

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 462 008

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 79 18480**

(54) Perfectionnement à la fabrication des condensateurs au tantale et condensateurs ainsi fabriqués.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). H 01 G 9/05.

(22) Date de dépôt..... 17 juillet 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 6-2-1979.

(71) Déposant : Société anonyme dite : LIGNES TELEGRAPHIQUES ET TELEPHONIQUES, résidant
en France.

(72) Invention de : Balint Escher, Dominique Prince et Jean Abgrall.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Paule Bernard, lignes télégraphiques et téléphoniques,
89, rue de la Faisanderie, 75782 Paris Cedex 16.

La présente invention concerne les condensateurs au tantale à électrolyte solide. On rappellera rapidement les principales étapes de fabrication d'un tel condensateur décrit dans le brevet français 1 091 097 déposé le 25 Novembre 1953.

5 L'anode est essentiellement réalisée à partir de poudre de tantale, de granulométrie bien définie, par pressage puis frittage à des températures dépendant des performances du condensateur à obtenir et voisines de 1800°C. Ce traitement métallurgique permet d'obtenir une structure anodique poreuse qui est ensuite soumise à
10 une opération d'oxydation anodique superficielle en vue de la formation, sur la totalité de la surface de l'éponge anodique, d'une couche d'oxyde de tantale jouant le rôle de diélectrique du condensateur. La structure anodique oxydée est ensuite recouverte d'une couche de bioxyde de manganèse (la cathode) obtenue par imprégnation de la structure poreuse à l'aide d'une solution d'un sel de manganèse, décomposable en bioxyde par pyrolyse. L'opération de pyrolyse conduit parfois à une détérioration de la couche d'oxyde qui doit être reformée ultérieurement. Afin d'obtenir une couche de bioxyde d'épaisseur suffisante, il est également d'usage de procéder
15 à plusieurs imprégnations successives suivies de pyrolyses et de reformations. On procède ensuite à la formation de la connexion de cathode du condensateur par dépôt de plusieurs couches conductrices notamment de graphite sur la structure ainsi obtenue. Muni de fils de sortie, le condensateur est terminé à l'aide d'une opération de
20 mise en boîtier. Il est enfin soumis à un traitement de vieillissement accéléré et à un tri.

25 L'objet de la présente invention est l'augmentation de la surface de contact entre le bioxyde de manganèse et le graphite, en vue de réduire la résistance série (ESR) par accroissement de la section du conducteur de sortie négative et d'améliorer l'adhérence des couches métalliques ultérieures telles les couches en Ag et Sn/Pb déposées sur la couche de graphite et par là, la robustesse mécanique de la connexion cathodique.

30 Ce problème a déjà fait l'objet d'études conduisant à des solutions diverses. On citera pour mémoire le brevet anglais n° 1 541 049 déposé le 24 Mai 1976 qui décrit un procédé de formation de la cathode comportant deux couches de graphite séparées

.../...

par une couche de bioxyde de manganèse. On a aussi proposé d'ajouter à la solution de nitrate de manganèse de la dernière imprégnation un corps conducteur, tel le carbone (brevet français 1 304 375 du 23 Octobre 1961). Il est également connu, d'après le brevet français n° 1 340 065, d'ajouter à la solution de nitrate de la dernière imprégnation un agent épaississant, la silice, en vue d'obtenir des anodes plus lisses en surface. Cet objectif est contraire à celui de la présente invention visant à améliorer l'adhérence des couches conductrices constituant la cathode.

La présente invention est essentiellement caractérisée par l'addition à la solution de nitrate de manganèse d'au moins un adjuvant moussant ou tensio-actif, c'est-à-dire un composé ayant pour effet de réduire la tension superficielle du nitrate de manganèse à haute densité utilisé aux dernières imprégnations, en vue de diminuer les dimensions des bulles qui se produisent au cours de l'ébullition du nitrate, notamment lors de la pyrolyse. A titre d'adjuvant moussant préféré on citera les polyoxydes d'éthylène et plus particulièrement le méthoxy polyéthylène glycol. La concentration en adjuvant reste inférieure à 1000 ppm. en poids de solution de nitrate.

