

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES

NUMERO
477.459

A1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

FECHA DE PRESENTACION
5-Febrero-1.979

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 875.703	32 FECHA 6-2-78	33 PAIS E.U.A.
---	--------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL C03C; B32B; H01L	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO DE PRODUCIR UN ARTICULO VITROCERAMICO"

71 SOLICITANTE (S)
INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION (IBM Docket FI 9-77-046)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Armonk, N.Y. 10504, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
Ananda Hosakere Kumar, Peter McMillan, Rao Ramamohana Tummala

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-'70.921)

MCS/.

1

Campo de la invención

5

10

15

20

Esta invención se refiere a estructuras vitrocerámicas y, más en particular, a sustratos de capas múltiples interconectados, de película delgada o gruesa o híbrida, constituidos por dibujos conductores y aislantes, vitrocerámicos, sinterizados, hechos de oro, plata o cobre (para dispositivos electrónicos) en película gruesa. Asimismo, esta invención se refiere al procedimiento y a los materiales para producir tales sustratos, partiendo de ciertos polvos de vidrio y "tintas" o "pastas" conductoras, que contienen polvos finamente divididos de oro, plata o cobre, mediante la técnica denominada "hoja verde estratificada", a temperaturas de calcinación que no exceden de los puntos de fusión del metal conductor empleado. Los sustratos pueden ser diseñados con placas o ensanchamientos terminales para la fijación de pastillas de semiconductor, conductores de conexión, condensadores, resistencias, cubiertas, etc. Las interconexiones entre capas conductoras enterradas pueden conseguirse a través de las denominadas "vías" formadas por orificios rellenos con pasta-metal en las capas individuales formadas antes de la estratificación, que por sinterización se convertirán en interconexiones metálicas densamente sinterizadas.

25

Descripcion de la técnica anterior

30

El procedimiento de "hoja verde estratificada" para la fabricación de sustratos de capas múltiples de alúmina, mullita y otros materiales cerámicos refractarios, se describen adecuadamente en la técnica anterior (tal como en las patentes de Estados Unidos 3.423.517 y 3.723.176). -- Aunque los procedimientos de esta invención son similares

1 a los descritos en las patentes anteriores, se incorporan
aquí importantes cambios para permitir el uso de los pol-
vos de vidrio de esta invención.

5 La alúmina (Al_2O_3), debido a sus excelentes propieda-
des aislantes, conductividad térmica, estabilidad y resis-
tencia mecánica, es generalmente el material que se elige
para la fabricación del sustrato. Sin embargo, para cier-
tas aplicaciones de alto rendimiento, la constante dieléct-
rica relativamente alta, designada en lo que sigue por la
10 letra "K", de la alúmina ($K Al_2O_3$ aproximadamente igual a
10) lleva consigo importantes retrasos de propagación de
la señal, y ruidos. Además, las altas temperaturas de ma-
duración de las alúminas comerciales (aproximadamente - -
1600°C) restringen la elección de metalurgias conductoras
15 co-sinterizables a metales refractarios, tales como wol-
framio, molibdeno, platino, paladio o combinaciones de és-
tos con cada uno de ellos o con otros determinados meta-
les, y evita el uso único de buenos conductores eléctri-
cos, tales como oro, plata o cobre, debido a que estos úl-
20 timos se fundirán mucho antes de que se alcance la tempe-
ratura de sinterización de la alúmina. Una desventaja --
adicional de la alúmina es su coeficiente de dilatación -
térmica relativamente alto (aproximadamente $65-70 \times 10^{-7}/^{\circ}C$)
en comparación con el de las pastillas de semiconductor -
25 de silicio (aproximadamente $35 \times 10^{-7}/^{\circ}C$), que, en ciertos
casos, pueden dar como resultado algunos problemas de di-
seño y de fiabilidad.

