

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

18 ES	11 NUMERO	414.234	19 A2
	21		
	22 FECHA DE PRESENTACION	30-4-73	

1er. **CERTIFICADO DE ADICION**

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
274.668	24-7-72	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	61 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	H01G	Nº 401.743

64 TITULO DE LA INVENCIÓN
MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 401.743, solicitada el 14 de Abril de 1.972, por: "PROCEDIMIENTO PARA FORMAR UN CONDENSADOR MONOLITICO".

71 SOLICITANTE (ES)	(Case A-70D)
NL INDUSTRIES, INC.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
111, Broadway, Nueva York, N.Y. 10006, Estados Unidos de América.

72 INVENTOR (ES)
Truman Clifford Rutt

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE	(P.- 54.056)
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

Fundamento de la Invención

La invención de la presente solicitud de patente y de la solicitud de patente anterior Núm. de Serie 134.689, se refiere a la formación de electrodos y/o conductores de cuerpos dieléctricos o aislantes cerámicos, y concierne en particular a la provisión de tales electrodos y/o conductores mediante un procedimiento que evita la necesidad de calcinarlos al mismo tiempo que se calcinan los cuerpos cerámicos con los que aquéllos están asociados. Ejemplos de productos que se pueden producir de acuerdo con la invención son condensadores monolíticos y estructuras de circuito de capa múltiple tales como los que se utilizan para circuitos integrados híbridos.

Los condensadores cerámicos han sido utilizados durante muchos años y, para muchas finalidades, han reemplazado a los condensadores de papel, de mica y de otros tipos debido a la constante dieléctrica relativamente alta del titanato de bario y de ciertos otros materiales cerámicos disponibles. Esto ha permitido la producción de cuerpos en miniatura de alta capacitancia; y se han desarrollado procedimientos de prensado de alta velocidad para reducir los costes de producción. Sin embargo, se ha acusado todavía la demanda de capacidades aún mayores en cuerpos muy pequeños. Se han producido, para satisfacer esta demanda, condensadores cerámicos monolíticos de capa múltiple.

Si bién existen muchos procedimientos variables en uso para la producción de tales condensadores cerámicos monolíticos, en un procedimiento típico se utiliza una cuchilla hascadora para colar una superficie lisa y no absorbente una
5 capa delgada de una composición dieléctrica cerámica adecuada mezclada con una solución de un aglutinante orgánico. Después que se ha secado la capa, la lámina resultante se puede cortar en pequeños trozos de forma rectangular a los cuales se aplica una pasta electrodica de un metal noble tal
10 como platino o paladio por un procedimiento de serigrafía de tal manera que se deja un margen alrededor de tres caras del recubrimiento de metal, pero la pasta electrodica se extiende a un borde de la lámina pequeña. Una pluralidad de las láminas que llevan sobre sí la pasta electrodica se api
15 lan luego con láminas alternadas que tienen la pasta electrodica que se extiende a bordes opuestos. La pila de láminas se consolida después y se calienta para expulsar o descomponer los aglutinantes orgánicos de la lámina y la pasta electrodica y para sinterizar la composición dieléctrica en un
20 cuerpo unitario que tiene electrodos expuestos alternadamente en cada extremo de tal modo que los expuestos en cada uno de los extremos se pueden conectar eléctricamente metalizando los extremos del cuerpo. Así, se obtiene un condensador que puede tener desde un pequeño número a un gran número de
25 capas dieléctricas muy delgadas (a menudo de 0,05 mm o de me

nor espesor), siendo comunes 50 ó más. Tales condensadores tienen densidades de capacitancia muy altas, y así se permite la utilización de unidades extremadamente pequeñas en muchos circuitos.

5 Por la descripción que antecede se puede deducir que están implicados gastos considerables en la producción de condensadores cerámicos monolíticos debido a la necesidad de utilizar electrodos de metales nobles. Los electrodos de plata, tales como los que se utilizan corrientemente con
10 otros condensadores cerámicos, son generalmente inadecuados en este caso, debido a que se requiere calcinación a una temperatura elevada después de la aplicación de los electrodos.

De acuerdo con ello, es uno de los objetos de la presente invención proporcionar un procedimiento por el cual
15 se puede reducir el coste de los condensadores cerámicos monolíticos eliminando el empleo de electrodos de metal noble.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la fabricación de artículos cerámicos que tienen áreas conductoras incorporadas, que no requiere la calcinación del material conductor al mismo tiempo que se forma por calcinación el artículo cerámico.
20

Es también un objeto de la presente invención producir estructuras de circuito de capa múltiple para circuitos integrados híbridos en las que se proveen conductores
25 para la conexión de los componentes en diversos niveles en

un substracto cerámico o una matriz cerámica.

Resumen de la Invención

Los dos primeros de los objetos arriba indicados se consiguen formando un cuerpo cerámico monolítico sinterizado que comprende una pluralidad de estratos delgados. Los estratos son de dos tipos, siendo los estratos de un tipo densos e impermeables y estando formados por material dieléctrico cerámico con una constante dieléctrica relativamente alta, y siendo los estratos del otro tipo de material cerámico que tiene una estructura abierta caracterizada por espacios vacíos interconectados. Los estratos de un tipo alternan con los estratos del otro tipo en todo el espesor del cuerpo. Esta estructura se puede conseguir introduciendo entre láminas de una composición dieléctrica cerámica pulverizada aglutinada con un aglutinante temporal, un depósito de un material cerámico pulverizado aglutinado temporalmente que, durante la calcinación, desarrolla la estructura abierta deseada, consolidando una pluralidad de tales láminas con depósitos intermedios, como se ha descrito, y calcinando la masa consolidada para sinterizarla. Tales depósitos se pueden formar in situ, por ejemplo por estampado o pintado con estarcido o bien pueden ser hojas o películas preformadas. Estratos alternados de tales estratos estructuralmente abiertos se extienden a un par de regiones de bordes diferentes del cuerpo sinterizado; pero como los depósi

tos del material cerámico mencionado en segundo lugar, y por tanto los estratos estructuralmente abiertos tienen área más pequeña que los estratos dieléctricos densos, las restantes regiones de borde del cuerpo calcinado y el interior de las mismas inmediatamente adyacente a las regiones mencionadas en último lugar están compuestos exclusivamente por el material dieléctrico.

El cuerpo cerámico monolítico, después de sinterizarse por calcinación, se convierte en un condensador por introducción de un metal fundido en los estratos estructuralmente abiertos dentro del cuerpo para formar electrodos internos. Cuando se emplean en esta memoria los términos "estructura abierta" y "estructuralmente abierto" con referencia a un cuerpo o a porciones del mismo, se entiende que el cuerpo o la porción así caracterizado o descrito posee un número suficiente de espacios vacíos de tamaño suficientemente grande y suficiente interconexión entre dichos espacios vacíos para permitir, en la mayoría de los casos, la infiltración de metal fundido en aquéllos con el empleo de una presión no más que moderada, p.ej. de 35 kg/cm^2 o más baja.

El metal fundido se puede introducir en tales estratos antes de aplicar los electrodos terminales en las caras de borde del cuerpo que tienen electrodos internos expuestos, y los electrodos terminales se pueden aplicar de manera convencional o deseada. Alternativamente, una barre-

ra penetrable, que puede ser un electrodo terminal, se puede aplicar a cada una de tales caras de borde antes de introducir metal fundido en los estratos estructuralmente abiertos de dicho cuerpo, y el metal se puede forzar después a penetrar a través de dichas barreras penetrables en los citados estratos estructuralmente abiertos. Si dichas barreras no son electrodos terminales, tales electrodos se pueden aplicar luego, después de haber eliminado, si es necesario o si se desea, la totalidad o una parte de las barreras. En cualquier caso, la presente invención proporciona un método sencillo, relativamente poco costoso, y eficiente, para formar condensadores monolíticos que tienen una capacitancia de volumen muy alta que no requieren electrodos internos de metal noble y que no requieren calcinación conjunta del componente metálico y el componente cerámico.

Se puede emplear una técnica muy semejante en la producción de estructuras de circuito de capa múltiple. Por ejemplo, se proveen láminas delgadas de un material aislante cerámico pulverizado aglutinado temporalmente con un aglutinante temporal fugaz, por un procedimiento adecuado tal como estámpado, con un patrón deseado de líneas, áreas terminales, etcétera de una composición cerámica (la cual puede denominarse un pseudo-conductor) que, por calcinación, produce una estructura abierta que tiene espacios vacíos interconectados como en el caso de los cuerpos arriba descritos. Las lámi-

nas se apilan después, se compactan, y se calcinan para producir cuerpos sinterizados con áreas predeterminadas estructuralmente abiertas, correspondientes a los patrones aplicados del pseudo-conductor, los cuales se impregnan con un metal fundido para proporcionar conductores en lugar del pseudo-conductor.

El término "metal", tal como se emplea en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones del apéndice, está utilizado en sentido amplio para incluir no sólo metales puros y sustancialmente puros, sino también aleaciones.

