

429324

26 AGO.



P.-58.382

Case A-70C
Spain

CO4B

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años
a nombre de NL INDUSTRIES, INC.

entidad norteamericana

con domicilio en 111, Broadway, Nueva York, N.Y., Es
tados Unidos de América

por: "PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR CUERPOS CERAMICOS
SINTERIZADOS". (Clase Internacional CO4b).

20.8.74

- 1 -



La invención de la presente solicitud de pa
tente se refiere a la formación de electrodos y/o con
ductores en cuerpos cerámicos dieléctricos o aislan-
tes, y se refiere particularmente a proporcionar ta-
5 les electrodos y/o conductores por un método que evi
ta la necesidad de calcinarlos al mismo tiempo que
se calcinan los cuerpos cerámicos con los que están
asociados. Son ejemplos de productos que pueden ser
producidos según la invención los condensadores mono
10 líticos y estructuras de circuito en multicapas tales
como las usadas para circuitos integrados híbridos.

Los condensadores cerámicos han estado en
uso durante muchos años, y para muchos fines han reem
plazado a los condensadores de papel, de mica y de
15 otros tipos, debido a la relativamente alta constan-
te dieléctrica del titanato de bario y ciertos otros
materiales cerámicos disponibles. Ello ha permitido
la producción de cuerpos en miniatura de alta capaci
dad, y se han desarrollado métodos de compresión a al
20 ta velocidad, para reducir los costes de producción.
Sin embargo, aún ha habido demanda de capacidades inclu
so mayores en cuerpos muy pequeños. Para satisfacer
esta demanda se han producido condensadores cerámicos
monolíticos en multicapas.

25 Aunque hay muchas variantes de procedimien-

tos en uso para producir tales condensadores cerámicos monolíticos, en un procedimiento típico se usa una espátula para producir por vertido sobre una superficie lisa no absorbente una capa delgada de una composición dieléctrica cerámica adecuada, mezclada con una solución de un aglutinante orgánico. Una vez seca la capa, la hoja 2 resultante puede ser cortada en pequeños trozos de forma rectangular, a los que se aplica por un método de serigrafía una pasta formadora de electrodo de un metal noble, tal como platino o paladio, de tal manera que quede un margen alrededor de tres lados del revestimiento metálico, pero que la pasta de electrodo se extienda hasta un borde de la pequeña hoja. Luego se apila una pluralidad de las hojas que tienen pasta de electrodo sobre ellas, teniendo las hojas alternas la pasta de electrodo extendiéndose hasta bordes opuestos. Después, la pila de hojas es consolidada y calentada para expulsar o descomponer los aglutinantes orgánicos de la hoja y pasta formadora de electrodo, y para sintetizar la composición dieléctrica en un cuerpo unitario que tiene electrodos expuestos alternadamente sobre cada extremo, de manera que los expuestos en cada extremo pueden ser conectados eléctricamente entre sí por metalización de los extremos del cuerpo.

26 180-107



Así se obtiene un condensador que puede tener desde unas pocas hasta gran número de capas dieléctricas cerámicas muy delgadas (a menudo de 0,05 mm o menos), siendo común que tenga 50 o más. Tales condensadores tienen densidades de capacidad muy grandes, y por tanto se permite el uso de unidades extremadamente pequeñas en muchos circuitos.

Por la descripción que antecede puede verse que hay un gasto considerable implicado en la producción de condensadores cerámicos monolíticos, debido a la necesidad de usar electrodos de metal noble. Los electrodos de plata, tales como los que se usan comúnmente con otros condensadores cerámicos, son generalmente inadecuados en éstos, debido a que se requiere una calcinación a alta temperatura tras aplicar los electrodos.

Por tanto, uno de los objetos de la presente invención es proporcionar un procedimiento por el que se puede reducir el coste de los condensadores cerámicos monolíticos, por eliminación del uso de electrodos de metal noble.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para fabricar artículos cerámicos que tienen en ellos áreas conductoras, el cual no requiere calcinación del material conductor al mismo

tiempo que se forma por calcinación el artículo cerámico.

5 También es un objeto de la presente invención la producción de estructuras de circuito en multicapas para circuitos integrados híbridos, donde se proporcionan conductores para la unión de componentes, a diversos niveles, en un substrato o matriz cerámico.

10 Los dos primeros de los objetos antes mencionados 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 impenetrable, y estando formados por material cerámico dieléctrico con
15 una constante dieléctrica relativamente alta, y siendo los estratos del otro tipo de material cerámico, pero caracterizado por un alto grado de porosidad asociada. Los estratos de un tipo alternan en todo el espesor del cuerpo con los estratos del otro tipo. Esto
20 se hace introduciendo entre hojas de una composición dieléctrica cerámica en polvo 4, aglutinada con un aglutinante temporal, un depósito de un material cerámico en polvo aglutinado temporalmente que por calcinación desarrolle una red de poros interconectados,
25 consolidando una pluralidad de tales hojas con



depósitos interpuestos, y calcinando la masa consoli
dada, para sinterizarla. Los estratos porosos alter
nados se extienden hasta un par de regiones de bor
de diferentes del cuerpo sinterizado; sin embargo,
5 debido a que los depósitos del segundo material cerá
mico de los mencionados, y por tanto los estratos
porosos, tienen un área más pequeña que la de los es
tratos dieléctricos densos, las otras regiones de
borde del cuerpo calcinado, y el interior del mismo
10 inmediatamente adyacente a las regiones mencionadas
en último lugar, están compuestos exclusivamente por
material dieléctrico.

Los cuerpos cerámicos monolíticos, tras cal
cinar, son convertidos en condensadores disponiendo
15 un material conductor en las áreas porosas dentro de
los cuerpos. Esto puede hacerse de varias maneras,
según se describe más adelante. El material conductor
puede ser introducido en las áreas porosas directa
mente, o se puede introducir un material que luego se
20 descomponga y/o reaccione, formando un material con
ductor en las áreas que tienen poros interconectados.
En cualquier caso, se forma así un condensador mono
lítico que tiene una capacidad muy alta por unidad de
volumen; que puede ser provisto de electrodos de ter
25 minación en las regiones en que está expuesta el ma

terial conductor; y que no requiere electrodos interiores de metal noble.

Se emplea una técnica muy similar para producir estructuras de circuito en multicapas. En tal producción se da a unas hojas delgadas de un material aislante cerámico en polvo, temporalmente aglutinado con un aglutinante fugaz, la pauta de líneas, bloques y similares de una composición cerámica (que puede ser denominada pseudoconductor) que por calcinación se haga porosa, estando interconectados los poros en ella. Después, las hojas son apiladas, compactadas y calcinadas, para producir cuerpos sinterizados con áreas porosas predeterminadas, en las que se introduce un material conductor o una composición de la que se forme un material conductor.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es una vista en sección, aumentada, de un condensador cerámico monolítico acabado, según la presente invención.

La figura 2 es una vista en sección según el plano de la línea 2--2 de la figura 1.

La figura 3 es una vista en planta de una



hoja aglutinada de una composición cerámica dieléctrica que tiene depositada sobre ella, según una cierta pauta, una composición cerámica adecuada para la formación de un estrato poroso.

5 La figura 5 es una vista de detalle en sección, más aumentada, de un cuerpo según la presente invención, tras montaje y sinterización de una pluralidad de hojas tales como las que se muestran en la figura 4.