Selon une variante préférée, on ajoute à l'adjuvant tensio-actif une poudre conductrice (telle C ou MnO₂). La quantité de poudre peut atteindre 50% du poids de la solution de nitrate. Des proportions plus faibles sont en général préférées pour des raisons de facilité de production, proportions qui peuvent descendre jusqu'à quelques pourcents.

Le procédé selon l'invention apporte, en plus de la réduction recherchée du facteur de dissipation, une réduction de la variation des valeurs d'impédance après vieillissement accéléré des condensateurs, plus particulièrement notable en haute fréquence. Un autre avantage de l'invention consiste en un resserrement de la fourchette des valeurs des impédances des condensateurs ainsi fabriqués. Ces deux avantages concourent à une augmentation du rendement de fabrication.

L'invention sera bien comprise en se reportant à la description suivante et aux figures qui l'accompagnent, données à titre d'illustration non limitative et dans lesquelles :

.../...

- la figure 1 est un diagramme rappelant les différentes étapes de fabrication d'un condensateur au tantale,

- la figure 2 représente des distributions d'impédances.

On a rappelé sur la figure 1 les étapes successives de

5 fabrication de condensateurs au tantale à électrolyte solide. Elles consistent en une pesée de la poudre 1, ayant éventuellement subi une opération de prégranulation, suivie d'une étape de pressage ou pastillage 2 complétée par une étape de frittage 3 qui, dans certains cas, se décompose en une étape de préfrittage suivie d'une
10 étape de frittage. L'anode est alors soumise à une opération d'oxydation anodique 4 ayant pour objet la formation du diélectrique constitué essentiellement de pentoxyde de tantale. On procède ensuite à l'imprégnation 5 des anodes à l'aide d'une solution d'un sel de manganèse décomposé en bioxyde de manganèse au cours de l'opération de pyrolyse 6. Les opérations 4, 5, 6 sont généralement répétées plusieurs fois dans le même ordre. Une couche de graphite conductrice enrobe ensuite le bioxyde de manganèse (étape 7) sur laquelle est déposée une couche métallique, constituée par de l'argent dans la description donnée par le brevet cité plus haut. Actuellement on préfère souvent effectuer un dépôt de cuivre par un plasma (étape 8) suivant une technologie bien connue en soi, en remplacement du dépôt d'argent, car la connexion de cathode ainsi obtenue est plus stable en température. Du point de vue électrique, le condensateur est terminé, la connexion d'anode étant généralement fabriquée lors de la constitution de l'éponge anodique en noyant dans la poudre, avant frittage, un conducteur auquel on soude électriquement un fil de nickel. Le condensateur est mécaniquement complété par un boîtier (étape 9). L'étape n° 10 consiste en un vieillissement accéléré des condensateurs terminés dans des conditions définies de température et de tension. Cette opération est suivie d'un tri 11 permettant d'éliminer les condensateurs défectueux.

La présente invention porte sur un adjuvant ajouté au nitrate de manganèse servant à l'une ou plusieurs des dernières 35 imprégnations, notamment à l'^{avant} dernière (étape 5). Conformément à l'invention, on ajoute au nitrate à haute densité utilisé normalement aux dernières imprégnations, un polyoxyde d'éthylène, de

.../...

préférence à raison d'environ deux cents parties par million en poids. Sans autre modification du processus de fabrication, on a comparé les résultats obtenus sur les condensateurs dits "témoin" imprégnés au nitrate pur et des condensateurs selon l'invention, 5 dits "essai" imprégnés au mélange de nitrate et d'adjuvant. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau n° 1. Les valeurs sont des moyennes calculées à partir de mesure portant sur des lots de condensateurs fabriqués simultanément.

