito no se extiende apreciablemente por los poros del cuerpo producido el dióxido de manganeso el efecto de una superficie catódica dentro del cuerpo. El cuerpo se 60 recubre finalmente con plata y se encapsula, por ejemplo recubriéndolo con resina epoxy.

El condensador de tántalo se toma normalmente como ejemplo típico de condensadores electrolíticos sólidos, pero también pueden 65 utilizarse otros metales, principalmente el niobio, que forma capas de óxido conductor direccionalmente de gran rigidez dieléctrica. Aunque se han propuesto otros óxidos semiconductores de tiempo en tiempo, principalmente el óxido de plomo, en la práctica es universal el empleo de dióxido de manganeso. La finalidad del dióxido de manganeso es rellenar los pequeños huecos de la capa de dieléctrico 70 del metal válvula por la ruptura del dieléctrico. Al mismo tiempo, como se ha indicado antes, el dióxido de manganeso del interior de



374548

4.

los poros del ánodo actúa como un cátodo para el condensador. El contacto del electrodo catódico se hace por medio de un recubrimiento de grafito en el exterior del ánodo y un recubrimiento de plata. Los autores han encontrado que el comportamiento del condensador se mejora considerablemente depositando una capa de nitruro de silicio y otro dieléctrico de gran rigidez inmediatamente en la capa de dieléctrico de pentóxido de tántalo en el exterior del cuerpo anódico o, alternativamente, aumentando el espesor del recubrimiento exterior de pentóxido de tántalo.

Los métodos para aplicar recubrimientos dieléctricos adecuados se describen en la patente inglesa n.º. 1.104.935 con el empleo de una descarga de plasma con radio-frecuencia en una atmósfera que contenga mezclas gaseosas de los materiales que tienen que depositarse.

Para depositar, por ejemplo, una capa de nitruro de silicio en el exterior del cuerpo del ánodo de acuerdo con el presente invento, después de formarlo, el ánodo se seca cuidadosamente de forma que todo el electrolito se quite y el ánodo se introduce entonces en un vehículo de descarga de baja presión en las proximidades de una descarga de radio-frecuencia, siendo la radio-frecuencia del orden de 1 MHz y la atmósfera de silano y amonio. La temperatura del ánodo se mantiene alrededor de 300°C y se deposita una película fina de nitruro de silicio.

En la figura 3 se han representado los granos esféricos 3 de tántalo precipitado recubiertos con una capa de dieléctrico 4 de pentóxido de tántalo tanto en la superficie exterior del ánodo como en el interior de los poros 5. En las superficies exteriores se forma un depósito sólido 6 de nitruro de silicio. El depósito del plasma en las superficies interiores de un ánodo poroso se evita por el efecto



374548

5.

de apantallamiento eléctrico del ánodo metálico que actúa como una
jaula de Faraday en el campo de la radiofrecuencia. La penetración
del condensado gaseoso en el ánodo por difusión se restringe puesto
que el camino libre medio de las moléculas gaseosas es mayor que el
105 diámetro medio de los poros. Así, los granos exteriores se recubren
con nitruro de silicio cuyo espesor disminuye hacia los poros. Se
han obtenido resultados satisfactorios sometiendo los ánodos del
condensador a una descarga a niveles bajos de potencia de RF, co-
rrientes de no más de 10 amperios para periodos de más de 1 hora pa-
110 ra periodos menores, potencias mayores. Se ha visto que en lo que se
refiere al factor de disipación y de corriente residual del conden-
sador completo, se obtuvieron los mejores resultados con tiempos de
deposición cortos, de alrededor de 15 minutos con corrientes en la
bobina de radio frecuencia de 15 a 20 amperios. En ambos casos la
115 presión dentro de los recipientes de descarga se mantuvo a 0,35 torr
con una velocidad de circulación de gas de 12 ml/minuto. La velocidad
de deposición en un sustrato sólido era del orden de 0,4 micras/ho-
ra. En la aplicación al presente invento el espesor máximo de las
capas fue de alrededor de 0,6 micras. La relación de gas utilizado
120 fué de aproximadamente 3 volúmenes de amonía por un volumen de silano.

Después de sacarlo del recipiente de la descarga se volvieron
a formar los ánodos recubiertos de nitruro de silicio y luego se im-
pregnaron con dióxido de manganeso y se recubrieron con grafito y
con plata en la forma normal.

125 El cambio de capacidad producido por la adición de nitruro
de silicio es muy pequeño-inferior al 1%. Las corrientes continuas
residuales al voltaje de trabajo del condensador eran menores que pa-
ra condensadores no tratados.



374548

6.

130 Como una alternativa a la provisión de una capa adicional 6
(figura 3) de nitruro de silicio, la capa adicional 6 puede ser de
pentóxido de tántalo que se deposita electrolíticamente. Para redu-
cir la capa adicional 6 a la superficie del ánodo, se utiliza un elec-
trolito diferente que tiene una movilidad iónica inferior al normal.
Se han utilizado dos electrolíticos adecuados en los experimentos,
135 una mezcla 50-50 de glucol-etileno y agua con adición del 0,005% en
volumen de ácido fosfórico o una mezcla de 70% de ácido acético gla-
cial y 30% de agua. El electrolito utilizado para la anodización pri-
maria para producir el recubrimiento de dieléctrico 4 fue, en cada
caso, una mezcla de agua y 0,02% de ácido fosfórico. El voltaje apli-
140 cado durante la deposición electrolítica de la otra capa de pentóxi-
do de tántalo se elevó al 50% por encima de los voltajes previos de
formación a corriente constante.