10 La figura 6 es una vista en sección, aumentada, de una estructura de circuito cerámico en multicapas, según la presente invención. Y

15 La figura 7 es una vista en despiece ordenado, aumentada, que muestra las varias hojas cerámicas que forman la estructura que se muestra en la figura 6, con pseudoconductores en ellas.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

20 En términos generales, un procedimiento preferido para preparar condensadores cerámicos monolíticos según la presente invención es como sigue:

25 Con ayuda de un agente formador de película adecuado, que puede ser eliminado por calor, se da forma de película delgada a un material cerámi-

26 AGO 1974

co dieléctrico adecuado, finamente dividido. Tras se
car, la película es cortada en hojas de tamaño adecua
do. Luego se aplica sobre estas hojas, según una pau
ta deseada, una delgada capa, película o revestimiento
5 to de una pasta o similar adecuada, que contenga un
aglutinante fugaz o que pueda ser eliminado por ca-
lor y una composición cerámica en polvo que cuando
sea calcinada a las temperaturas de sinterización for
mará una estructura con una retícula de poros inter
10 conectados, en vez de hacerse densa y compacta. Una
pluralidad de las hojas cerámicas así revestidas es
montada en relación de apilamiento, es consolidada
en forma de bloque y es cortada en bloques menores o
pastillas. Estas últimas son calentadas para elimi-
15 nar los agentes 7 aglutinantes temporales formadores
de película, y luego son calentadas más, hasta una
temperatura alta, al aire, para producir pequeños
cuerpos sinterizados coherentes con estratos cerámi
cos dieléctricos densos alternando con estratos ce-
20 rámicos porosos. En cada una de las patillas los es
tratos porosos se extienden hasta una cara de borde,
y por tanto pueden experimentar infiltración o ser
impregnadas con un material conductor o con un com-
puesto o que reaccione en los poros conectados de los
25 estratos porosos, para proporcionar en ellos un de

26 AGO 1974



pósito conductor. Por infiltración o impregnación adecuadas, y si es necesario por descomposición o reacción adecuada para formar tales depósitos conductores, se obtiene una estructura en la que alternan capas de material dieléctrico y conductor, proporcionando así un condensador monolítico.

Los dibujos representan una de tales estructuras, ilustrando las figuras 1 y 2, a escala aumentada y exagerada, un condensador 11 monolítico que tiene unas capas 13 delgadas de material dieléctrico con unas capas 15 más delgadas de material conductor interpuestas entre las capas 13. Como se verá en la figura 1, las capas 15 están formadas de manera que cada capa alterna se extiende hasta las caras extremas opuestas del condensador y están conectadas eléctricamente entre sí por metalización de los extremos de manera adecuada, conocida, para proporcionar los electrodos 17 y 19 extremos o terminales. Donde no hay material conductor interpuesto, como se muestra en 21, las capas 13 dieléctricas están unidas.

En la figura 3 se muestra una película 8 u hoja 25 de material dieléctrico temporalmente aglutinado, sobre la que se ha imprimido en pequeñas áreas 27, formando una pauta, una pasta o similar que con

26 AGO 1974

tiene un aglutinante fugaz y una composición cerámica que por calcinación a temperaturas de sinterización formará una estructura porosa con poros interconectados.

5 En la figura 4 se muestran, aumentadas, dos
pequeñas hojas 35 delgadas de material dieléctrico
aglutinadas con un aglutinante fugaz, teniendo sobre
sí cada una de las hojas 35 una capa, película o re-
vestimiento 37 de una composición cerámica, aglutina-
10 da temporalmente, que por calcinación formará una es-
trutura sinterizada con una retícula de poros inter-
conectados. Las hojas 35, que pueden estar formadas
individualmente o cortando de forma apropiadas unas
hojas más grandes, tales como las hojas 25 (figura 3),
15 están dispuestas de manera que cuando sean superpues-
tas o apiladas los extremos de las capas 37 que se
extienden hasta los bordes de las hojas estarán en
extremos opuestos de la pila. Cuando una pluralidad
de tales hojas es apilada y calcinada a temperaturas
20 de sinterización, se obtiene una estructura como la
que se muestra en la figura 5.

25 En la figura 5 se muestra, más aumentada,
una vista parcial en sección de un cuerpo sinteriza-
do según la presente invención, con estratos 41 die-
léctricos y estratos 43 porosos alternados, estando



adaptados estos últimos para recibir un material con ductor.

En los siguientes ejemplos se exponen detalles de la producción de condensadores cerámicos monolíticos según la presente invención. 9

EJEMPLO 1

Se emplea una composición dieléctrica cerámica sin calcinar consistente en 93% de titanato de bario ($BaTiO_3$) y 7% de zirconato de bismuto ($Bi_2O_3 \cdot 3ZrO_2$). Una mezcla de 100 g de la composición dieléctrica en forma finamente dividada (tamaño de partícula de aproximadamente $1,5/\mu m$) con 65 ml de tolueno, 3 g de ftalato de butil-bencilo, 10 ml de dicloroetano y 4 ml de ácido acético es molida en molino de bolas durante 4 horas. Luego se añaden lentamente al producto molido en molino de bolas, con agitación, 40 ml adicionales de dicloroetano y 8 g de etilcelulosa. Si se necesita eliminar burbujas, se puede continuar lentamente la agitación durante varias horas. Se forma con una cuchilla rascadora, sobre una hoja de vidrio en placa liso, una película de la mezcla de aproximadamente 610 mm por 102 mm de área, por 0,051 mm de espesor. Cuando se seca la película, la



hoja así formada es retirada y se cortan de ella pe
queñas hojas o láminas rectangulares, de aproximada
mente 102 mm por 51 mm.

La composición para los estratos porosos se
5 forma con una se gunda composición cerámica consis-
tente en 66,94% de carbonato de bario (BaCO_3), 27,1%
de dióxido de titanio (TiO_2), 3,32% de óxido de bis
muto (Bi_2O_3) y 2,64% de óxido de zirconio (ZrO_2), to
dos en forma de polvo, mezclados en proporción de
10 1:1 en peso con un vehículo del tipo conocido como
medio de escobilla, que está compuesto por 80 ml de
aceite de pino, 14 g de resina acrílica y 1,5 g de
lecitina como agente de dispersión, a los que se aña
de 1,3% (basado en el peso total de todos los 10 de
15 más ingredientes de la composición) de etilcelulosa,
para aumentar la viscosidad. El tamaño medio de par
tícula del TiO_2 de la composición es, preferiblemen-
te, de aproximadamente 5 a 10 μm , y los tamaños de
partícula de los demás ingredientes cerámicos usa-
20 dos tienen preferiblemente unos valores medios de
aproximadamente 1 a 2 μm . Esta composición es apli-
cada por serigrafía, con un espesor de aproximadamente
0,038 mm, según una pauta repetida tal como la que
se muestra en la figura 3, sobre las pequeñas hojas
25 de composición dieléctrica formadas según se ha des

26 AGO.



crito antes. Las hojas imprimidas son ordenadas y api
ladas luego en grupos de 10, de manera que las pau-
tas imprimidas sobre hojas alternas estén desplaza-
das. Las líneas 29 de trazos de la figura 3 indican
5 la posición de la pauta imprimida sobre las hojas de
encima y/o debajo de la hoja 25, cuando las hojas es-
tán apiladas. Las hojas apiladas son comprimidas a
aproximadamente 85°C y 28 kg/cm², para formar bloques.
Después, los bloques son cortados por medio adecuados,
10 tales como cuchillas, para formar bloques menores o
pastillas, realizándose el corte a lo largo de líneas
tales como las líneas 31 y 32 de trazos, de manera
que en cada uno de los bloques menores los estratos
alternos de composición serigrafiada estén expuestos
15 en extremos opuestos, pero no estén expuestos en los
lados.