Addition de tensio-actif dans le nitrate

10 (Polyoxyde d'éthylène : taux 200 ppm)

Tableau n° 1

Caractéristiques primaires

		Capacité (μ F)	Facteur de dissipation (%)	Impédance (Ω) à 1 MHz
15	Témoin	6,66	1,65	0,54
	Essai	6,70	0,9	0,35

Variations des caractéristiques primaires :

Traitements :

	Chaleur humide 1000 h./Un/ 85°C	$\Delta C/C$ %	$\Delta Fd/Fd$ %	$\Delta z/z$ %
20	Témoin	+3	+ 76	+ 150
	Essai	0	+ 4	- 52

Chaleur sèche
1000 h./Un/ 125°C

	Témoin	$\Delta C/C$ %	$\Delta Fd/Fd$ %	$\Delta z/z$ %
25	Témoin	- 2	+ 20	+ 50
	Essai	- 1	- 3	- 43

(Un est la tension nominale)

On remarque, après l'essai en chaleur humide, une stabilité de la valeur de la capacité, une considérable diminution de 30 la valeur du facteur de dissipation et une diminution de l'impédance, dans le cas des condensateurs selon l'invention. Cette dernière caractéristique est particulièrement importante, les traitements de vieillissement ayant presque toujours pour effet d'augmenter l'impédance du condensateur. Or il est bien connu que les 35 condensateurs sont éliminés s'ils dépassent une impédance limite et une diminution d'impédance même importante, est favorable à l'augmentation du rendement de production. Les mêmes commentaires

.../...

peuvent être faits dans le cas du traitement en chaleur sèche.

La figure 2 représente la distribution moyenne des impédances mesurées sur un lot de condensateurs "témoin" et de condensateurs selon l'invention. On a représenté en trait plein la distribution des impédances avant vieillissement, en trait interrompu la distribution des impédances après mille heures en chaleur humide et en trait mixte la distribution après mille heures en chaleur sèche. Les traitements sont faits dans les conditions figurant au tableau 1.

On remarque sur les courbes de la figure 2 un redressement général des courbes relatives aux condensateurs selon l'invention, ce qui montre une réduction de la dispersion des valeurs d'impédances. Les courbes relatives aux condensateurs selon l'invention sont centrées autour de valeurs moyennes beaucoup plus faibles que celles des condensateurs de l'art antérieur.

Le tableau n° 2 donne les résultats de mesures d'impédances des condensateurs à 1 MHz au cours de l'essai de vieillissement (étape n° 10 de la fabrication).

Tableau n° 2

20 Impédances (Ω) à 1 MHz

	0 h.	48 h.	160 h.
Témoin	0,38	1,75	3,50
Essai	0,27	0,37	0,46

Les condensateurs correspondants aux essais (6,8 μ F/20 V à encapsulation plastique) dont les résultats figurent aux tableaux et sur les courbes ci-dessus ont été réalisés comme suit.

Les premières imprégnations pyrolyses sont réalisées ainsi qu'il est d'usage, compte tenu du type de condensateurs à fabriquer. L'agent tensio-actif est introduit dans le nitrate des trois dernières imprégnations dans les conditions suivantes :

- la quantité de solution de nitrate de manganèse de densité 1,73 nécessaire à l'imprégnation est pesée avec précision,
- une solution aqueuse à 10% en poids de polyoxyde d'éthylène est préparée dont on prélève un poids correspondant aux 2/1000 du poids de nitrate pesé précédemment,
- le nitrate et la solution tensio-active sont introduits dans un récipient et homogénéisés pendant une heure avant utilisation.

.../...

L'expérience a montré que la concentration en adjuvant n'est pas critique. Elle doit cependant être inférieure à 1/1000 sous peine d'entraîner un gonflement exagéré du b oxyde de manganèse et des remontées de b oxyde le long du fil d'anode nécessitant une rectification des dimensions des condensateurs avant finition, ce qui est très onéreux et diminue le rendement.

Selon une variante de réalisation de l'invention, il est prévu d'introduire dans la solution de nitrate de manganèse servant aux dernières imprégnations, notamment à l'avant dernière, un adjuvant de la famille des méthoxy polyéthylène glycols et une poudre conductrice fine, par exemple du b oxyde de manganèse.