Breve Descripción de los Dibujos

La Figura 1 es una vista ampliada en corte de un condensador cerámico monolítico, acabado, de acuerdo con la presente invención;

la Figura 2 es una vista en corte a lo largo del plano de la línea 2-2 de la Figura 1;

la Figura 3 es una vista en planta de una lámina aglutinada de una composición dieléctrica cerámica que tiene depositada sobre sí, según cierto patrón, una composición cerámica adecuada para la formación de un estrato estructuralmente abierto;

la Figura 4 es una vista en perspectiva ampliada de dos láminas de una composición dieléctrica cerámica aglutinada, teniendo cada lámina un área de la misma cubierta con una composición cerámica adecuada para la formación de

un extracto estructuralmente abierto;

5 la Figura 5 es una vista en corte de detalle, ampliada adicionalmente, de un cuerpo cerámico de acuerdo con la presente invención después del montaje y sinterización de una pluralidad de láminas tal como se muestra en la Figura 4;

la Figura 6 es una vista ampliada en corte de una estructura de circuito cerámico de capa múltiple de acuerdo con la presente invención;

10 la Figura 7 es una vista ampliada en despiece ordenado que muestra las diversas hojas cerámicas que forman la estructura que se muestra en la Figura 6 con pseudoconductores en las mismas; y

15 la Figura 8 es una vista en corte, ampliada, y fragmentaria, similar a la Figura 5, de una forma modificada de cuerpo cerámico de acuerdo con la presente invención.

Descripción Detallada de la Invención

20 Un procedimiento preferido para preparar condensadores cerámicos monolíticos de acuerdo con la presente invención es en líneas generales como sigue:

25 Se transforma un material dieléctrico cerámico finamente dividido y adecuado, en una película delgada con ayuda de un agente formador de película adecuado y fugaz que puede eliminarse por calentamiento. Después de secar, se corta la película en láminas de tamaño apropiado. Sobre

estas láminas se aplica luego una capa, película o revestimiento delgado, conforme a un patrón deseado, de una pasta o sustancia similar adecuada que contiene un aglutinante fugaz o susceptible de ser eliminado por calentamiento y una
5 composición cerámica pulverizada que, por calcinación a temperaturas de sinterización, formará, en lugar de densificarse y compactarse, una estructura abierta, esto es, una estructura tal que una parte sustancial de su volumen está
10 constituida por espacios vacíos interconectados. Una pluralidad de las láminas cerámicas así recubiertas se dispone en relación apilada, se consolida en un bloque, y se corta en bloques o pedacitos más pequeños. Los últimos se calientan para eliminar los agentes aglutinantes temporales formadores de película y se calientan luego adicionalmente a una
15 temperatura elevada en el aire para producir cuerpos sinterizados coherentes de pequeño tamaño con estratos dieléctricos cerámicos densos que alternan con estratos estructuralmente abiertos. En cada uno de los pedacitos, los últimos estratos se extienden a una cara de borde y así, de acuerdo
20 con la presente invención, se pueden infiltrar o impregnar con un material conductor tal como un metal o aleación. Por infiltración o impregnación apropiadas, se obtiene una estructura en la que existen capas alternadas de material dieléctrico y metal que, cuando se proporciona un electrodo
25 final o terminal en cada extremo para conectar eléctricamen

te las capas de metal expuestas en aquélla, forma un condensador monolítico.

5 Los dibujos representan una tal estructura, ilustrando las Figuras 1 y 2, en una escala ampliada y exagerada, un condensador monolítico 11 que tiene capas delgadas 13 de material dieléctrico con capas más delgadas 15 de material conductor tal como un metal o aleación, interpuestas entre las capas 13. Como se verá en la Figura 1, las capas 15 están formadas de tal modo que se prolongan alternativa-
10 mente hasta las caras extremas del condensador y están conectadas entre sí eléctricamente por metalización de los extremos de una manera adecuada y conocida para proporcionar los electrodos finales o terminales 17 y 19. En las partes en que, como se ve en 21, no hay material conductor interpuesto
15 alguno, están unidas las capas dieléctricas 13.

En la Figura 3 se muestra una película u hoja 25 de material dieléctrico aglutinado temporalmente sobre el cual se ha estampado en pequeñas áreas 27, para formar un patrón, una pasta o sustancia similar que contiene un aglutinante fugaz y una composición cerámica que, por calcinación
20 a temperaturas de sinterización, formará una estructura abierta.

En la Figura 4 se muestran, ampliadas, dos pequeñas láminas delgadas 35 de material dieléctrico aglutinadas con un aglutinante fugaz, teniendo cada una de las láminas
25

35 sobre sí una capa, película, o recubrimiento 37 de una composición cerámica aglutinada temporalmente que, por calcinación, formará una estructura abierta sinterizada. Las láminas 35, que se pueden formar individualmente o por corte apropiado de láminas de mayor tamaño tales como la lámina 25 (Figura 3), están dispuestas de tal modo que cuando se superponen o apilan los extremos de las capas 37 que se prolongan hasta los bordes de las láminas estarán situados en extremos opuestos de la pila. Cuando se apila una pluralidad de tales láminas y se calcina a temperaturas de sinterización, se obtiene una estructura que se asemeja a la de la Figura 5.

En la Figura 5 se muestra, adicionalmente ampliada, una vista parcial en corte de un cuerpo sinterizado de acuerdo con la presente invención, con estratos dieléctricos 41 y estratos estructuralmente abiertos 43 alternados, estando adaptados los últimos para recibir un material conductor.

Las Figuras 6 a 8, inclusive, se describirán más adelante en esta memoria en relación con la descripción de la estructura de que se trata.

En los ejemplos que siguen, se dan detalles de la producción, de acuerdo con la presente invención, de condensadores cerámicos monolíticos.

EJEMPLO 1

Se emplea una composición dieléctrica cerámica sin calcinar, constituida por 93% de titanato de bario (BaTiO_3) y 7% de zirconato de bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ZrO}_2$). Se muele en molino de bolas una mezcla de 100 g de la composición dieléctrica en forma finamente dividida (de tamaño de partícula 1,5 micras aproximadamente) con 65 ml de tolueno, 3 g de ftalato de butilo y bencilo, 10 ml de dicloroetano, y 2 ml de ácido acético, durante 4 horas. Se añaden después lentamente al producto molido en el molino de bolas, con agitación, 20 ml adicionales de dicloroetano y 4 g de etil-celulosa. Si es necesario para eliminar las burbujas, la agitación se puede continuar lentamente durante varias horas. Se forma una película de la mezcla de aproximadamente 610 mm por 102 mm de área por 0,051 mm de espesor, con una cuchilla rascadora sobre una lámina de vidrio plano liso. Cuando se seca la película, se desprende la lámina así formada y se cortan de la misma pequeñas láminas u hojas rectangulares de aproximadamente 102 mm por 51 mm.

La composición para los estratos porosos estructuralmente abiertos se forma a partir de una segunda composición cerámica constituida por 66,94% de carbonato de bario (BaCO_3), 27,1% de dióxido de titanio (TiO_2), 3,32% de óxido de bismuto (Bi_2O_3), y 2,64% de óxido de zirconio (ZrO_2), todos ellos en forma de polvo, mezclada en proporción 1:1 en

peso con un vehículo del tipo conocido como "Sequeege Medium" que está formado por 80 ml de aceite de pino, 14 g de resina acrílica, y 1,5 g de agente dispersante de lecitina al que se añade 1,3% (basado en el peso total de todos los demás in
5 gredientes de la composición) de etil-celulosa para aumentar la viscosidad. El tamaño medio de partículas del TiO_2 en la composición está comprendido preferiblemente entre aproxima
10 damente 5 y 10 micras, y los tamaños de partícula de los res tantes ingredientes cerámicos utilizados están comprendidos como promedio preferiblemente entre aproximadamente 1 y 2 micras. Esta composición se estampa con estarcido dándole un espesor aproximado de 0,038 mm con arreglo a un patrón periódico, tal como se muestra en la Figura 3, sobre las hojas pe queñas de composición dieléctrica formadas como se ha descri
15 to anteriormente. Las hojas estampadas se clasifican a con tinuación y se apilan en grupos de 10 de tal modo que se com pensen los patrones estampados sobre las hojas alternadas. Las líneas de trazos 29 de la Figura 3 indican la disposición del patrón estampado en las láminas situadas encima y/o deba
20 jo de la lámina 25 cuando se apilan las láminas. Las láminas apiladas se comprimen a aproximadamente 85°C y 28 kg/cm² pa ra formar bloques. Los bloques se cortan después, por medios adecuados tales como cuchillas, para formar bloques o peda citos más pequeños, haciéndose el corte a lo largo de líneas tales como las líneas de trazos 31 y 32, de tal manera que
25

en cada uno de los bloques más pequeños los estratos alternados de composición estampada con estarcido estén expuestos en extremos opuestos pero no estén expuestos en los costados.

5 Los bloques más pequeños se calientan luego muy lentamente en el aire para expulsar y/o descomponer el material aglutinante temporal existente en las capas cerámicas, y después de ello se calcinan a una temperatura elevada, también en el aire, para formar pedacitos o cuerpos sinterizados pequeños y coherentes.

10 Un programa de calentamiento adecuado para eliminación del material aglutinante temporal es como sigue:

	100°C - 16 horas	295°C - 2 horas
	150°C - 16 "	325°C - 1,5 "
	175°C - 8 "	355°C - 1 hora
15	210°C - 16 "	385°C - 1 "
	225°C - 8 "	420°C - 0,5 horas
	250°C - 16 "	815°C - 0,5 "

La temperatura se eleva después a 1260°C y se mantiene durante 2 horas para sinterizar los pedacitos.

20 Los pedacitos sinterizados obtenidos, después de enfriar, pueden proveerse de un metal o aleación en los estratos porosos y proveerse de electrodos terminales en sus extremos opuestos para obtener condensadores monolíticos eficientes.

25 En el ejemplo que antecede, los estratos porosos

estructuralmente abiertos de los condensadores cerámicos mono
líticos son esencialmente iguales químicamente que las capas
dieléctricas densas, produciéndose la porosidad de los estratos
porosos como resultado de la disminución del volumen ocupa
do por el material cerámico utilizado después de la reacción
que sufre el mismo durante el calentamiento. En los dos ejem
plos que siguen, los estratos porosos son químicamente diferen
tes de los estratos dieléctricos.