A continuación se da un ejemplo del uso de la técnica ante-
rior:

145 Se prepararon ánodos de tántalo presando cuerpos de 2,0
gramos de polvo de tántalo, precipitándolos en vacío y formando elec-
trolíticamente una capa de pentóxido de tántalo en 0,02% de ácido
fosfórico a un voltaje de 240 voltios. Algunos de estos ánodos se
utilizaron subsecuentemente para deposición de Si_3N_4 por el método
150 descrito previamente hasta un espesor de 0,6 micras. En otro experi-
mento se formó electrolíticamente un ánodo de 3,6 gramos a 70 voltios
y subsecuentemente se depositó el Ta_2O_5 adicional formándolo en una
mezcla de 50/50 de glycol y agua mas 0,005% de PO_4H_3 a 200 voltios
durante 30 minutos. Estos ánodos se procesaron subsecuentemente para
155 obtener condensadores de tántalo seco según técnicas conocidas. Los
resultados fueron los siguientes:

374548

7.



<u>Proceso</u>	<u>Capacidad en μF a 120 Hz.</u>	<u>Factor de Potencia % a 120 Hz.</u>	<u>Corriente residual</u>	
			<u>en μA a 50 V.</u>	<u>a 35 V.</u>
Si3Na4 adicional	21,9	0,9	0,10	-
Control	22,0	2,0	0,17	-

160

Ta2O5 adicional	53,0	1,7	-	1,0
Control	53,0	1,7	-	1,9

Este invento corresponde a una solicitud de patente formulada en Inglaterra el 13 de Diciembre de 1.968 señalada con el número 59.340/68 y se acoge, por lo tanto, a los beneficios que otorgan los convenios internacionales vigentes.

165

----- NOTA -----

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta patente de veinte años son los siguientes:

170

1.- Procedimiento para la fabricación de condensadores electro-líticos sólidos mejorados utilizando un ánodo poroso de metal de válvula depositado y una capa de dieléctrico de un óxido de dicho metal que está formado en una superficie y dentro de los poros de dicho ánodo en el que las mejoras comprenden:

175

una capa adicional de dieléctrico formada en la parte superior de dicha capa de óxido.

2.- Un procedimiento como el del punto 1 en el que dicha capa adicional de dieléctrico es una capa de nitruro de silicio.

180

3.- Un procedimiento como el del punto 1 en el que dicha capa adicional de dieléctrico es otra capa de óxido de dicho metal, sien-do la disposición tal que el espesor de dicho óxido en dicho ánodo es mayor en la parte exterior de dicho ánodo que dentro de los poros.

4.- Un procedimiento como el de los puntos anteriores en el que un ánodo de metal de válvula precipitado se anodiza electrolíticamen-



185 te, y el electrolito se quita de los poros de dicho ánodo, comprendiendo las mejoras introducidas:

la formación de una capa de aislante en las superficies exteriores anodizadas de dicho ánodo; y

5 la formación, de nuevo, del ánodo recubierto.

190 5.- Un procedimiento como el del punto 4 en el que dicho ánodo es de tántalo precipitado y dicha capa de aislante es nitruro de silicio depositado de un plasma gaseoso, teniendo dicha capa un espesor máximo de 2 μ .

195 6.- Un procedimiento como el del punto 4 en el que dicho ánodo es de tántalo.

7.- Un procedimiento como el del punto 4 en el que dicho metal está anodizado utilizando un electrolito formado esencialmente por una solución acuosa que contenga el 0,02% de ácido fosfórico.

200 8.- Un procedimiento como el del punto 4 en el que dicha capa depositada está formada suspendiendo dicho ánodo en un electrolito consistente en etilenoglycol y agua en proporciones volumétricas iguales junto con 0,005% en volumen de ácido fosfórico, y pasando a través de él una corriente de anodización.

201 9.- Un procedimiento como el del punto 4 en el que dicha capa depositada se forma suspendiendo dicho ánodo en un electrolito consistente en una 70% de ácido acético gracial en un 30% de agua, y pasando a través de una corriente de anodización.

205 10.- Un procedimiento para la fabricación de condensadores electrolíticos sólidos mejorados.

Tal y como se describe en la memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y a los fines especificados.



374548

9.

Esta memoria consta de nueve hojas escritas por una sola

210

cara.

Madrid,

14 ENE 1972



Eugenio Barroso
EUGENIO BARROSO
Secretario General



374548

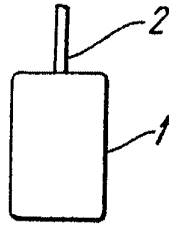


Fig. 1.

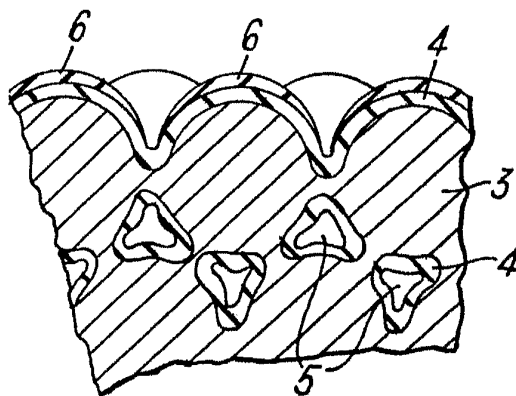


Fig. 2.



13 DIC 1969

M. G. Santamaria
M. G. SANTAMARIA
VICE-SECRETARIO GENERAL