Materiales vitrocerámicos

30 Stookey, en su patente básica de Estados Unidos - --
2.920.971 sobre materiales vitrocerámicos, ha descrito --

1 con detalle los conceptos teóricos y las técnicas de pro-
ducción de tales productos. Dicho de una manera breve, -
los materiales vitrocerámicos se obtienen a través de una
cristalización in situ y controlada de un cuerpo de vidrio
5 de una composición apropiada efectuada mediante un método
de tratamiento térmico en dos etapas. La composición de
vidrio incluye generalmente sustancias denominadas agentes
de nucleación, ejemplos de los cuales son TiO_2 , ZrO_2 , - -
 P_2O_5 , SnO_2 y ciertas partículas metálicas coloidales. El
10 cuerpo resultante está compuesto por una multitud de cris-
tales de grano fino, de un tamaño sustancialmente unifor-
me, dispersados homogéneamente en una matriz vítrea, cons-
tituyendo la fase cristalina la porción principal del cuer-
po. El alto grado de cristalinidad, sus dimensiones muy
15 pequeñas y la ausencia de porosidad, hacen a estos materia-
les vitrocerámicos superiores generalmente en resistencia
mecánica a los vidrios precursores, pareciéndose mucho --
otras propiedades, tales como la dilatación térmica, dura-
ción química, etc., a las de la fase cristalina formada.

20 Los cuerpos vitrocerámicos producidos de acuerdo con
los métodos anteriores o similares, en los que un artícu-
lo de vidrio se configura mediante técnicas de fabricación
de vidrio convencionales, tales como estirado, prensado,
soplado, etc., a partir de una masa vítrea plástica y ca-
25 liente, y es convertido después al estado vitrocerámico -
mediante tratamientos térmicos adecuados, se denominarán
en lo que sigue materiales vitrocerámicos "cristalizados
en masa" o simplemente materiales vitrocerámicos "en masa",
para distinguirlos de los materiales vitrocerámicos sinte-
30 rizados de esta invención.

1 Ha habido referencias a materiales vitrocerámicos --
sinterizables en la técnica anterior, pero éstos no son --
adecuados para la presente aplicación, por una u otra ra-
zón. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 3.825.468
5 hace referencia a cuerpos vitrocerámicos sinterizados, --
que son porosos en su interior y no porosos en las super-
ficies exteriores. Tales cuerpos tendrían bajas resisten-
cias a la rotura, debido principalmente a la porosidad in-
terna, con resistencias a la flexión típicas inferiores a
10 700 kg/cm². Además, las temperaturas de sinterización fi-
nales de estos materiales vitrocerámicos serían superio-
res a los 1.000°C y, por lo tanto, superiores a los pun-
tos de fusión del oro, plata y cobre. Otro ejemplo es la
patente de Estados Unidos 3.450.546, que describe materia
15 les vitrocerámicos sinterizados, transparentes y no poro-
sos, producidos por sinterización a vacío, a temperaturas
superiores a los 1.200°C. Helgesson (véase "Science of Ce-
ramics", páginas 347-361, publicado por British Ceramic -
Society, 1976) describe la sinterización de un polvo ví-
20 treo de la composición 53% en peso de SiO₂, 26% en peso -
de Al₂O₃ y 21% en peso de MgO. En dicha técnica anterior
se pudieron obtener materiales vitrocerámicos de cordieri-
ta, densos, a una temperatura de sinterización de unos --
950°C, siempre que el polvo vítreo recibiera un tratamien-
25 to químico previo en una solución alcalina. En dicha téc-
nica anterior se encontró que en ausencia de este trata-
miento, no era posible sinterizar el polvo vítreo, debido
a la prematura cristalización superficial.