EJEMPLO 2

Se emplea una composición dieléctrica cerámica fi
namente dividida (de tamaño de partícula aproximadamente 1,5
micras), constituida por 98% de $BaTiO_3$ y 2% de óxido de nio
bio (Nb_2O_3). Una mezcla constituida por 480 g de la composi
ción dieléctrica en polvo, 4,8 g de un agente dispersante
de lecitina, 12,6 g de ftalato de dibutilo, y 75 ml de toluen
no se muele en molino de bolas durante 4 horas. Se añaden
después 156 g de una solución constituida por 40% de una re
sina acrílica y 60% de tolueno. La mezcla se agita lentamen
te durante un período de tiempo suficiente para aumentar la
viscosidad por evaporación del disolvente y para eliminar el
aire ocluido. Se cuele luego sobre una placa de vidrio lisa
formando una lámina de aproximadamente 610 mm de lado, de
forma cuadrada, y se deja secar. Las láminas coladas seca
das al aire tienen aproximadamente 0,07 mm de espesor y se
cortan en láminas u hojas más pequeñas, de aproximadamente

102 mm por 51 mm.

La composición correspondiente a los estratos poro-
sos se forma a partir de una segunda mezcla constituida por
oxalato de bario (BaC_2O_4) y TiO_2 en una proporción molar 1:1.
5 El TiO_2 , que constituye el 26,17% de la mezcla, tiene prefe-
riblemente un tamaño de partícula de aproximadamente 2 a 5
micras. Se incorpora después a la mezcla, en una proporción
en peso 1:1, el "Squeegee Medium" descrito en el Ejemplo 1
y se estampa con estarcido según un patrón periódico prede-
10 terminado sobre las hojas pequeñas de material dieléctrico.
Las hojas estampadas se ordenan después, se apilan en paque-
tes de 15, y se compactan. Los bloques así formados se cor-
tan, como en el Ejemplo 1, para formar una pluralidad de
bloques o pedacitos más pequeños, en cada uno de los cuales
15 capas alternas de la composición aplicada por estampación
se prolongan hasta caras de extremos opuestos de los peda-
citos, pero son por lo demás inaccesibles.

Los pedacitos se calientan de acuerdo con un progra-
ma adecuado, que puede ser el indicado en el Ejemplo 1, pa-
20 ra eliminar los aglutinantes fugaces, y se calcinan luego
durante aproximadamente 2 horas a aproximadamente $1325^{\circ}C$ pa-
ra sinterizarlas. Como en el Ejemplo 1, los estratos que se
encuentran entre los estratos dieléctricos densos tienen
una estructura abierta que comprende una red de poros inter-
25 conectados y, como resultado de la contracción relativamen-

te mayor cuando reaccionan el oxalato de bario y el TiO_2 para formar $BaTiO_3$, la mayor parte, en volumen, de dichos estratos está vacía. Después de enfriar, los pedacitos calcinados pueden, como se describe más adelante en esta memoria, proveerse de electrodos en las áreas o estratos porosos formados entre los estratos dieléctricos, y de electrodos terminales, por procedimientos adecuados, formando de esta manera condensadores monolíticos.

En el ejemplo que sigue, se utilizan materiales cerámicos aún más ampliamente diferentes en las capas dieléctricas y capas porosas, respectivamente.

EJEMPLO 3

Se prepara una mezcla de 472,8 g de TiO_2 (tamaño medio de partícula, aproximadamente 1,5 micras), 7,2 g de caolín, 4,8 g de agente dispersante de lecitina, 13,6 g de ftalato de dibutilo, y 75 ml de tolueno, y esta mezcla se muele en molino de bolas durante 4 horas. Se mezcla después con 124,9 g de una solución 1:1 de resina acrílica-tolueno y, después de eliminar el aire, se cuela sobre una placa de vidrio lisa extendiéndola con una cuchilla rascadora hasta darle un espesor de 0,2 mm, a fin de producir, después de secar, una lámina de aproximadamente 0,08 mm de espesor que se corta en láminas más pequeñas de aproximadamente 102 mm por 51 mm.

Empleando el procedimiento del Ejemplo 2, las lá-

minas más pequeñas se estampan con estarcido según un patrón periódico predeterminado con una composición formada por mezcla de 27,58% de alúmina en polvo (Al_2O_3) que tiene un tamaño medio de partícula de 2,5 micras, 14,14% de negro de humo, y 58,27% del "Squeegee Medium" descrito en el Ejemplo 1. Las láminas estampadas se ordenan seguidamente, se apilan en pilas de 10, se compactan, y se cortan para formar una pluralidad de bloques o pedacitos en cada uno de los cuales capas alternadas de la composición estampada se prolongan hasta caras extremas opuestas de los pedacitos, pero son por lo demás inaccesibles.

Los pedacitos se calientan y se calcinan luego sustancialmente del mismo modo que los pedacitos del Ejemplo 1, empleándose una calcinación final durante 2 horas a aproximadamente $1320^{\circ}C$. Como en el Ejemplo 1, los estratos estructuralmente abiertos situados entre los estratos dieléctricos densos de TiO_2 tienen una red de poros interconectados. Estos resultan de la combustión del negro de humo y del mayor tamaño de partícula del componente Al_2O_3 . Los estratos porosos se pueden impregnar con un metal, por uno de los procedimientos que se describen más adelante en esta memoria, y pueden proveerse de electrodos terminales adecuados, formando así condensadores monolíticos.

En el ejemplo que sigue, se ilustra otro procedimiento para obtener cuerpos con estratos alternados dieléct-

tricos y estructuralmente abiertos.

EJEMPLO 4

5 Se preparan pequeñas láminas u hojas de una composición cerámica dieléctrica aglutinada con resina, de la manera indicada en el Ejemplo 2. Se produce una composición para estampado con estarcido mezclando 16 g del "Squeegee Medium" descrito en el Ejemplo 1 con 12 g de BaTiO_3 (de tamaño aproximado de partícula. 4 micras) y 4 g de negro de humo, añadiéndose disolvente Stoddard en la medida precisa para obtener la viscosidad deseada. Esta composición se estampa con estarcido sobre las hojas de la misma manera que en el Ejemplo 2 y se deja secar. Se forman bloques y bloques cortados más pequeños o pedacitos a partir de las hojas estampadas de la misma manera que en el Ejemplo 2, y los pedacitos se calientan y calcinan, también del mismo modo. En el curso de la calcinación, el negro de humo desaparece por combustión dejando una estructura abierta que comprende una red de poros interconectados en las áreas existentes entre los estratos dieléctricos densos. El empleo del BaTiO_3 , de grano relativamente grueso, en la composición de estampación hace aumentar la porosidad. Estas áreas porosas se pueden llenar con un metal de una de las maneras que se describen más adelante en esta memoria, y pueden proveerse de electrodos finales para formar condensadores monolíticos.

25 Otra manera más de formar condensadores cerámicos

monolíticos de acuerdo con los principios de la presente invención se ilustra en el ejemplo siguiente.

EJEMPLO 5

5 Una lámina de aproximadamente 0,08 mm de espesor, de un material dieléctrico cerámico tal como el producido en el Ejemplo 2, se corta en láminas u hojas más pequeñas de aproximadamente 20 mm por 20 mm. Otra lámina de un espesor ligeramente menor, para proporcionar estratos porosos, se forma por colada de una composición formada a partir de 351
10 g de BaTiO_3 , 7 g de Nb_2O_5 , y 115 g de negro de humo, moliéndose estos ingredientes durante varias horas en molino de bolas con tolueno y ftalato de dibutilo y luego, después de la adición de una solución 1:1 de resina acrílica-tolueno, eliminando el aire antes de verificar la colada. La segunda
15 lámina se corta en hojas de aproximadamente 13 mm por 16 mm. Las hojas de material dieléctrico y las del otro material cerámico se apilan luego en pilas de 11 unidades. Las hojas mencionadas en segundo lugar están alternadas con las hojas de material dieléctrico y tienen sus bordes laterales largos alineados e igualmente separados de los bordes de las hojas
20 de mayor tamaño. Las hojas alternadas de la segunda composición están dispuestas de tal modo que los extremos de las mismas se prolongan hasta bordes opuestos de las hojas de material dieléctrico. La pila se consolida luego por compresión a aproximadamente 7 kg/cm^2 y a una temperatura de apro
25

ximadamente 40°C, y el bloque consolidado se calienta para eliminar por combustión los aglutinantes temporales y el negro de humo, y para sinterizar los materiales cerámicos en una estructura en la cual alternan estratos cerámicos porosos estructuralmente abiertos con estratos dieléctricos cerámicos densos. Se utiliza un programa de calentamiento como el especificado en el Ejemplo 1, efectuándose el calentamiento final, sin embargo, a 1370°C durante 2 horas, llevándose a cabo la calcinación al aire. El bloque calcinado se puede impregnar con un metal en los estratos porosos, formándose así electrodos internos, por cualquiera de los procedimientos que se describen más adelante en esta memoria. Pueden proveerse también electrodos terminales adecuados.

Aunque en los Ejemplos 1 y 2 los materiales dieléctricos utilizados son composiciones modificadas de titanato de bario, estará claro que se pueden utilizar también otras composiciones del gran número de composiciones dieléctricas cerámicas conocidas. Por ejemplo, se pueden emplear también TiO_2 (véase Ejemplo 3), vidrio, esteatita, y niobato de bario y estroncio, así como titanato de bario aisladamente, efectuándose cambios adecuados bien conocidos en la técnica, cuando se requiere, en las condiciones de calcinación, etcétera, para conseguir una sinterización más adecuada. Evidentemente, la capacitancia de los condensadores resultantes variará como resultado de la utilización de

materiales con constantes dieléctricas mayores o menores.