Los bloques más pequeños son calentados lue-
go muy lentamente al aire, para expulsar y/o descompo-
ner el material aglutinante temporal de las capas ce-
20 rámicas, y luego son calcinados a alta temperatura,
también al aire, para formar pastillas o cuerpos pe-
queños, coherentes y sinterizados.

Un plan de calentamiento adecuado para eli-
minar el material aglutinante temporal es el siguien-
25 te:

26 AGO 1974

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

Luego se eleva la temperatura hasta 1260°C y se mantiene durante 2 horas, para sinterizar las pastillas.

10 Las pastillas sinterizadas obtenidas, tras enfriamiento, son tratadas por uno de los métodos descritos más adelante, para proporcionar material conductor en los estratos porosos, y son provistos de electrodos terminales en sus extremos opuestos, para
15 obtener eficaces condensadores monolíticos.

En el ejemplo anterior, los estratos porosos de los condensadores cerámicos monolíticos son, químicamente, esencialmente iguales a las capas dieléctricas densas, produciéndose la porosidad de los estratos porosos como resultado del menor volumen ocupado por el material cerámico usado, tras la reacción del mismo que tiene lugar durante el calentamiento.
20 En los dos ejemplos siguientes los estratos porosos son químicamente diferentes de los estratos dieléctricos.
25 cos. 12

26 AGO 1974



EJEMPLO 2

Se emplea una composición cerámica dieléctrica finamente dividida (tamaño de partícula de aproximadamente $1,5 \mu\text{m}$) consistente en 98% de BaTiO_3 y 2% de óxido de niobio (Nb_2O_5). Una mezcla consistente en 480 g de la composición dieléctrica en polvo, 4,8 g de lecitina como agente de dispersión, 12,6 g de ftalato de dibutilo y 75 ml de tolueno es molida en molino de bolas durante 4 horas. Luego se añaden 156 g de una solución con 40% de resina acrílica y 60% de tolueno. La mezcla es agitada lentamente durante un periodo de tiempo suficiente para aumentar la viscosidad por evaporación del disolvente, y para eliminar el aire ocluido. Luego es aplicada por colada sobre una placa de vidrio lisa, como la hoja de aproximadamente 610 mm^2 , y se deja secar. Las hojas de colada secadas al aire tienen aproximadamente 0,07 mm de espesor, y son cortadas en hojas o láminas menores, de aproximadamente 102 mm por 51 mm.

La composición para los estratos porosos se forma a partir de una segunda mezcla consistente en oxalato de bario (BaC_2O_4) y TiO_2 en proporción 1:1 molar. El TiO_2 , que constituye el 26,17% de la mezcla, tiene preferiblemente un tamaño medio de partí



cula de aproximadamente 2 a 5 μ m. La mezcla es mezclada en proporción 1:1 en peso con el medio de escobilla descrito en el ejemplo 1, y es aplicada por serigrafía según una pauta repetida predeterminada, sobre las pequeñas hojas de material dieléctrico. Después, las hojas imprimidas son ordenadas, apiladas en latura de 15, y compactadas. Los bloques así formados son cortados como en el ejemplo 1, 13 formando una pluralidad de bloques menores o pastillas, en cada uno de los cuales las capas alternas de la composición aplicadas por serigrafía se extienden a caras extremas opuestas de las pastillas, pero por lo demás son inaccesibles.

Las pastillas son calentadas según un plan adecuado, que puede ser el expuesto en el ejemplo 1, para eliminar el aglutinante, y luego son calcinadas durante aproximadamente 2 horas a aproximadamente 1325°C, para sinterizarlos. Como en el ejemplo 1, los estratos entre los estratos dieléctricos densos tienen una retícula de poros interconectados, como resultado del encogimiento, relativamente mayor, cuando el oxalato de bario y el TiO_2 reaccionan para formar $BaTiO_3$. Tras enfriar, las pastillas calcinadas pueden ser tratadas según se describe más adelante, para proporcionar material conductor para elec-

26 AGO 1974

trodos en las áreas porosas formadas entre los estratos dieléctricos, y ser provistas de electrodos terminales por un método conocido adecuado.

5 En el ejemplo siguiente se usan materiales cerámicos aún más diferentes, en las capas dieléctricas y capas porosas, respectivamente.

EJEMPLO 3

10 Se prepara una mezcla de 472,8 g de TiO_2 (tamaño medio de partícula de aproximadamente 1,5 μm), 7,2 g de caolín, 4,8 g de lecitina como agente de dispersión, 13,6 g de ftalato de dibutilo y 75 ml de tolueno, y esta mezcla es molida durante 4 horas en
15 molino de bolas. Luego se mezcla con 124,9 g de una solución 1:1 de resina acrílica y tolueno, y tras de sairear es aplicada como colada sobre una placa de vidrio liso, con una cuchilla rascadora, hasta un espesor de 0,2 mm, para producir por secado una hoja de
20 aproximadamente 0,08 mm de espesor que es cortada en hojas menores, de aproximadamente 102 mm por 51 mm.

Usando el método del ejemplo 2, las hojas menores son serigrafiadas según una parte repetida pre determinada, con una composición formada mezclando
25 27,58% de alúmina (Al_2O_3) en polvo que tiene un tamaño

26 AGO 1974

ño medio de partícula de 2,5/um, 14,14% de negro de humo y 58,27% del medio de escobilla descrito en el ejemplo 1. Después, las hojas imprimidas son ordenadas, apiladas en altura de 10, compactadas y cortadas para formar una pluralidad de bloques o pastillas en cada uno de los cuales las capas alternas de la composición aplicadas por serigrafía se extienden hasta caras extremas opuestas de las pastillas, pero por lo demás son inaccesibles.

5
10
15
20
Las pastillas son calentadas y luego calcinadas sustancialmente de la misma manera que las pastillas del ejemplo 1, empléandose una calcinación final durante 2 horas a aproximadamente 1320°C. Como en el ejemplo 1, los estratos entre los estratos de TiO₂ dieléctricamente densos tienen una red de poros interconectados. Estos son resultados de la combustión del negro de humo y el mayor tamaño de partícula del Al₂O₃. Los estratos porosos son provistos con un material conductor por uno de los métodos expuestos más adelante, para formar electrodos, y se aplican electrodos terminales.

En el ejemplo siguiente se ilustra otro método para obtener cuerpos con estratos dieléctricos y 15 porosos alternados.