30 Numerosas composiciones vítreas pueden ser sinteriza-
das para obtener cuerpos densos, a temperaturas inferiores

1 a 1.000°C, pero son inadecuadas para los fines de esta in
vención, debido al hecho de que la fluidez relativamente
alta (viscosidad de $10^5 - 10^8$ poises) a la temperatura de
5 sinterización, daría como resultado un movimiento excesi-
vo de los trazados de los conductores enterrados y evita-
rían además la consecución de las tolerancias rígidas en
cuanto a dimensiones y deformación que han de satisfacerse.
Las resistencias de rotura de los vidrios, típicamen-
te de unos 700 kg/cm^2 , son también mucho más bajas que lo
10 que se desea para esta aplicación. Los vidrios de las --
composiciones descritas aquí experimentan la cristaliza--
ción durante el tratamiento térmico de sinterización, for-
mando redes rígidas penetrantes de cristalitos de tamaño
del orden de la micra, lo que reduce drásticamente la flui-
15 dez global del cuerpo permitiendo de este modo un mayor --
control dimensional y distorsional. Sin embargo, esta --
verdadera cristalización de las fases refractarias en el
vidrio durante la sinterización, puede oponerse a la rea-
lización de una densa sinterización. En los dos tipos de
20 materiales vitrocerámicos descritos en esta invención, se
han descubierto ciertos principios, que se describen en --
lo que sigue, que permiten superar esta dificultad.

Resumen de la invención

25 Por consiguiente, el objeto principal de esta inven-
ción es proporcionar cuerpos vitrocerámicos que tienen --
constantes dieléctricas bajas y otras propiedades útiles
para aplicaciones como sustratos, que pueden ser fácilmen-
te obtenidos mediante sinterización de ciertos polvos ví-
treos y conversión coincidente en materiales vitrocerámi-
30 cos a temperaturas más bajas que los materiales similares

1 conocidos de la técnica anterior.

Otro objeto es proporcionar materiales de constante dieléctrica más baja que la de los materiales inorgánicos anteriores utilizados en aplicaciones de sustratos de capas múltiples.

5 Un objeto adicional es proporcionar nuevas composiciones vitrocerámicas, adecuadas para la producción de tales cuerpos, que se caracterizan por ser esencialmente no porosas y que poseen microestructuras que consisten en redes de cristalitos finos, ocupando el vidrio residual y los cristalitos secundarios, los espacios intersticiales de tales redes. Esta microestructura insólita comunica a estos materiales vitrocerámicos unas resistencias de rotura sustancialmente mayores que las de los materiales vitrocerámicos sinterizados conocidos de la técnica anterior.

15 Otro objeto es proporcionar sustratos vitrocerámicos de capas múltiples, que son compatibles con la circuitería de película gruesa de oro, plata o cobre, y que son susceptibles de ser calcinados con ésta.

20 Otro objeto es proporcionar sustratos de capas múltiples, que tienen coeficientes de dilatación térmica estrechamente coincidentes con los de las pastillas de semiconductores de silicio.

25 Todavía otro objeto es proporcionar un método para fabricar sustratos de capas múltiples de materiales vitrocerámicos, con trazados conductores de oro, plata o cobre.

30 Para estos fines y para otros fines, la invención incorpora entre sus características un método de producir el cuerpo mediante dicho método, nuevas composiciones para producir el cuerpo mediante dicho método, un artículo

1 que comprende el cuerpo y un método de producir el artículo, denominado en lo que sigue como "sustrato vitrocerámico de capas múltiples".

Breve descripción de los dibujos

5 La figura 1 muestra curvas de contracción dilatométricas típicas de materiales vitrocerámicos de β -espodumeno de esta invención.

10 La figura 2 muestra curvas de contracción dilatométricas típicas de materiales vitrocerámicos de cordierita de esta invención.