Se entenderá también que la composición de los estratos estructuralmente abiertos en pedacitos cerámicos de acuerdo con la invención puede variar ampliamente. No solamente se puede conseguir la estructura abierta deseada mediante el empleo de una composición que sea idéntica o semejante a la composición de los estratos dieléctricos, aun cuando experimente una mayor contracción en la calcinación, sino que la composición puede ser también completamente diferente, como por ejemplo, en el Ejemplo 3. Se puede producir también una estructura abierta, o puede aumentarse el volumen de espacios vacíos de tal estructura por otros medios, por ejemplo empleando un material combustible en la mezcla como se ilustra en los Ejemplos 3 y 5. Es importante, sin embargo, emplear materiales que, a las temperaturas alcanzadas durante el calentamiento y la sinterización, no afecten desfavorablemente a las propiedades dieléctricas de la composición dieléctrica por reaccionar con ésta. Los expertos en la técnica están familiarizados con los efectos de diversos materiales y pueden fácilmente hacer una elección adecuada de los mismos. Debe mencionarse aquí que, por ejemplo por la elección de uno o más de los diversos medios que se han considerado arriba, las áreas estructuralmente abiertas de las rodajas cerámicas se pueden variar no sólo como un todo, sino que diferentes áreas y porciones de áreas

pueden ser más o menos porosas que otras. Esto hace que sea posible la producción de pedacitos en los que las porciones de los estratos porosos adyacentes a las caras extremas expuestas de aquéllos sean menos porosas o tengan poros más finos que las porciones situadas más cerca del centro de los pedacitos.

Adicionalmente, se comprenderá que existen disponibles en el comercio un gran número de medios o vehículos que se pueden utilizar para la formación de películas y/o para producir composiciones para estampado con estarcido a partir de partículas finas de acuerdo con la presente invención, y que son conocidos muchos más de tales vehículos por los expertos en la técnica. En esencia, el propósito de un tal medio o vehículo consiste en suspender las partículas y proporcionar un aglutinante temporal o fugaz para las mismas durante la formación de hojas y/o capas y la consolidación de una pluralidad de las mismas en cuerpos crudos antes de la sinterización. En los cuerpos sinterizados ha desaparecido el aglutinante temporal o fugaz, así como cualquier posible material combustible dividido en partículas que se haya utilizado. De acuerdo con ello, el medio o vehículo utilizado es materia de elección o de conveniencia, y en la mayoría de los casos cualquier cambio en la composición aglutinada por aquél requerirá algún cambio o modificación, p.ej., ajuste de viscosidad, en cualquier medio o vehículo empleado.

La calcinación de las unidades o pedacitos cerámicos pequeños para sinterizarlos en cuerpos cerámicos se realiza preferiblemente en un horno. Se prefiere un horno de túnel o un hornillo calentado eléctricamente, pero pueden emplearse otros hornos u otros medios de calentamiento. Por lo general, se utiliza una atmósfera oxidante, pero en caso conveniente se pueden utilizar otras atmósferas. La temperatura, la atmósfera, y el tiempo de calcinación dependerán de las composiciones cerámicas empleadas. Los expertos en la técnica están familiarizados con tales detalles, como se ha indicado arriba, y con el hecho de que, en general, el tiempo de sinterización necesario varía inversamente con la temperatura y viceversa. Como se ha indicado arriba, se prefiere un período prolongado de calentamiento a temperaturas relativamente bajas para la eliminación de los aglutinantes temporales utilizados en las hojas y áreas estampadas y de cualesquiera partículas empleadas que se puedan eliminar por combustión. Si se efectúa un calentamiento excesivamente rápido, la expansión de los gases formados en la descomposición o combustión de estos materiales puede romper los pedacitos.

En la Figura 6 se ilustra una estructura cerámica 50 de circuito de capa múltiple típica, tal como se utiliza para circuitos integrados híbridos. La estructura 50 tiene una matriz cerámica 52 y una pluralidad de conductores 54

que se prolongan hasta el interior y a través de la matriz. El espesor tanto de los conductores como de la matriz está exagerado en la Figura 6 para comodidad en la observación. Hasta ahora, tales estructuras han resultado costosas de fabricar y normalmente se producirían por estampado con estado de una pasta metálica que contiene un metal noble tal como paladio o platino en los patrones conductores deseados sobre láminas de espesor deseado de un material cerámico temporal aglutinado, eléctricamente aislante, tal como polvo de alúmina, consolidación de las varias láminas, y sinterización de las láminas de alúmina en un cuerpo unitario.

Como se ha mencionado anteriormente, tales estructuras de circuito cerámicas de capa múltiple se pueden producir también por técnicas esencialmente similares a los procedimientos descritos arriba para la producción de condensadores monolíticos. La necesidad de utilizar metales nobles, de elevado coste, como conductores se evita de esta manera, ya que no es necesaria la calcinación del metal y sinterización simultánea del material cerámico. Un método para la producción de una estructura tal como la que se muestra en la Figura 6 por la técnica de la presente invención se describirá brevemente con referencia a la Figura 7.

Las láminas o películas A, B, y C que se muestran en la Figura 7 se conforman con arreglo al tamaño, la forma, y el espesor deseados por colada, moldeo, etcétera, de una

composición cerámica aislante eléctrica deseada, por ejemplo alúmina finamente dividida, utilizando una resina, etil-celulosa, o análogos, como aglutinante temporal de aquélla.

Pseudoconductores que siguen las trayectorias de los conductores deseados en el interior y/o en la superficie de la estructura como se muestra en 60 se estampan luego con estarcido sobre las láminas o películas utilizando, por ejemplo, un material cerámico en un vehículo o "Squeegee Medium" adecuado, siendo el material cerámico tal, p. ej. polvo de alúmina de grano más grueso, que, cuando se calcina a la temperatura de sinterización, desarrolle una estructura abierta. Las láminas se disponen formando un conjunto, se consolidan y se calientan para sinterizarlas en un cuerpo unitario, haciéndose todo ello de la misma manera que se ha descrito arriba con relación a la producción de condensadores monolíticos. Como en el caso de éstos últimos, el cuerpo unitario o monolítico producido por calentamiento comprende una matriz densa de la composición de aislamiento cerámica que tiene en sí misma áreas estructuralmente abiertas de material cerámico, las cuales pueden ser de composición igual o diferente, estando constituida una porción sustancial del volumen de tales áreas por espacios vacíos interconectados. Cada una de dichas áreas se prolonga hasta al menos una región sobre una cara exterior, p.ej. una cara de borde, de dicho cuerpo.

Se pueden formar conductores en el interior y a través de dichos cuerpos introduciendo en las áreas estructuralmente abiertas un metal conductor adecuado de acuerdo con uno cualquiera de los procedimientos que se describen más adelante. Después de tal impregnación, se pueden unir líneas de conexión, por medios conocidos adecuados, a los conductores expuestos donde se desee, y se pueden soldar en puntos predeterminados componentes pequeños tales como transistores, diodos, etc., prolongándose las líneas de conexión desde los mismos, si se desea, hasta conductores subyacentes 54 a través de orificios 62 provistos originalmente en una o más de las láminas cerámicas. Si se desea, uno o más de los orificios 62 se pueden llenar con el material empleado para formar los pseudo-conductores cuando se aplica tal material a las caras de las láminas.

Aún cuando se pueden emplear otros procedimientos, un modo conveniente y eficiente de proporcionar metal conductor en las áreas estructuralmente abiertas de cuerpos o rodajas cerámicos pequeños y sinterizados o estructuras de circuito cerámicas de capa múltiple producidas como se ha descrito arriba, consiste en inyectar el metal en el interior de aquéllas. Procedimientos típicos de infiltración o inyección se indican en los ejemplos que siguen.

EJEMPLO 6

Se introduce una pluralidad de pedacitos sinteriza

dos producidos de acuerdo con el Ejemplo 1 en un baño de una aleación metálica fundida constituido por 50% de Bi, 25% de Pb, 12,5% de Sn y 12,5% de Cd. El metal fundido se mantiene a una temperatura comprendida entre aproximadamente 100°C y

5 aproximadamente 125°C en un recipiente cerrado adecuado. Después de la introducción de los pedacitos, se reduce la presión en el recipiente para hacer el vacío en los estratos estructuralmente abiertos de los pedacitos, y se eleva luego la presión a aproximadamente 14 kg/cm² para forzar la entrada del metal fundido en los poros de intercomunicación de

10 tales estratos. Después de su retirada del baño, los pedacitos contienen electrodos formados por depósito de la aleación en los estratos estructuralmente abiertos entre los estratos dieléctricos densos y, después de la provisión de electrodos terminales de cualquier manera deseada, son condensadores monolíticos satisfactorios.

15

Se comprenderá que se pueden utilizar otros metales fundidos para impregnación de las áreas de estratos o de los estratos estructuralmente abiertos de rodajas cerámicas de los tipos arriba descritos o de estructuras de circuito de capa múltiple como se ha descrito arriba. Por ejemplo, se pueden utilizar convenientemente en lugar de la aleación especificada en el Ejemplo 6, los metales plomo, aluminio, cobre, zinc, estaño y cadmio, así como aleaciones que contengan uno o más de estos metales. Pueden utilizarse también

20

25

otros metales, pero debido a su mayor coste, a su más alta resistividad, su mayor facilidad de oxidación y/o sus altos puntos de fusión, no son tan deseables para la formación de electrodos. Ejemplos de las muchas otras aleaciones que se pueden utilizar convenientemente son: Pb 25%, Sn 10%, Bi 63%, In 2%; Al 4%, Cu 1% y el resto de Zn; Cu 28%, Ag 72%, y diversos latones y bronces. Sin embargo, como en el caso de los metales relativamente puros, el coste, la resistividad, la facilidad de oxidación y el punto de fusión de una aleación afectan notablemente a su conveniencia para la realización de la presente invención.