25

26 AGO 1974



EJEMPLO 4

Se preparan de la manera expuesta en el ejemplo 2 pequeñas hojas o láminas de una composición cerámica dieléctrica aglutinada con resina. Se prepara una composición para serigrafía mezclando 16 g del medio de escobilla descrito en el ejemplo 1 con 12 g de BaTiO₃ (tamaño de partícula de aproximadamente 4 μm) y 4 g de negro de humo, añadiéndose disolvente Stoddard según sea necesario para obtener la viscosidad deseada. Esta composición es serigrafiada luego sobre las hojas, de la misma manera que en el ejemplo 2, y se deja secar. A partir de las hojas imprimidas se forman bloques, y bloques menores o pastillas cortados, de la misma manera que en el ejemplo 2, las pastillas son calentadas y calcinadas, también de la misma manera. En el curso de la calcinación se pierde el negro de humo por combustión, dejando una red de poros interconectados en las áreas entre los estratos dieléctricos densos. El uso del BaTiO₃ relativamente grosero en la composición de impresión aumenta la porosidad. Estas áreas porosas son llenadas de material conductor por una de las maneras descritas más adelante, y son provistas de electrodos

extremos, para formar condensadores monolíticos.

En el ejemplo siguiente se ilustra aún otra manera de formar condensadores cerámicos monolíticos según los principios de la presente invención.

5

EJEMPLO 5

Una hoja de aproximadamente 0,08 mm de espesor, de un material cerámico dieléctrico tal como el producido en el ejemplo 2, es cortada en hojas o láminas más pequeñas, de aproximadamente 20 mm por 20 mm. Se forma otra hoja de espesor ligeramente menor, para proporcionar estratos porosos, por colada de una composición formada con 351 g de BaTiO₃, 7 g de Nb₂O₅ y 115 g de negro de humo, siendo molidos estos ingredientes en molino de bolas durante varias horas, con tolueno y ftalato de dibutilo, y siendo luego desaireados, tras mezclar con una solución 1:1 de resina acrílica y tolueno, antes de la colada.

La segunda hoja es cortada en hojas de aproximadamente 13 mm por 16 mm. Las hojas de material dieléctrico y del otro material cerámico son apiladas luego en altura de 11, con sus bordes laterales alineados y separados por igual de los bordes de las hojas más grandes. Hojas alternadas de la segunda composición

26 AGO 1974



son puestas en su lugar, de manera que sus extremos se extiendan hasta bordes opuestos de las hojas de material dieléctrico. Después, la pila es consolidada comprimiendo a aproximadamente 7 kg/cm^2 y temperatura de aproximadamente 40°C y el bloque consolidado es calentado para quemar los aglutinantes temporales y el negro de humo, y para sinterizar los materiales cerámicos formando una estructura en la que los estratos cerámicos porosos alternan con estratos cerámicos dieléctricos densos. Se usa un plan de calentamiento como el especificado en el ejemplo 1, siendo la temperatura final, sin embargo, de 1370°C durante 2 horas, y efectuándose la calcinación al aire. El bloque calcinado es provisto de material conductor 17 en los estratos porosos, formando así electrodos, por cualquiera de los métodos descritos más adelante.

En el ejemplo siguiente se describe un método para proporcionar material conductor en las áreas porosas de pequeños cuerpos o pastillas cerámicos sinterizados, tales como los producidos por los procedimientos expuestos en los ejemplos precedentes.

26 AGO 1974

EJEMPLO 6

Una pluralidad de pequeñas pastillas o cuerpos cerámicos sinterizados, hechos según el ejemplo 1, es sumergida en una solución acuosa saturada de nitrato de plata (AgNO_3), mantenida a 25°C en un recipiente equipado para hacer el vacío. Luego se reduce la presión en el recipiente hasta 10 cm de mercurio y se vuelve a llevar hasta la normal, llenándose así de solución los estratos porosos de los cuerpos. Después se retiran las pastillas y se calientan en un pequeño horno de túnel a aproximadamente 815°C durante media hora, para descomponer el AgNO_3 , que deja depósitos de plata en las áreas porosas. El método antes descrito es repetido varias veces, preferiblemente al menos tres, con lo que una porción sustancial, y preferiblemente principal, de los poros interconectados de cada estrato poroso es revestida de plata en sus superficies interiores, formando así un electrodo entre los estratos dieléctricos densos adyacentes, extendiéndose los electrodos producidos hasta las caras extremas opuestas de los estratos porosos. Se puede proporcionar un electrodo terminal en cada cara extrema, para unir eléctricamente la pluralidad de electrodos que se extiende

5 hasta ella y proporcionar medios para unir conductos eléctricos al condensador. Tales electrodos termina les pueden ser aplicados según métodos usuales, o de cualquier otra manera deseada. Cualquier depósi-
to de plata indeseado en el exterior del condensa-
dor puede ser eliminado por suave chorreado de are-
na.

10 En los siguientes ejemplos se exponen otros métodos que pueden ser empleados para producir elec-
trodos interiores en los estratos porosos de unida-
des cerámicas.

EJEMPLO 7

15 Una pluralidad de pequeñas pastillas cerá-
micas sinterizadas fabricadas según el ejemplo 1, es
sumergida en un baño de nitrato de plata fundido man-
tenido a aproximadamente 250°C, en un recipiente equi-
pado para hacer el vacío. Luego se reduce hasta 10
20 cm de mercurio la presión en el recipiente, y se vuel-
ve a llevar a la normalidad, causando así la infil-
tración del nitrato de plata en los estratos porosos
de las pastillas. Luego se retiran las pastillas y
son calentadas al aire, en un pequeño horno de tú-
25 nel, a una temperatura comprendida entre aproximada



mente 700°C y aproximadamente 840°C durante media hora, para descomponer el nitrato de plata y producir un depósito de plata en los poros de cada área porosa. El método antes descrito se repite hasta que al
5 menos una porción sustancial, y preferiblemente una porción principal de los poros interconectados de cada estrato poroso tenga revestimientos de plata sobre sus superficies interiores, proporcionando así electrodos entre los estratos dieléctricos. Luego se pueden
10 disponer electrodos terminales según se ha descrito antes, y se pueden eliminar los depósitos de plata indeseados.

EJEMPLO 8

15 Los estratos porosos de pastillas cerámicas sinterizadas, tales como las fabricadas según uno de los ejemplos 1 a 5, son impregandos con nitrato de plata según el método del ejemplo 6, y son puestos
20 luego en un tubo de alúmina sinterizada y calentados hasta una temperatura comprendida entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 215°C, mientras se pasa sobre ellos una corriente de hidrógeno gaseoso hasta que el nitrato de plata de los estratos porosos
25 es reducido a metal. Estas etapas de impregnación y

26 ABO 1974

calentamiento son repetidas varias veces, obteniéndose
se así en los estratos porosos la plata reducida su
ficiente para constituir electrodos adecuados. Des-
pués, las pastillas pueden ser limpiadas y provistas
5 de electrodos terminales, según se ha descrito antes.

EJEMPLO 9

Se sigue el método general del ejemplo 8,
10 salvo en que se emplea vapor de hidrazina como agen-
te reductor, en vez de hidrógeno, para obtener plata
reducida en los estratos porosos de las pastillas.
Las pastillas son mantenidas a aproximadamente 25°C
en el vapor de hidrazina.

15 Se entenderá que tanto el hidrógeno como la
hidrazina, como agentes reductores, pueden ser usa-
dos también con pastillas que han sido impregnadas
con nitrato de plata fundido, según se expone en ejem-
plo 7. También se reconocerá que se puede introducir
20 directamente metal fundido en los estratos porosos
de las pastillas, para formar electrodos. El ejemplo
siguiente ilustra este método.