Descripción de las realizaciones preferidas

15 De los dos tipos de materiales vitrocerámicos de esta invención, uno tiene β -espodumeno, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, como fase cristalina principal, mientras que el otro tiene cordierita, $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, como fase cristalina principal. La característica común de estos materiales vitrocerámicos sinterizados, aparte de su excelente aptitud para la sinterización por debajo de 1.000°C , es una microestructura que puede describirse como compuesta por

20 redes que son altamente cristalinas, cuyos intersticios están ocupados por pequeñas cantidades del vidrio residual y algunos cristalitas secundarios individuales. Tales microestructuras difieren de las observadas en los materiales vitrocerámicos "en masa", porque en estos últimos

25 la fase vítrea forma la matriz o la red con cristalitas individuales dispersados en ella. Se cree que las microestructuras insólitas observadas en los materiales vitrocerámicos de esta invención, dan lugar a sus altas resistencias a la flexión.

30 Los intervalos generales de composición de los mate-

1 riales vitrocerámicos aplicables para esta invención, se dan en la Tabla I.

Tabla I

INTERVALOS DE COMPOSICION (PORCENTAJES EN PESO)

	<u>Tipo β-espodumeno</u>	<u>Tipo cordierita</u>	
5	SiO ₂	65 a 75	48 a 55
	Al ₂ O ₃	12 a 17	18 a 23
	MgO	0 a 2	18 a 25
	CaO	0 a 2	-
10	BaO	(solos o combinados)	
	ZnO	0 a 2	0 a 2
	Li ₂ O	3,5 a 11	0 a 1
	Na ₂ O	1,0 a 3,5	-
	K ₂ O	(solos o combinados)	-
15	B ₂ O ₃	0 a 2,5	0 a 3
	P ₂ O ₅	0 a 2,5	0 a 3
	TiO ₂	0 a 3	0 a 2,5
	SnO ₂		0 a 2,5
	ZrO ₂		0 a 2,5
20	F	0 a 3	-

} Total no superior a 5,0

Los intervalos de los constituyentes de los materiales vitrocerámicos anteriores, que proporcionarán materiales satisfactorios, están determinados por varios factores. Son importantes entre éstos:

25 a) El requerimiento de que el material vitrocerámico sintérice hasta una porosidad aparente de cero a temperaturas inferiores a los 1.000°C y, preferiblemente, en la proximidad de 950°C.

30 b) El requerimiento de que el coeficiente de dilatación

1 - térmica, medido en el margen de temperaturas de 20 a --
300°C, del material vitrocerámico, esté en el margen de --
20 a $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ y, preferiblemente, que sea próximo a --
30 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$.

5 Materiales vitrocerámicos de β -espodumeno sinterizables.

Los contenidos de SiO_2 y de Al_2O_3 mayores de los lí-
mites superiores dados en la Tabla I, no permitirían con-
seguir una sinterización satisfactoria. Asimismo, el con-
tenido de Li_2O no deberá ser inferior a un 7%, excepto --
10 cuando el B_2O_3 o el F actúen como fundentes y, por lo tan-
to, faciliten la sinterización; estos tienen la ventaja -
adicional de contribuir a la fusión y afino de los vidrios.
Los óxidos sódico y potásico son constituyentes esencia--
les, puesto que favorecen la formación de silicatos de li-
15 tio binarios, en particular, del metasilicato, como fase
cristalina de importancia secundaria, la cual, como se ex-
pone a continuación, juega un importante papel en el pro-
ceso de sinterización.

Los contenidos de SiO_2 y de Al_2O_3 deben también caer
20 dentro de los márgenes especificados, para garantizar el
desarrollo de la fracción en volumen deseada de β -espo-
dumeno que permita conseguir el coeficiente de dilatación -
térmica correcto, así como garantizar una resistencia me-
cánica alta. Se incluyen deseablemente el P_2O_5 y el TiO_2 ,
25 para favorecer la nucleación interna de los granos de vi-
drio; la inclusión del ZrO_2 ayuda también a la nucleación
interna.