Tableau n° 3

Caractéristiques

	Capacité (μ F)	Facteur de dissipation (%)	Z (Ω) à F 100 KHz
15	Témoin 49,5	2,6	0,45
15	Essai 1 48,9 (poudre MnO ₂ seul)	1,8	0,25
20	Essai 2 49,1 (poudre MnO ₂ + tensio-actif)	1,1	0,15

Le tableau n° 3 permet de comparer les résultats des mesures faites sur des condensateurs à boîtier métallique de valeur 47 μ F/40 V réalisées suivant l'art antérieur (témoin) par addition de poudre de b oxyde de manganèse et par adjonction du mélange poudre de b oxyde de manganèse plus agent tensio-actif. Les mesures d'impédances sont faites à 100 KHz. On remarquera une amélioration considérable du facteur de dissipation résultant de l'utilisation d'un adjuvant tensio-actif dans le liquide d'imprégnation, même par rapport à la valeur obtenue en augmentant la conductibilité de la cathode par addition de poudre conductrice seule, ainsi qu'il est déjà connu.

Les condensateurs du tableau n° 3 ont été obtenus dans les conditions suivantes :

- les "témoins" ont subi les dernières imprégnations dans une solution de nitrate de manganèse, de densité 1,73,
- 35 - ceux de l'essai 1 ont été imprégnés lors de l'avant dernière imprégnation par une solution de nitrate de manganèse de

.../...

densité 1,60 contenant 30% en poids de poudre fine de bioxyde de manganèse,

5 - dans l'essai 2 l'avant dernière imprégnation est faite dans une solution issue de celle utilisée dans l'essai 1 et contenant en plus 200 ppm de polyoxyde d'éthylène.

La solution contenant la poudre de MnO_2 seule est préparée comme suit :

10 - une solution de nitrate de manganèse de densité 1,60 est préparée
- un poids P de cette solution auquel est ajouté un poids P/2 de
poudre de manganèse, sont introduits dans un récipient et agités
pendant deux heures avant emploi.

La solution comportant une addition de MnO_2 et de produit tensio-actif est préparée comme suit :

15 - la moitié de la suspension précédente est pesée,
- on y ajoute 2/1000 de son poids, d'une solution à 10% de polyoxyde
d'éthylène,
- la solution est homogénéisée pendant une heure avant emploi.

20 L'expérience a montré que les résultats obtenus en utilisant l'adjuvant au cours de l'une des imprégnations ou de plusieurs sont très voisins. Il est préférable pour des raisons de résistance mécanique des couches, d'introduire l'adjuvant dans les solutions de nitrate à haute densité.

.../...

R E V E N D I C A T I O N S

- - - - -

1. Procédé de fabrication de condensateurs au tantalum à électrolyte solide, caractérisé en ce que au moins une des dernières imprégnations de l'anode est effectuée à l'aide d'une solution de nitrate de manganèse à haute densité contenant au moins un adjuvant tensio-actif en quantité inférieure à 1000 parties par million en poids.

2. Procédé de fabrication de condensateurs au tantalum à électrolyte solide selon la revendication 1 dans lequel l'adjuvant tensio-actif est un polyoxyde d'éthylène.

3. Procédé de fabrication de condensateurs au tantalum à électrolyte solide selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'adjuvant tensio-actif est un méthoxy polyéthylène glycol.

4. Procédé de fabrication de condensateurs au tantalum à électrolyte solide selon la revendication 1 dans lequel le nitrate de manganèse comporte un mélange de poudre conductrice et d'adjuvant tensio-actif.

5. Procédé de fabrication de condensateurs au tantalum selon l'une des revendications 1 ou 4 dans lequel l'adjuvant tensio-actif est introduit dans la solution de nitrate de manganèse servant à l'avant dernière imprégnation.

6. Procédé de fabrication de condensateurs au tantalum selon l'une des revendications 1 ou 4 dans lequel l'adjuvant est introduit dans la solution de nitrate de manganèse servant à plusieurs imprégnations précédant la dernière.