En general, se ha encontrado deseable emplear como electrodos o conductores internos metales que no mojen fácilmente los pedacitos cerámicos y/o los tableros de circuito en los que se inyectan aquéllos. Evitando combinaciones en las que el material cerámico sea mojado fácilmente por el metal, es posible prevenir o reducir al mínimo depósitos superficiales indeseables del metal, los cuales requerirían eliminación para evitar un posible cortocircuito.

En la fabricación convencional de condensadores monolíticos no se presenta problema alguno en lo que respecta a proveer un electrodo terminal en cada extremo de las unidades de condensador para conectar eléctricamente los electrodos metálicos internos expuestos sobre aquéllos, ya que las pastas electródicas metálicas empleadas corrientemente

para este fin no requieren calentamiento a temperatura superior al punto de fusión de los electrodos internos. Lo mismo puede decirse de los condensadores monolíticos producidos por deposición de metal en estratos estructuralmente abiertos de pedacitos cerámicos calcinados por cualquiera de los procedimientos descritos en la citada solicitud de patente cuando el punto de fusión del metal así depositado es más elevado que la temperatura requerida para producir los electrodos terminales. Por el contrario, cuando el metal depositado en las áreas o estratos estructuralmente abiertos de los pedacitos cerámicos o tableros de circuito es líquido a una temperatura igual o inferior a la temperatura empleada en la aplicación de los electrodos terminales, como puede ocurrir en la realización del presente procedimiento, la provisión de dichos electrodos terminales puede presentar problemas.

En la fabricación de condensadores monolíticos por el procedimiento de la presente invención, se ha encontrado útil en muchos casos proporcionar barreras penetrables en los extremos de los pedacitos cerámicos antes de inyectar el metal fundido en los estratos estructuralmente abiertos de los pedacitos. Tales barreras deberían proveerse fácilmente, deberían ser de un material que tuviese un punto de fusión superior a la temperatura a la que se inyectan los electrodos internos metálicos, deberían ser resistentes al ataque

o disolución en el baño de metal fundido utilizado para los
electrodos internos. Dichas barreras permiten la evacuación
del aire de las áreas o estratos estructuralmente abiertos
de los pedacitos cerámicos calcinados tales como las produ-
5 cidas de acuerdo con cualquiera de los Ejemplos 1 a 5, y la
inyección en aquéllos de metal fundido para formar electro-
dos internos. Las barreras sirven también para restringir
el flujo procedente de tales áreas o estratos cuando se re-
duce la presión en el recipiente. Resultados análogos se ob-
10 tienen mediante el empleo de tales barreras sobre las caras
deseadas de estructuras de circuito de capa múltiple de acuer-
do con la invención.

Barreras penetrables adecuadas se pueden formar
de varios modos. Por ejemplo, cuando se utilizan metales de
15 punto de fusión bajo para infiltración de los cuerpos cerá-
micos unitarios, se puede aplicar un revestimiento de una
pasta electródica comercial a base de paladio-plata o de pa-
ladio-oro a las superficies de las rodajas sinterizadas en
las que están expuestos los estratos porosos, y puede calci-
20 narse dicho revestimiento de la manera convencional. El elec-
trodo final coherente así formado es penetrable al metal fun-
dido.

En los casos en que se requieren temperaturas más
altas para infiltración del metal en las áreas o estratos
25 porosos de los cuerpos cerámicos, se ha encontrado factible

5 aplicar sobre tales áreas o estratos en las caras de los cuerpos un revestimiento de un material cerámico que se calcina para formar una barrera cerámica penetrable y porosa. El material cerámico se puede aplicar a los pedacitos cerámicos
5 crudos y puede calcinarse al mismo tiempo que las últimas, o bien puede aplicarse a los pedacitos ya sinterizadas y calcinarse después.

El empleo de un electrodo final o terminal como barrera penetrable se describe en el ejemplo que sigue.

10

EJEMPLO 7

Se aplican electrodos finales o terminales porosos a una pluralidad de pedacitos cerámicos sinterizados sustancialmente semejantes a los producidos de acuerdo con el Ejemplo 1 por revestimiento de las caras extremas (esto es, las
15 caras sobre las cuales están expuestos los estratos porosos) de los pedacitos con una pasta electródica comercial de paladio-plata (DuPont Núm. 8198) y calcinación de los pedacitos así revestidos a aproximadamente 880°C, teniendo el ciclo de calcinación una duración aproximada de 1 hora.

20

Utilizando aparatos similares al utilizado en el Ejemplo 6, se disponen los pedacitos en un recipiente de presión calentado sobre un baño de estaño fundido que se mantiene aproximadamente a 315°C. Se cierra el recipiente y, por una conexión adecuada, se hace el vacío en el interior de
25 dicho recipiente a una presión de aproximadamente 60 mm de

mercurio para eliminar el aire de los estratos porosos de los pedacitos. Dichos pedacitos, que se han calentado ahora suficientemente para que no se produzca un choque térmico sustancial, se introducen luego en el baño de estaño y se au
5 menta la presión en el recipiente, suministrando un gas com
primido, tal como nitrógeno, a aquél, hasta aproximadamente $17,5 \text{ kg/cm}^2$. Los pedacitos se retiran luego de la masa fundida y, después de enfriar en el recipiente hasta por debajo del punto de fusión del estaño, se reduce la presión gaseosa en el recipiente y se retiran los pedacitos del recipiente, separándose en caso preciso el estaño adherido. La
10 inspección microscópica de los pedacitos fracturados revela que se ha forzado el paso del estaño al interior de los estratos porosos de aquéllos, y los pedacitos impregnados constituyen condensadores monolíticos muy satisfactorios.
15

Como se ha indicado arriba, las barreras penetrables empleadas en la inyección o impregnación de áreas estructuralmente abiertas no precisan ser electrodos terminales eléctricamente conductores. Los tres ejemplos que siguen
20 ilustran esto.

EJEMPLO 8

Se emplean bloques o pedacitos cerámicos sin calcinar tales como los preparados de acuerdo con el Ejemplo 4. Las caras extremas de una pluralidad de los pedacitos, es
25 decir, las superficies en las que están expuestas las capas

alternadas de la composición aplicada por estampado, se revisten, convenientemente por pintado, con la misma composición para estampado con estarcido que se aplica a las hojas de la composición cerámica dieléctrica, aglutinada con resina. Los pedacitos revestidos se someten después a calentamiento al aire para eliminar los materiales combustibles y se calcinan al aire a aproximadamente 1325°C para sinterizar el material cerámico. Los pedacitos cerámicos calcinados resultantes tienen estratos dieléctricos y estratos estructuralmente abiertos alternados, así como barreras extremas que son permeables al metal fundido.

Los pedacitos calcinados se impregnan con estaño fundido de la manera descrita en el Ejemplo 7. Después de retirar los pedacitos impregnados de metal del recipiente de presión, y enfriar, las barreras cerámicas y cualquier eventual cantidad indeseable de metal adherida a las superficies de los pedacitos se eliminan, por ejemplo, por chorroado con arena, y se aplican electrodos terminales eléctricamente conductores de acuerdo con cualquier procedimiento deseado. Los condensadores monolíticos resultantes son muy satisfactorios.

EJEMPLO 9

Se utilizan bloques o pedacitos cerámicos sin calcinar, tales como los producidos de acuerdo con el Ejemplo 5. En un procedimiento similar al del Ejemplo 8, las caras extremas de una pluralidad de los pedacitos se revisten, por pintado o por inmersión, con la composición líquida-

- da utilizada en el Ejemplo 5 para colar las láminas empleadas en la formación de los estratos porosos en los pedacitos. Los pedacitos revestidos se calientan luego al aire para eliminar por combustión las materias combustibles, y se sinterizan del modo descrito en el Ejemplo 5 para obtener pequeños cuerpos cerámicos con estratos porosos que se pueden inyectar con metal a través de las barreras cerámicas porosas y estructuralmente abiertas formadas durante la sinterización.
- 10 Los pedacitos calcinados se impregnan con una aleación metálica fundida constituida por 72% de Ag y 28% de Cu empleando en esencia el procedimiento descrito en el Ejemplo 7. La temperatura de la aleación durante la impregnación es preferiblemente de aproximadamente 880°C. Cuando los
- 15 pedacitos se impregnan y se enfrían, y después de chorreado con arena para eliminar las barreras cerámicas si ello es necesario para obtener un contacto eléctrico satisfactorio con los electrodos internos, se aplican terminales extremos conductores para formar condensadores monolíticos.
- 20 En los dos ejemplos inmediatamente anteriores, las barreras cerámicas se aplican a las superficies extremas de los pedacitos cerámicos antes de sinterizar estos últimos, y son, por consiguiente, sinterizadas al mismo tiempo. En el ejemplo que sigue, se aplica una barrera cerámica
- 25 penetrable a los pedacitos subsiguientemente a la sinteriza

ción de los mismos.