EJEMPLO 10

25 Una pluralidad de pastillas sinterizadas fa



bricadas según el ejemplo 1 es puesta en un baño de
aleación metálica fundida consistente en 50% de Bi,
25% de Pb, 12,5% de Sn y 12,5% de Cd. El metal fun-
dido es mantenido a una temperatura de aproximadamen
5 te 100°C a aproximadamente 125°C, en un recipiente
cerrado adecuado. Tras introducir las pastillas, la
presión en el recipiente es reducida para hacer el
vacío en los estratos porosos de las pastillas y lue
go se eleva la presión hasta aproximadamente 14 kg/cm²,
10 para forzar la entrada del metal fundido en los po-
ros interconectados. Tras retirarlas del baño, las
pastillas contienen electrodos formados por depósi
to de la aleación en los estratos porosos entre los
estratos dieléctricos densos, y una vez dispuestos
15 unos electrodos terminales, de cualquier manera desea
da, son condensadores monolíticos satisfactorios.

El siguiente es aún otro método para obtener
un depósito metálico en las áreas porosas de pasti-
llas cerámicas sinterizadas.

20

EJEMPLO 11

Las áreas porosas de una pluralidad de pas-
tillas, tales como las producidas según el ejemplo 2,
25 son impregnadas de resina líquida, preferiblemente

20.8.74

26 AGO 1974

una que tenga alto contenido de carbono, tal como una resina epoxídica, por inmersión de las pastillas en la resina, reducción de la presión hasta aproximadamente 10 mm de mercurio, y vuelta a la presión atmosférica. Las pastillas impregnadas son calentadas luego hasta aproximadamente 370°C durante aproximadamente 1 hora, para descomponer la resina formando así en los estratos porosos de las pastillas un residuo carbonoso negro poroso. Las pastillas son puestas luego en nitrato de plata fundido mantenido a aproximadamente 340°C bajo un vacío de aproximadamente 750 mm de Hg durante 15 min, y son retiradas y enfriadas. El examen de las pastillas rotas releva plata metálica en las áreas porosas, probablemente como resultado de la acción reductora del material carbonoso de tales áreas sobre el nitrato de plata. El método puede ser repetido para obtener electrodos adecuados.

La presente invención comprende también el uso de electrodos interiores no metálicos en un condensador cerámico monolítico. Esto se ilustra en el ejemplo siguiente.

EJEMPLO 12

Una pluralidad de las pequeñas unidades o

26 AGO 1974



pastillas cerámicas sinterizadas fabricadas según el ejemplo 1 es sumergida en una solución acuosa de ácido nítrico que tiene una resistividad de 1,34 ohm-cm a 1 kHz. Luego se reduce la presión en el recipiente que contiene las unidades y el ácido, hasta aproximamente 10 mm de Hg, para permitir que el ácido se infiltre en los estratos porosos de las unidades cuando la presión es elevada hasta la normal. Una vez restablecida la presión en el recipiente, las pastillas inpregnadas son retiradas del recipiente, siendo retenidos en los condensadores los electrodos líquidos formados por el ácido mediante cierre hermético de las caras de borde en que están expuestos los estratos porosos, con hoja de plomo blando. La hoja constituye también los electrodos terminales para el condensador resultante.

Desde luego, se pueden usar otros materiales y métodos para proporcionar electrodos en los estratos porosos de pastillas cerámicas sinterizadas producidas según la invención. Por ejemplo, se pueden usar otros metales o aleaciones de bajo punto de fusión, por ejemplo plomo, en vez de la aleación expuesta en el ejemplo 10, y ciertos materiales cerámicos conductores, tales como óxido de estaño que contiene hasta 2% de óxido de antimonio, tienen resis

26 AGO 1974



tividades lo bastante bajas para ser empleados como electrodos. También se pueden producir depósitos conductores distintos de la plata en los estratos o áreas porosos, por descomposición en ellos de compuestos adecuados que hayan sido introducidos. Por ejemplo, un carbonilo metálico tal como níquel carbonilo puede ser introducido en las áreas porosas y ser descompuesto térmicamente en ellas, por un método tal como el expuesto en la patente EE.UU. nº 2.918.392, de Beller.

Aunque en los ejemplos 1 a 3, inclusive, los materiales dieléctricos usados son composiciones modificadas de titanato de bario, estará claro que también se pueden usar otras del gran número de composiciones dieléctricas cerámicas conocidas. Por ejemplo, se puede usar TiO_2 (obsérvese el ejemplo 3), vidrio, esteatita y niobiato de bario estroncio, así como titanato de bario solo, haciéndose los cambios adecuados, bien conocidos en la técnica, que sean requeridos en las condiciones de calcinación similares, para conseguir una sinterización apropiada. Evidentemente, la capacidad de los condensadores resultantes variará como resultado del uso de materiales con constantes dieléctricas mayores o menores.

También se entenderá que la composición de



de los estratos porosos en pastillas cerámicas según la invención puede variar ampliamente. No solo puede conseguirse la porosidad de las áreas o estratos por uso de una composición que sea idéntica o similar a la composición de los estratos dieléctricos, aun que teniendo mayor encogimiento por calcinación, si no que la composición puede ser muy diferente, tal como en el ejemplo 3, por ejemplo. La porosidad puede ser también producida o aumentada por otros medios, por ejemplo empleando un material combustible en la mezcla, como se ilustra en los ejemplo 3 y 5. Sin embargo, es importante emplear materiales que a las temperaturas que se alcanzan durante el calentamiento y la sinterización no reaccionen con la composición dieléctrica usada y afecten perjudicialmente a las propiedades dieléctricas de esta última. Los expertos en la técnica están familiarizados con los efectos de diversos materiales, y pueden hacer fácilmente elecciones adecuadas de ellos.

Además, se entenderá que se dispone en el comercio de muchos medios o vehículos que pueden ser usados para formar películas y/o hacer composiciones de serigrafía a partir de partículas cerámicas finas, según la presente invención, y que los expertos en la técnica conocen muchos más de tales vehículos.

26
26 JUN 1974

Esencialmente, el fin de tal medio o vehículo es sus
pender las partículas cerámicas y proporcionar una
aglutinación temporal o fugaz de las mismas durante
la formación de hojas y/o capas con ellas y durante
5 la subsiguiente manipulación de tales hojas y/o ca-
pas, y la consolidación de una pluralidad de ellas
en cuerpos cerámicos crudos, antes de la sinteriza-
ción. En los cuerpos sinterizados ha desaparecido la
aglutinación temporal o fugaz. Por tanto, el medio o
10 vehículo usado es asunto de elección o conveniencia,
y en la mayoría de los casos cualquier cambio en la
composición aglutinada con ellos requerirá algún can
bio o modificación, por ejemplo ajuste de viscosidad,
de cualquier medio o vehículo empleado.