7. Condensateurs au tantalum réalisés par mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

PLI/2

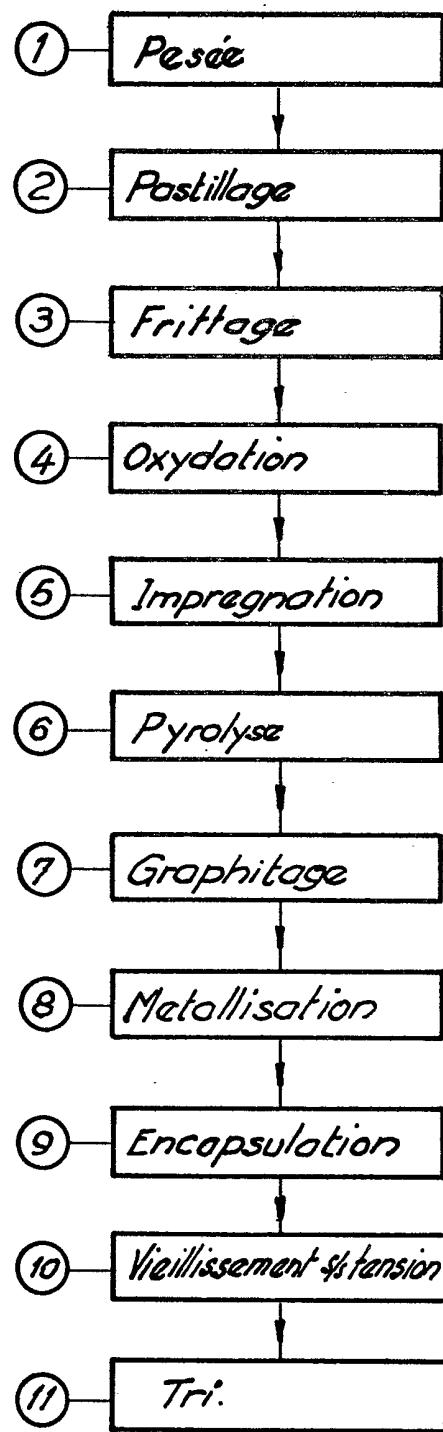


Fig:1

PL JY/12

Distribution des impédances

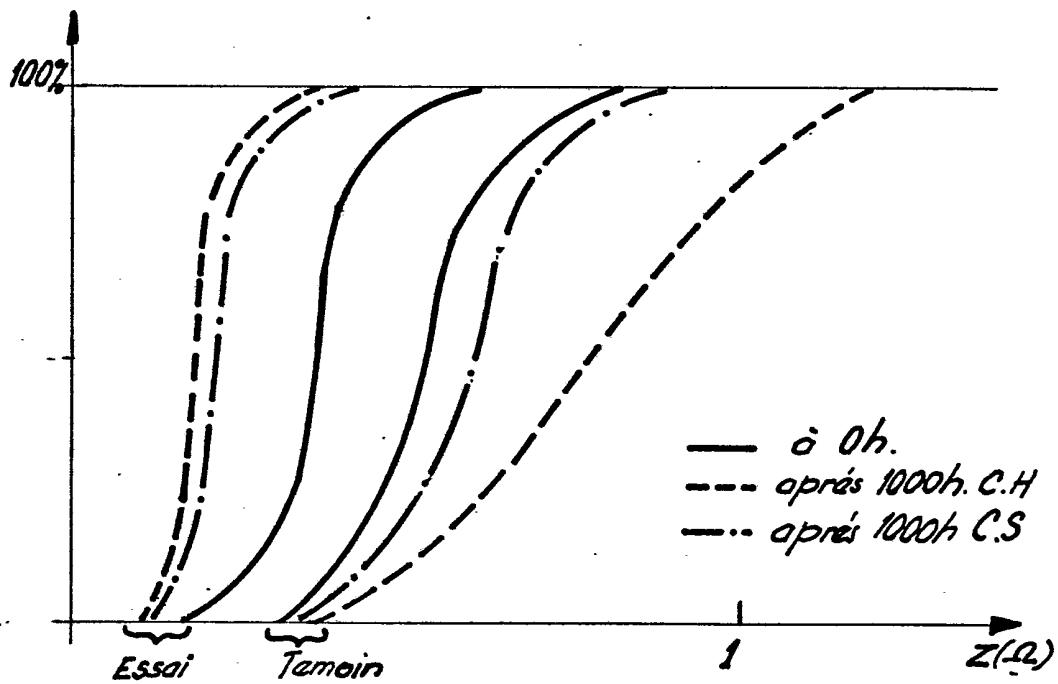


Fig:2