EJEMPLO 10

Se prepara una pasta que puede extenderse fácilmente, mezclando vidrio de borosilicato finamente dividido, que
5 tiene un punto de fusión de aproximadamente 1080°C en una
proporción en peso de aproximadamente 1:2 con un vehículo lí-
quido formado por 80 ml de aceite de pino, 14 g de resina
acrílica, 1,5 g de agente dispersante de lecitina y canti-
dad suficiente de etil-celulosa, aproximadamente de 1 a 2 g,
10 para impartir la viscosidad deseada. Esta pasta se aplica
extendiéndola sobre las caras extremas (en las que están ex-
puestos los estratos porosos) de pedacitos cerámicos sinte-
rizados tales como los que se producen de acuerdo con el
Ejemplo 5. Los pedacitos revestidos se calientan luego a
15 aproximadamente 790°C para eliminar por combustión el vehí-
culo de la pasta aplicada y proporcionar una barrera porosa
de vidrio sinterizado sobre las caras extremas de los peda-
citos.

Los pedacitos así preparados se impregnan con plomo
20 fundido por el mismo procedimiento empleado en la impreg-
nación con metal de los pedacitos descritos en el Ejemplo
7, siendo la temperatura del baño de plomo durante la impreg-
nación aproximadamente 450°C. Después de chorrear con arena
o eliminar de cualquier otro modo las barreras de vidrio y
25 cualesquiera depósitos metálicos superficiales indeseados,

los pedacitos se pueden convertir en condensadores monolíticos satisfactorios proporcionando electrodos terminales finales por cualquier procedimiento conocido o deseado.

5 Experimentos numerosos han demostrado que por el procedimiento de la presente invención pueden producirse con
10 condensadores monolíticos con electrodos internos de metal base infiltrado, con capacitancias sustancialmente iguales a las de condensadores monolíticos del mismo tamaño y número de capas producidos por procedimientos convencionales con
15 electrodos internos de metal noble. Esto se ha demostrado con composiciones dieléctricas que tienen constantes dieléctricas relativamente altas, así como con composiciones dieléctricas que tienen constantes dieléctricas relativamente bajas.

15 La estructura obtenida cuando se proporciona una barrera permeable sobre una cara extrema de un pedacito cerámico preliminar a la formación de un condensador monolítico, se ilustra en la Figura 8 de los dibujos que se adjun
20 tan. En esta figura, que es una vista en corte ampliada y fragmentaria, los estratos 70 representan el material dieléctrico cerámico sinterizado, el número 71 designa los estratos estructuralmente abiertos, que alternan con los estratos mencionados en primer lugar, en los cuales se inyecta metal
25 fundido para formar electrodos internos, y el número 72 designa la barrera penetrable estructuralmente abierta a tra-

vés de la cual se inyecta el metal fundido. La exposición de la Figura 8 es en cierto modo diagramática, ya que cuando se utiliza una barrera cerámica penetrable, la misma se sinteriza de tal manera al pedacito cerámico que resulta una composición unitaria, y con frecuencia no existe línea neta alguna de demarcación entre la barrera y el pedacito.

5

Como estará claro para los expertos en la técnica, la permeabilidad de las barreras penetrables empleadas se puede ajustar según se desee. Esto puede hacerse, por ejemplo, por la inclusión de cantidades mayores o menores de material que pueda eliminarse por combustión, tal como negro de humo, en las composiciones utilizadas para proporcionar tales barreras, y/o por ajuste del tamaño de partícula de los materiales sólidos en dichas composiciones. Otros procedimientos para dicho ajuste se pueden emplear en caso deseado. Se entenderá que, en algunos casos, pueden aplicarse electrodos terminales a los cuerpos, por cualquier método de seado, sobre las barreras cerámicas penetrables subsiguientemente a la inyección de metal a través de éstas en áreas estructuralmente abiertas del cuerpo. No obstante, para asegurar un contacto eléctrico satisfactorio entre tales electrodos y los electrodos internos infiltrados, frecuentemente es deseable eliminar las barreras antes de la aplicación de los electrodos terminales. Esto puede hacerse, como se ha indicado arriba, fácilmente por chorreado con arena.

10

15

20

25

Aunque los Ejemplos 6 a 10 están orientados a la producción de condensadores monolíticos por la inyección de metal en los estratos estructuralmente abiertos de pedacitos cerámicos sinterizados, es evidente que pueden utilizarse técnicas semejantes, con inclusión del empleo de barreras penetrables, si se desea, para proporcionar conductores en estructuras de circuito de capa múltiple tales como las que se describen en esta memoria.

La presión requerida para la impregnación de áreas estructuralmente abiertas de pedacitos cerámicos o estructuras cerámicas de circuito de capa múltiple con metal fundido de acuerdo con la invención variará con el tamaño de los espacios vacíos existentes en aquéllos y con el tamaño de las interconexiones existentes entre ellos. La presión requerida está afectada también por la viscosidad del metal fundido y por la energía superficial del mismo con relación a la del material cerámico estructuralmente abierto. En algunos casos, puede ser necesario realizar experimentos previos para determinar la presión óptima a emplear. Sin embargo, se ha encontrado que en el empleo de metales de puntos de fusión intermedios y bajos no son precisas presiones mayores de aproximadamente $17,5 \text{ kg/cm}^2$. Debe entenderse que el tamaño de los poros o espacios vacíos en una barrera penetrable puede, si se desea, ser menor que el de las áreas estructuralmente abiertas del cuerpo sobre el que se aplica la barrera.

Se pueden formar electrodos finales o terminales no sólo con pastas electródicas metálicas de tipos convencionales, sino también, en caso apropiado, aplicando a las caras de los cuerpos revestimientos de pinturas metálicas conductoras de secado al aire, níquel no electrolítico, aleación indio-galio, y metal pulverizado con pistola. Puede observarse que usualmente se deposita metal pulverizado por aspersión a la llama o al arco eléctrico, en una capa más o menos porosa. Por tanto, tales depósitos pueden utilizarse, si se desea, como barreras penetrables conductoras.

Los condensadores monolíticos de acuerdo con la presente invención pueden variar ampliamente en tamaño. No sólo pueden modificarse las dimensiones del condensador, sino que puede ser diferente también el número y el espesor de los estratos contenidos en el mismo. Aun cuando en la mayor parte de los casos se prefiere hacer los estratos dieléctricos más gruesos que las capas conductoras, esto puede alterarse, en caso deseado. Pueden fabricarse fácilmente condensadores tan pequeños como de 2,0 mm x 3,0 mm x 0,9 mm con 20 estratos dieléctricos tan delgados como de aproximadamente 0,03 mm y 19 estratos porosos tan delgados como de aproximadamente 0,015 mm, y por supuesto es posible fabricar condensadores de mayor tamaño. Pueden obtenerse condensadores de cualquier capacitancia deseada de acuerdo con la invención por una aleación apropiada del material dieléctri-

co y del tamaño, espesor, y número de los estratos. Se entenderá que una o más hojas o láminas dieléctricas suplementarias o adicionales se pueden disponer en el fondo y/o en la parte superior de una pila de hojas o láminas dieléctricas y hojas o láminas alternadas que contengan una composición cerámica adaptada para formar estratos porosos. Esto se realiza frecuentemente para dar resistencia mecánica adicional a los condensadores y/o para ajustar su grosor. Pueden emplearse una o varias hojas sin estampar de una composición cerámica dieléctrica. No obstante, la presencia de una película cerámica estampada sobre la película u hoja dieléctrica superior de tal pila, ordinariamente no será perjudicial, ya que después de sinterizar el depósito poroso expuesto, o bien no contendrá un material de electrodo, o tal material podrá separarse fácilmente, por ejemplo por chorreado con arena.

En la descripción y los ejemplos que anteceden, las hojas de material cerámico dieléctrico y/o potencialmente poroso, y los condensadores formados a partir de las mismas son rectangulares. Sin embargo, la presente invención comprende condensadores de otras formas. Así, si se desea, los condensadores monolíticos de acuerdo con la invención pueden ser de forma triangular. En tal caso, evidentemente, los estratos porosos alternados y los electrodos formados en ellos no pueden exponerse sobre caras de borde opuestas. Por consiguiente, se comprenderá que en las reivindicaciones del apéndice el término "región de borde" se emplea en

sentido extenso para indicar un área sobre una cara de borde de un cuerpo cualquiera que sea la geometría del cuerpo y con indiferencia de que dicho cuerpo posea un solo borde o una pluralidad de ellos.

5 Los términos de posición o dirección, tales como superior, inferior, izquierda, derecha, etc., utilizados en esta memoria, hacen referencia a los dibujos que se adjuntan, y no deben interpretarse como limitantes de la invención, ni requieren posición específica alguna de los condensadores
10 de que se trate.

 Excepto que se indique otra cosa, las proporciones, los porcentajes y las partes a que se hace referencia en esta memoria son proporciones, porcentajes y partes en peso.