15 Los condensadores monolíticos según la pre
sente invención pueden variar ampliamente de tamaño.
No solo pueden variar las dimensiones del condensador,
sino que también puede variar el número y el espesor
de los estratos del mismo. Aunque en la mayoría de
20 los casos se prefiere fabricar los estratos dieléct-
tricos más gruesos que las capas conductoras, esto
está sujeto a variación según se desee. Se pueden ha
cer fácilmente condensadores tan pequeños como de
2,0 mm x 3,0 mm x 0,9 mm, con 20 estratos dieléctri-
25 cos tan delgados como aproximadamente 0,03 mm y 19

26 AGO. 1974



estratos porosos tan delgados como aproximadamente
0,015 mm, y desde luego son posibles otros mayores.
Según la invención se pueden obtener condensadores
de cualquier capacidad deseada, por elección adecua
5 da del material dieléctrico y del tamaño, grosor y
número de los estratos. Se entenderá que se pueden
disponer una o más hojas o láminas dieléctricas ex
tra o adicionales en la parte inferior y/o superior
de una pila de hojas o láminas dieléctricas alterna
10 das y láminas u hojas que contienen una composición
cerámica adaptada para formar estratos porosos. Es-
to se hace a menudo para dar resistencia mecánica adi
cional a los condensadores, y/o para ajustar su es-
pesor. Se pueden usar una hoja u hojas sin imprimir
15 de una composición cerámica dieléctrica. Sin embargo,
la presencia de una película cerámica imprimida sobre
la película u hoja dieléctrica superior de tal pila
no será perjudicial ordinariamente, ya que tras la
sinterización el depósito poroso expuesto resultante
20 no soportará material de electrodo, o tal material
puede ser eliminado fácilmente, por ejemplo por cho
rro de arena.

La calcinación de pequeñas unidades o pas-
tillas cerámicas para sinterizarlas en cuerpos unita
25 rios se efectúa preferiblemente en un chorro con at

26 AGO 1972



mósfera oxidante, tal como aire. Se prefiere un hor
no de túnel calentado eléctricamente, pero se pueden
emplear otros hornos u otros medios de calentamien-
to. La temperatura y el tiempo de calcinación depen
5 derán de las composiciones cerámicas empleadas. Los
expertos en la técnica están familiarizados con ta-
les detalles, según se ha señalado antes, y con el
hecho de que, en general, el tiempo de sinterización
necesario varía inversamente con la temperatura, y
10 viceversa. Como se ha indicado antes, se prefiere
un periodo de calentamiento prolongado a temperatu-
ras relativamente bajas, para eliminar las aglutina-
ciones temporales usadas en las hojas y en las áreas
imprimidas. Si se emplea un calentamiento demasiado
15 rápido, la expansión de los gases formados en la des-
composición de las aglutinaciones temporales puede
romper las pastillas.

En la descripción y ejemplos que anteceden
las hojas de cerámica dieléctrica y/o potencialmente
20 porosa, y los condensadores formados con ellas, son
rectangulares. Sin embargo, la presente invención abar-
ca condensadores de otras formas. Así, si se desea,
los condensadores monolíticos según la invención pue-
den tener forma triangular. En tal caso, evidentemen-
25 te, los estratos porosos alternados y los electrodos

26 AGO 1974

formados en ellos no pueden estar expuestos en caras de borde opuestas. En consecuencia, se entenderá que en las reivindicaciones adjuntas el término "región de borde" se usa de forma generalizada, para indicar un área en una cara de borde de un cuerpo, independiente de la geometría del cuerpo, y ya tenga uno o una pluralidad de bordes.

En la figura 6 se ilustra una estructura 50 típica de circuito cerámico en multicapas, tal como se usa para circuitos integrados híbridos. La estructura 50 tiene una matriz 52 cerámica y una pluralidad de conductores 54 que se extiende al interior y a través de la matriz. El espesor de tanto los conductores como la matriz está exagerado en la figura 6, para conveniencia en verlo. Hasta ahora tales estructuras han sido costosas de producir, y normalmente se harían por serigrafía con una pasta metálica que contuviese un metal noble, tal como paladio o platino, en las pautas de conductor deseadas, sobre hojas del espesor deseado de un material cerámico aislante de la electricidad temporalmente aglutinado, tal como polvo de alúmina, consolidando las varias hojas, y sinterizando las hojas de alúmina en un cuerpo unitario.

Como se ha mencionado antes, tales estructuras

26 AGO 1974

ras de circuito cerámico en multicapas pueden ser pro
ducidas también por técnicas esencialmente similares
a los procedimientos antes expuestos para producir
condensadores monolíticos, evitando así la necesidad
5 de usar como conductores metales nobles caros. La pro
ducción de una estructura tal como la que se muestra
en la figura 6, por la técnica de la presente inven
ción, será descrita brevemente con referencia a la
figura 7.

10 Las hojas o películas A, B y C que se mues
tran en la figura 7 están formadas con el tamaño,
forma y espesor deseados por colada, moldeo o simi
lar de una composición cerámica aislante de la elec
tricidad, por ejemplo alúmina finamente dividida,
15 usando una resina, etilcelulosa o similar como aglu
tinante temporal de la misma. Luego se serigrafían
sobre las hojas o películas unos pseudoconductores
siguiendo las trayectorias de los conductores desea
dos, en y/o sobre la estructura, según se muestra en
20 60, usando un material cerámico en un vehículo o me
dio de escobilla adecuad, siendo el material cerámi
co uno que por calcinación hasta la temperatura de
sinterización desarrolle una red de poros in
terconectados, por ejemplo polvo de alúmina más bas
25 to. Las hojas son montadas, consolidadas y calenta-

26 AGO 1974

das para sinterizarlas en un cuerpo unitario, todo
ello de la misma manera antes descrita en la producción
de condensadores monolíticos. Igual que en estos últi
mos, el cuerpo unitario o monolítico producido por ca
5 lentamiento comprende una matriz densa de la composi
ción cerámica aislante, que tiene en ella áreas de un ma
terial cerámico, que puede ser de composición igual
o diferente, caracterizadas por una retícula de po
ros interconectados. Cada una de dicha áreas se ex
10 tiende hasta al menos una región de una cara exterior,
por ejemplo una cara de borde, de dicho cuerpo. Los
conductores en y a través de dichos cuerpos se fcr
man introduciendo en las áreas porosas un material con
ductor adecuado, prefiriéndose usualmente un metal. Se
15 puede usar uno apropiado de los métodos antes descri
tos para tal introducción. Cuando se desee, se pueden
unir conductores por medios adecuados conocidos, a
los conductores expuestos, y se pueden soldar en pun
tos predeterminados pequeños componentes, tales como
20 transistores, diodos, etc, extendiéndose los conduc
tores desde ellos, si se desea, a los conductores 54
subyacentes, a través de unos agujeros 62 dispuestos
originalmente en una o más de las hojas. Si se desea,
uno o más de los agujeros 62 puede ser llenado con
25 el material semiconductor cuando es aplicado a las

26 AGO. 1974



caras de las hojas.

Por la descripción anterior será evidente que son posibles muchas variaciones y modificaciones de la presente invención, sin salir del espíritu de la misma. Por ejemplo, en vez de usar hojas de material cerámico dieléctrico o aislante en polvo, aglutinado temporalmente, que son formadas como entidades distintas, se pueden formar películas tipo hoja de tal material en un medio o vehículo adecuado, por serigrafía sobre hojas o capas subyacentes. Además, en vez de serigrafiar las composiciones que desarrollan porosidad por calcinación, tales composiciones pueden ser aplicadas como pintura o de otras formas. Además, aunque se desea para la calcinación un cuerpo autoportante, la pila de hojas, o de hojas y las capas sobre ellas, no necesita ser comprimida para consolidar la pila. En algunos casos, por ejemplo, la laminación de la pila según es constituida proporcionará una consolidación suficiente.