 De la descripción que antecede se deducirá eviden
15 temente que son posibles muchas variaciones y modificaciones de la presente invención sin apartarse del espíritu de la misma. Por ejemplo, en lugar de emplear hojas de material cerámico dieléctrico o aislante en polvo temporalmente aglu
20 tinadas que están formadas como entidades distintas, pueden formarse películas semejantes a láminas de tal material en un medio o vehículo adecuado por estampado con estarcido so
25 bre láminas o capas subyacentes. Asimismo, por ejemplo, en lugar de estampar con estarcido las composiciones que desarrollan porosidad en la calcinación, tales composiciones se pueden aplicar por pintado o de otras maneras. Ulteriormen-

te, aun cuando se desea un cuerpo que se soporte por sí mismo para la calcinación, la pila de hojas o de hojas y capas sobre las mismas no precisa ser prensada para consolidar la pila. En algunos casos, por ejemplo, la laminación de la pila a medida que se fabrica proporcionará una consolidación suficiente. Asimismo, si se desea, las áreas o estratos estructuralmente abiertos se pueden llenar parcialmente con metal por cualquiera de los procedimientos descritos en la citada solicitud de patente asimismo pendiente, Núm. de Serie 134.689, y se puede inyectar metal adicional en las áreas o estratos parcialmente llenos por el procedimiento de la presente invención. En tal caso, el metal inyectado o infiltrado puede ser el mismo que el introducido primeramente, o puede utilizarse un metal diferente.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 24 de Julio de 1972, bajo el Nº 274.668, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención, propia y nueva, que se

presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Certificado de Adición en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1a.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 401.743, solicitada el 14 de Abril de 1972, por "Procedimiento para formar un condensador monolítico", según las cuales se realizan las operaciones de: proporcionar láminas de una composición cerámica finamente dividida aislante o dieléctrica aglutinada con un aglutinante fugaz, composición que forma una capa densa cuando
10 se calcina a una temperatura de sinterización, introducir entre dichas láminas un depósito de una segunda composición que tiene un aglutinante fugaz, desarrollando dicha composición una estructura abierta cuando se calcina; consolidar una pluralidad de dichas láminas y de los depósitos
15 intercalados para obtener así un cuerpo aglutinado pasajeramente que se soporta por sí mismo; calentar dicho cuerpo para eliminar dicho aglutinante fugaz; calcinar dicho cuerpo a temperatura de sinterización para producir un cuerpo monolítico sinterizado que tiene áreas de material cerámico denso y áreas estructuralmente abiertas que
20 tienen espacios vacíos interconectados, extendiéndose cada una de tales áreas estructuralmente abiertas hasta una región de borde de dicho cuerpo monolítico, estando provistas
25 dichas regiones de borde de dicho cuerpo monolítico sinteri-

zado con barreras penetrables, y forzándose la entrada de dicho metal fundido a través de dichas barreras hasta el interior de dichas áreas estructuralmente abiertas; y proporcionar un material conductor en dichas áreas estructuralmente abiertas por impregnación de las mismas con metal fundido.

2a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1a, según las cuales se hace el vacío en dichas áreas estructuralmente abiertas antes de la impregnación con metal fundido.

3a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1a, según las cuales dichas áreas estructuralmente abiertas comprenden material que tiene una red de poros interconectados.

4a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1a, según las cuales dichas barreras penetrables son electrodos terminales extremos.

5a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1a, según las cuales dichas barreras penetrables son de material cerámico.

6a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1a, según las cuales en dicho cuerpo monolítico sinterizado, dichas áreas de material cerámico denso y dichas áreas estructuralmente abiertas forman estratos alternantes.

7a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 6a, según las cuales en dichas áreas estructuralmente abiertas

se hace el vacío antes de la impregnación con metal fundido.

5 8ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 6ª, según las cuales dichas áreas estructuralmente abiertas comprenden material que tiene una red de poros interconectados.

10 9ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 6ª, según las cuales dichas regiones de borde de dicho cuerpo monolítico se proveen de barreras penetrables y dicho metal fundido se ve forzado a entrar a través de dichas barreras hasta el interior de dichas áreas estructuralmente abiertas.

15 10ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 9ª, según las cuales dichas barreras penetrables son electrodos terminales extremos.

11ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 9ª, según las cuales dichas barreras penetrables son de material cerámico.

20 12ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 10ª, según las cuales dichas áreas estructuralmente abiertas comprenden un material que tiene una red de poros interconectados y se hace el vacío en tales áreas antes de la impregnación con metal fundido.

25 13ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 11ª, según las cuales dichas áreas estructuralmente abiertas

comprenden un material que tiene una red de poros interconectados y se hace el vacío en tales áreas antes de la impregnación con metal fundido.

5 14a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1a, según las cuales se habilitan una pluralidad de áreas de composición cerámica densa aislante o dieléctrica y un área de material cerámico que tiene una estructura abierta entre dichas áreas primeramente mencionadas, extendiéndose dicha área estructuralmente abierta hasta una región de borde de dicho cuerpo y teniendo una porción sustancial de su volumen constituida por espacios vacíos interconectados, comprendiendo dicho procedimiento impregnar dicha área estructuralmente abierta con metal fundido.

10 15 15a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 14a, según las cuales dicha área estructuralmente abierta se hace el vacío antes de la impregnación con metal fundido.

20 16a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 14a, según las cuales dicha área estructuralmente abierta comprende un material que tiene una red de poros interconectados.

25 17a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 14a, según las cuales se provee una barrera penetrable sobre dicha región de borde de dicho cuerpo y dicho metal fundido se ve forzado a entrar a través de dicha barrera hasta dicha área estructuralmente abierta.

18^a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 17^a, según las cuales dicha barrera penetrable es un electrodo terminal extremo.

5 19^a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 17^a, según las cuales dicha barrera penetrable está constituida por un material cerámico.

10 20^a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 17^a, según las cuales existe una pluralidad de dichas áreas estructuralmente abiertas que forman estratos separados distanciados estructuralmente abiertos.

21^a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 20^a, según las cuales dichos estratos estructuralmente abiertos alternan con estratos de composición cerámica densa dieléctrica.

15 22^a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 21^a, según las cuales dichos estratos estructuralmente abiertos se extienden hasta regiones de borde de dicho cuerpo, y estratos alternados de dichos estratos estructuralmente abiertos se extienden hasta la misma región de borde.

20 23^a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 21^a, según las cuales se hace el vacío en dichos estratos estructuralmente abiertos antes de la impregnación con metal fundido.

25 24^a.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 21^a, según las cuales dichos estratos estructuralmente abier-

tos comprenden un material que tiene una red de poros interconectados.

5 25ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 22ª, según las cuales se proveen barreras penetrables sobre las caras externas de dicho cuerpo que cubren dichas regiones de borde, y dicho metal fundido se ve forzado a entrar a través de dichas barreras hasta dichos estratos estructuralmente abiertos.

10 26ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 25ª, según las cuales dichas barreras penetrables son electrodos terminales extremo.

 27ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 25ª, según las cuales dichas barreras penetrables son de material cerámico.

15 28ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 26ª, según las cuales dichos estratos estructuralmente abiertos comprenden un material que tiene una red de poros interconectados y se hace el vacío en dichos estratos antes de la impregnación con metal fundido.

20 29ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 27ª, según las cuales dichos estratos estructuralmente abiertos comprenden un material que tiene una red de poros interconectados, y se hace el vacío en tales estratos antes de la impregnación con metal fundido.

25 30ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 401.743, solicitada el 14 de Abril de

1972, por: "Procedimiento para formar un condensador monolítico".

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

Esta Memoria consta de cincuenta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 MAY 1977

P.A.

Alberto de Eizaburu

Per Poder

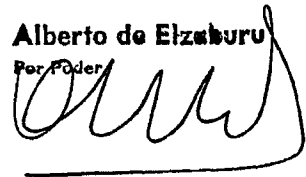


Fig. 1

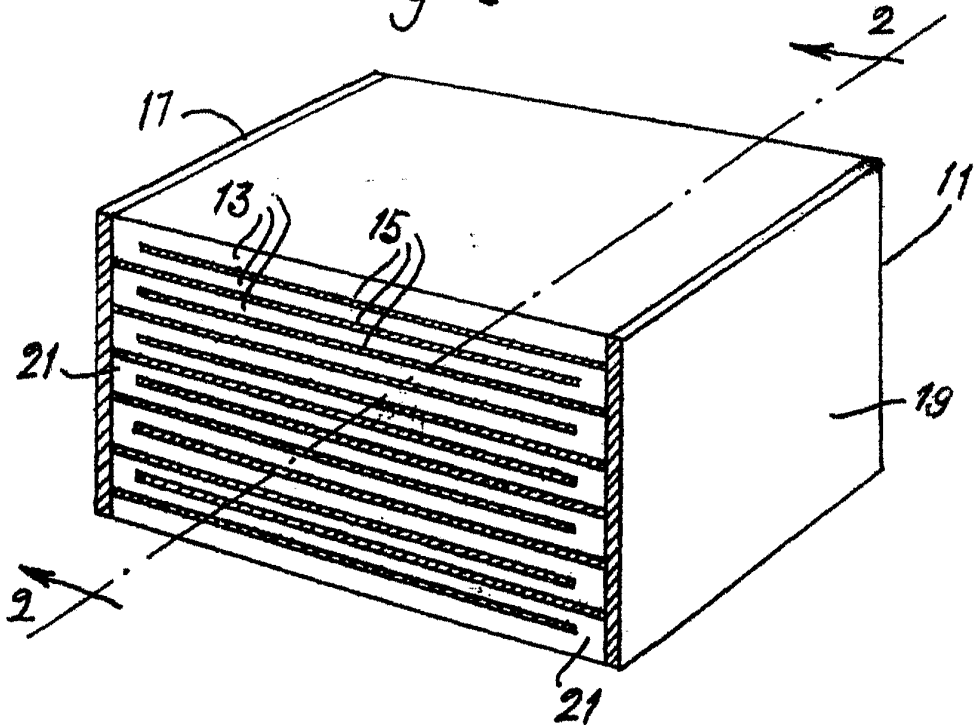
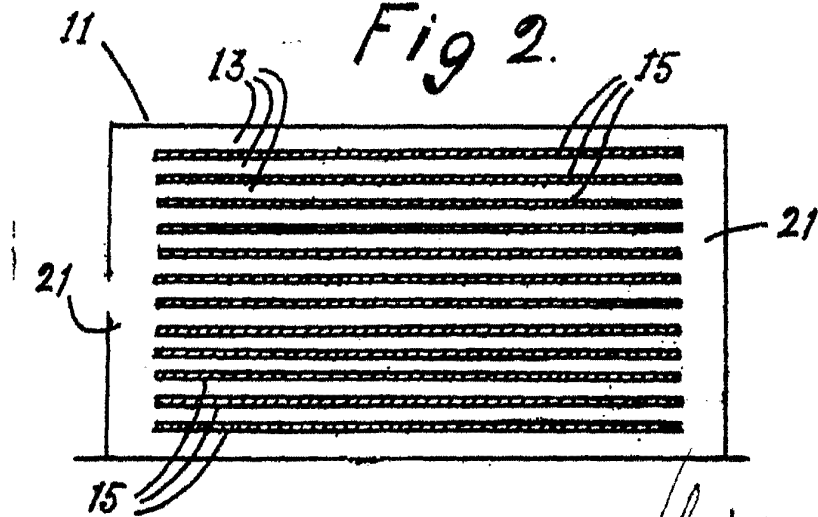


Fig. 2



Alberto de Fozoluru
Per Fozoluru

Fig. 3.

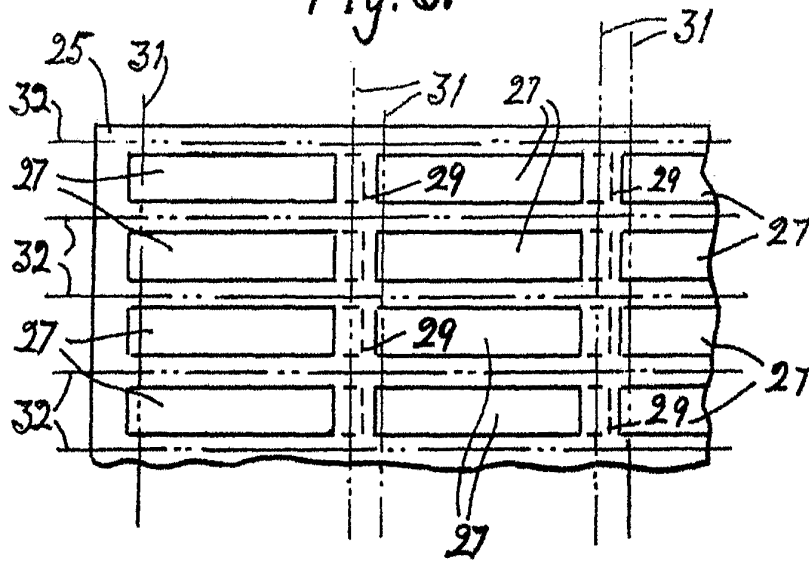
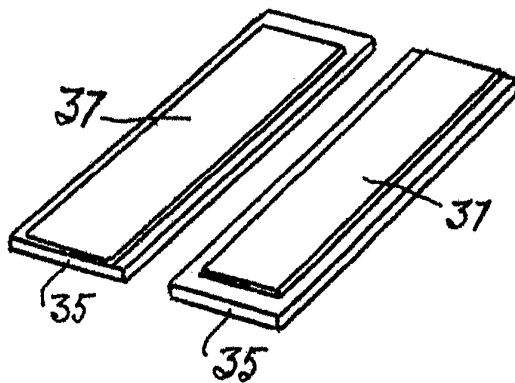


Fig. 4.



Alber & Co. Engineers
Per Patent

Fig. 5.

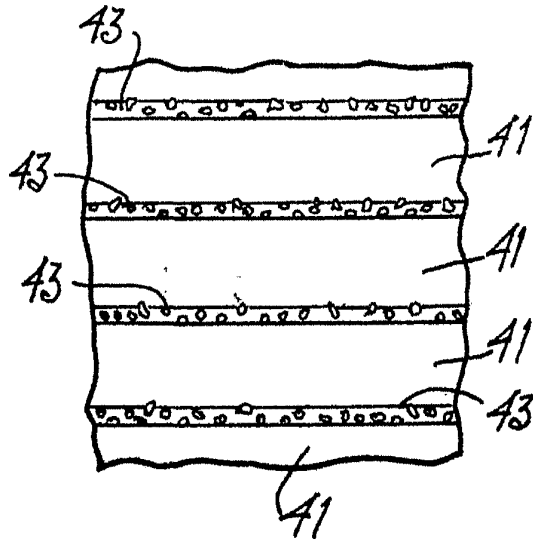
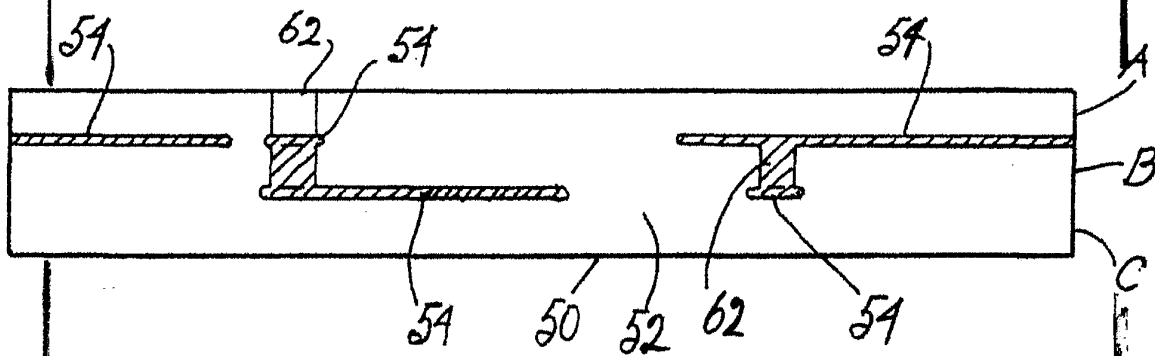


Fig. 6.



Alberto de Elizaburu
Per Fecit

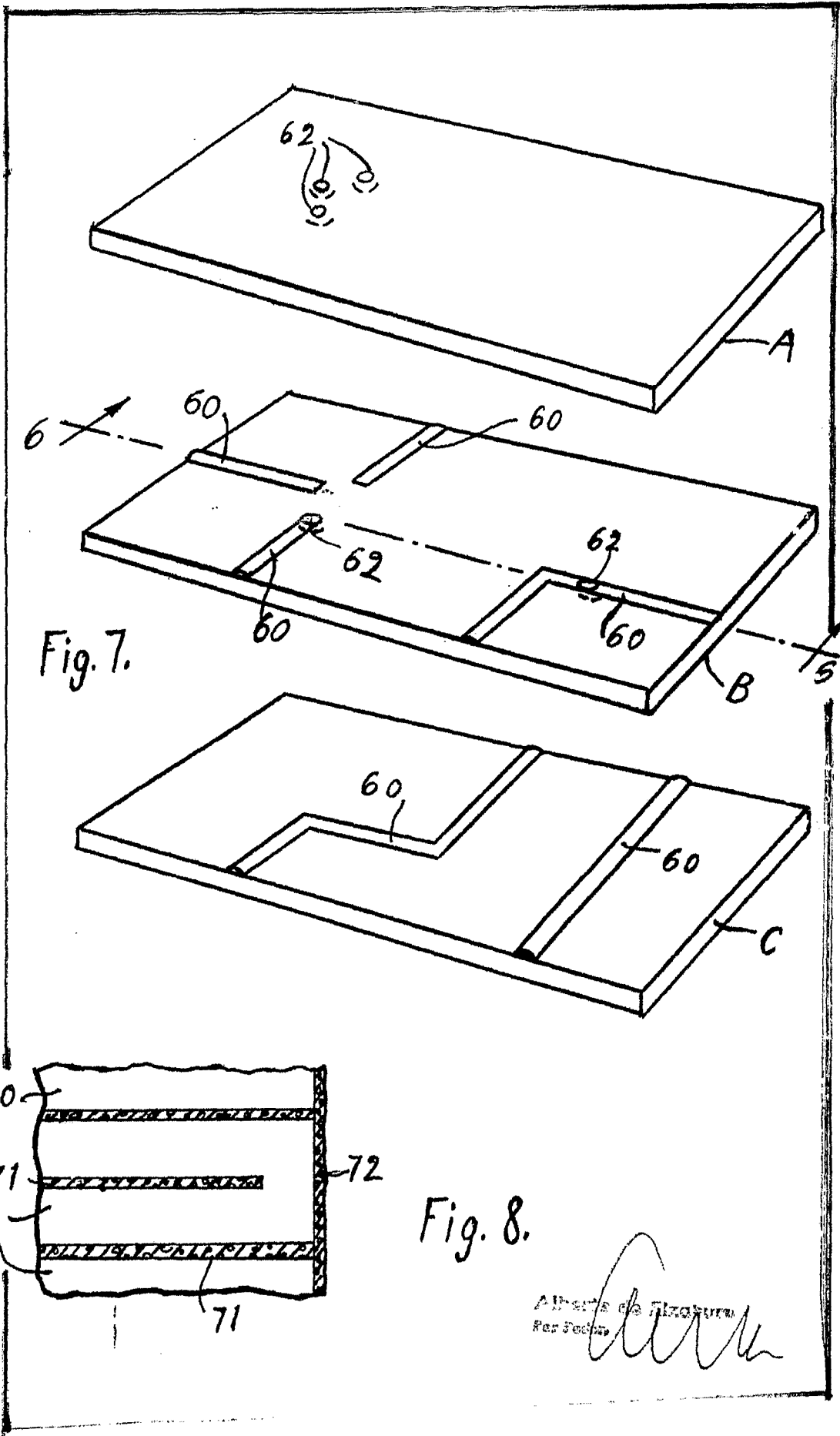


Fig. 7.

Fig. 8.

Alberto de Alzoburn
Per Fedin