Los términos de posición o dirección, tales como superior, inferior, izquierda, derecha, etc, aquí usados lo son con referencia a los dibujos adjuntos, y no deben ser interpretados como limitación de la invención o requisito de posición específica alguna de los condensadores en su uso.

26 AGO 1974

Salvo donde se indique otra cosa, las proporciones, los tantos por ciento y las partes aquí mencionados son proporciones, tantos por cientos y partes en peso.

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 16 de Abril de 1971, bajo el número 134.689, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

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


25 1ª.-Procedimiento para fabricar cuerpos cerámicos sinterizados, teniendo opcionalmente electro

20.8.74



5 como conductores que comprenden proporcionar hojas de una composición cerámica aislante o dieléctrica finamente dividida, aglutinada con una aglutinación fugaz, la cual composición forma una capa densa cuando es calcinada hasta una temperatura de sinterización; introducir entre dichas hojas un depósito de una segunda composición cerámica que tiene una aglutinación fugaz, desarrollando dicha composición una red de poros interconectados cuando es calcinada; consolidar una pluralidad de dichas hojas y depósitos interpuestos, con lo que se obtiene un cuerpo autoportante con aglutinación fugaz; calentar dicho cuerpo para eliminar dichas aglutinaciones fugaces; calcinar dicho cuerpo hasta una temperatura de sinterización, en atmósfera oxidante, para producir un cuerpo monolítico sinterizado que tiene áreas de material cerámico denso y áreas de material cerámico poroso que tiene una red de poros interconectados, extendiéndose cada una de tales áreas porosas hasta una región de una cara exterior de dicho cuerpo monolítico; y opcionalmente proporcionar un material conductor en dichas áreas porosas.

25 2ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque las capas de dicha segunda composición cerámica se disponen entre dichas hojas en disposición alternada.


20.8.74

26 AGO. 1974



5 3ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 2ª, caracterizado porque dicha composición
cerámica aislante o dieléctrica y dichas áreas poro-
sas forman estratos alternados dispuestos vertical-
mente en dicho cuerpo monolítico sinterizado.

10 4ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 3ª, caracterizado porque los alternos de di-
chos estratos porosos se extienden hasta diferentes
regiones de borde de dicho cuerpo monolítico sinteri-
zado.

15 5ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 4ª, caracterizado porque en dicho cuerpo mo-
nolítico sinterizado dichas composiciones cerámicas
aislantes o dieléctricas y dichas áreas porosas for-
man estratos alternados dispuestos verticalmente,
extendiéndose los estratos porosos alternos hasta di-
ferentes regiones de borde de dicho cuerpo monolíti-
co sinterizado.

20 6ª.- Procedimiento para fabricar cuerpos
cerámicos sinterizados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede, representado en los dibujos que se acompa-
ñan y para los fines que se han especificado.

25

20.8.74

26 AGO. 1974



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

Madrid, 26 AGO. 1974

P.A.

Fernando de Elizaburu
Per Poder

5

20.8.74

DBF.

- 42 -

Fig. 1

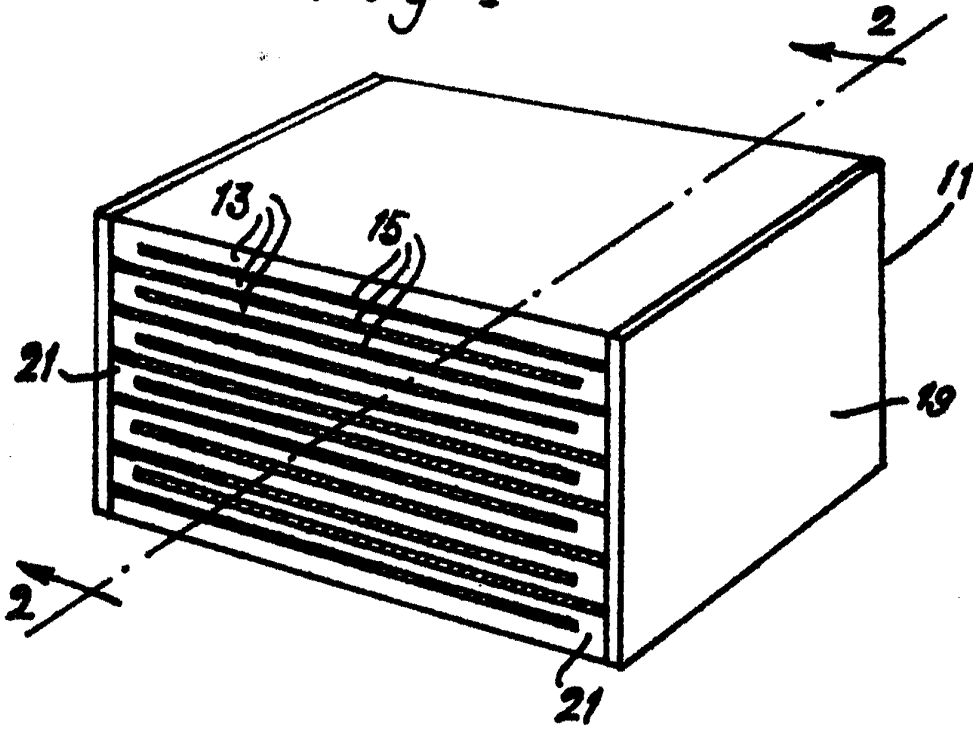
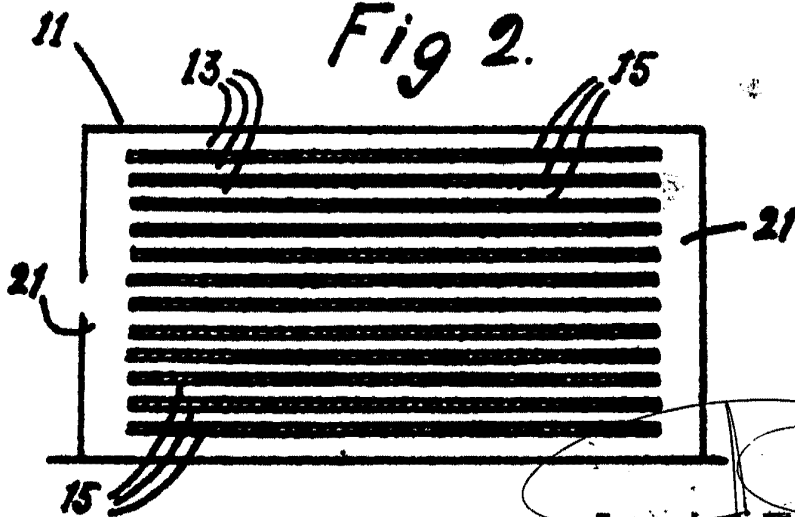


Fig. 2.

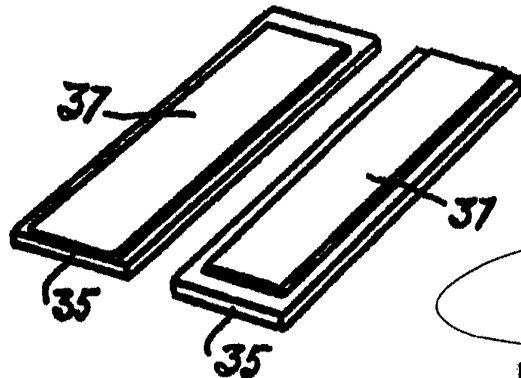


Formado de Mando
Por Poder

Fig. 3.



Fig. 4.



Fernando de Elizaburo
Per Poderes de la Republica

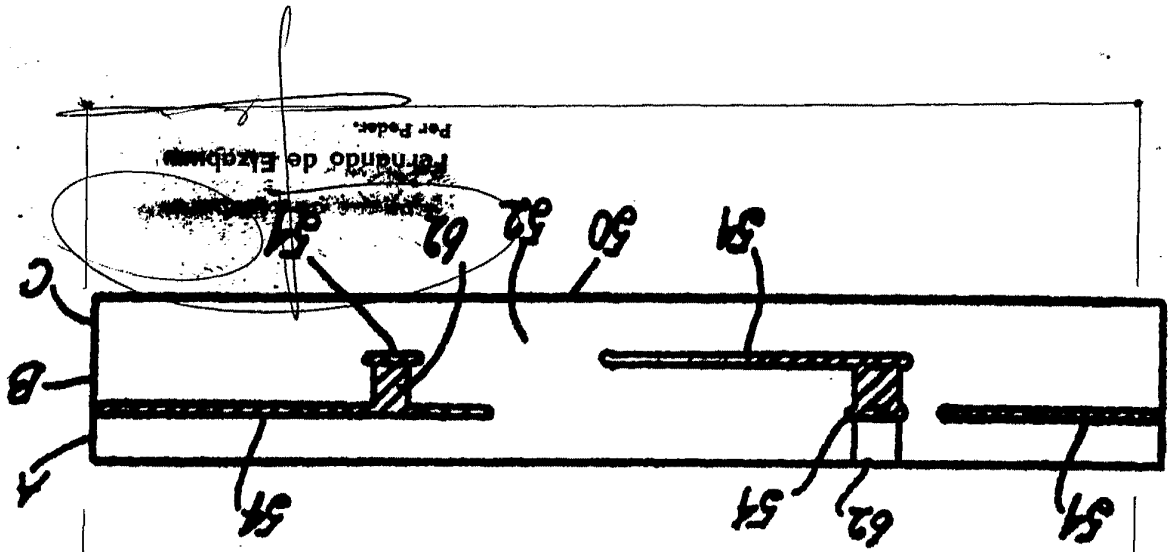


Fig. 6

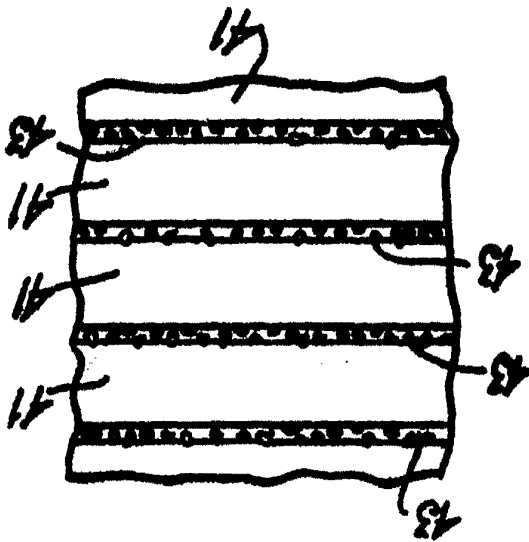


Fig. 5

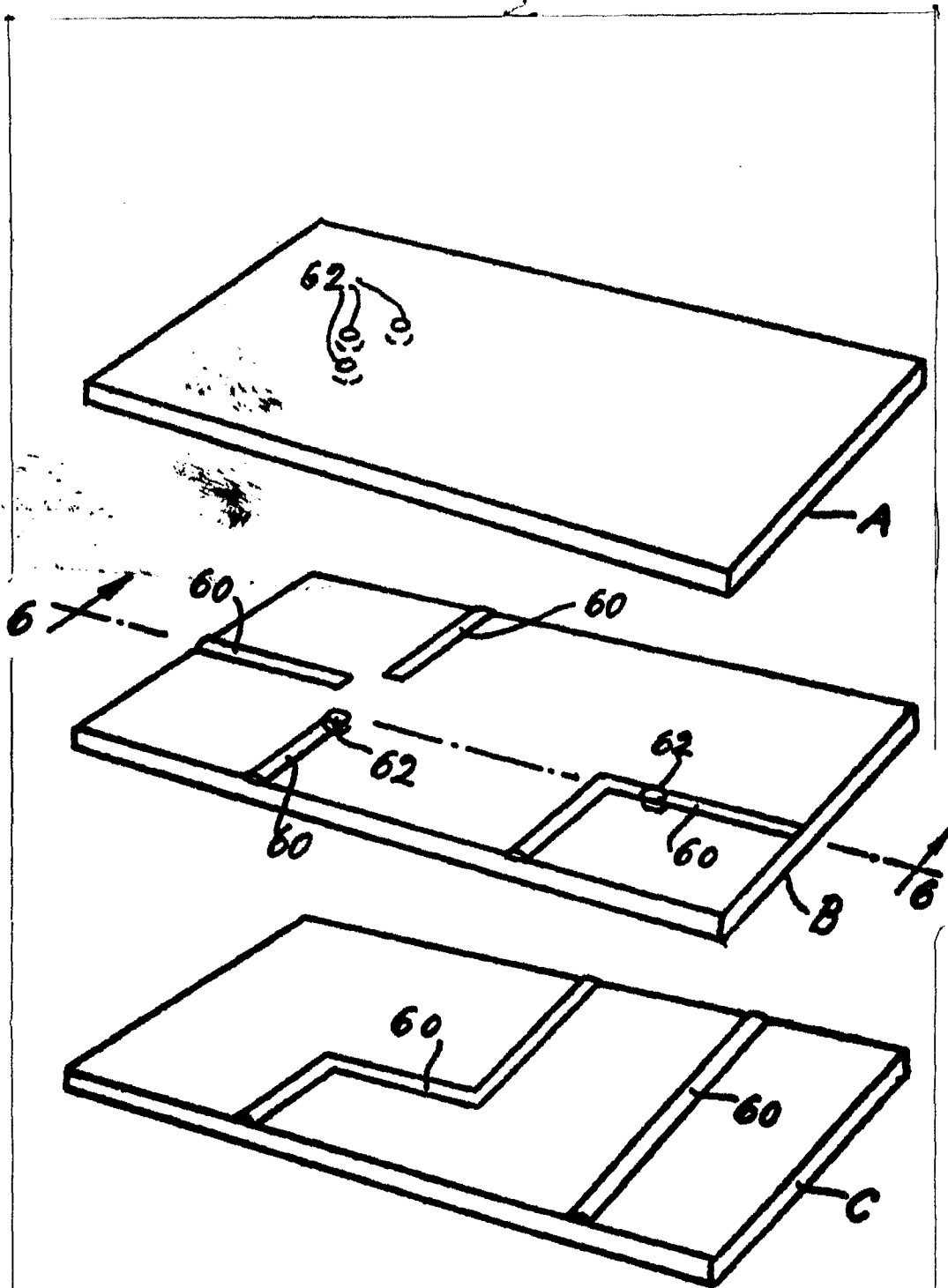


Fig. 7.

Fernando de Siqueira
Per Poderi