Composiciones específicas

Ejemplos de composiciones específicas se dan en la -
30 Tabla II siguiente:

TABLA II

COMPOSICIONES DE MATERIALES VITROCERAMICOS DE β -ESPODUMENO

Vidrio número	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	71,5	74,9	71,0	71,5	71,5	71,0	67,8
Al ₂ O ₃	15,0	7,5	13,0	13,0	13,0	15,0	16,0
MgO	-	-	-	-	-	-	1,5
CaO	-	-	-	-	-	-	4,5
BaO	-	2,0	2,0	-	-	-	-
ZnO	-	2,1	2,5	2,0	2,0	2,0	-
Li ₂ O	10,0	8,8	8,0	10,0	8,0	8,0	4,2
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	0,9
K ₂ O	2,0	3,1	2,0	2,0	2,0	2,0	-
B ₂ O ₃	-	-	-	-	2,0	0,5	1,8
P ₂ O ₅	1,5	1,6	1,5	1,5	1,5	1,5	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	2,5
F	-	-	-	-	-	-	0,8

TABLA II (continuación)

<u>Vidrio número</u>	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura de sinterización (°C)	925	850	990	900	855	#	910
Coefficiente de dilatación térmica (°C ⁻¹ x 10 ⁷)	32	83	60	43	29	-	20
Módulo de rotura (kg/cm ²)	2100	4690	728	4438	2100	-	1764
K (permitividad)	6,5	-	6,5	6,3	6,4	-	5,0

no sinterizó satisfactoriamente a temperaturas inferiores a 1000°C.

1 Estos vidrios fueron fundidos a temperaturas próxi--
mas a 1500°C, a partir de mezclas de materias primas ade-
cuadas, hasta que estuvieron libres de materiales sin - -
reaccionar y de burbujas de gas. El vidrio fundido fue -
5 enfriado bruscamente, vertiéndolo en agua fría para produ-
cir "vidrios rotos" adecuados para la molienda ulterior.
Los "vidrios rotos" se molieron hasta tamaños de particu-
la medios que oscilaban entre 3 y 7 micras y se mezclaron
con aglomerantes orgánicos adecuados y disolventes para -
10 obtener una barbotina o pasta fluida, a partir de la cual
se obtuvieron por colada hojas delgadas, utilizando técni-
cas convencionales de aplicación mediante cuchilla. Los
cuerpos se prepararon mediante estratificación de un núme-
15 ro deseado de estas hojas, en una prensa de estratifica-
ción, a temperaturas y presiones moderadas (por ejemplo,
100°C y 210 kg/cm²) para obtener un cuerpo "verde" monocri-
stico. Se formaron como se indica arriba, probetas para -
la medida de la resistencia a la rotura, del coeficiente
de dilatación térmica y de la constante dieléctrica, y se
20 sometieron a calcinación en aire, utilizando hornos pro-
gramados. La experimentación anterior había demostrado -
que la velocidad de calentamiento debería ser baja, no su-
perior a 2°C/minuto; las velocidades de calentamiento más
rápidas daban como resultado una combustión incompleta --
25 del aglomerante. Se cree también que el uso de una velo-
cidad de calentamiento relativamente lenta resulta venta-
joso para permitir que las operaciones de nucleación su-
perficial e interna se completen de una manera controlada.

30 El módulo de rotura de los materiales vitrocerámicos
sinterizados se midió por un método de doblado por tres -
puntos con probetas en barra y, en general, se calculó el

1 promedio de diez (10) determinaciones. Los coeficientes
de dilatación térmica se midieron en el margen comprendido
entre la temperatura ambiente y 300°C, utilizando un méto
do de dos puntos. Las constantes dieléctricas se determi
5 naron para una frecuencia de 1 MHz a 25°C.

Los valores típicos de estas propiedades se indican
en la Tabla II. En general, las temperaturas de sinteriza
ción dadas son aquellas que proporcionan resultados ópti
mos, pero deberá entenderse que, para cada material, exis
10 te un margen de sinterización que se extiende usualmente
20°C por encima y por debajo de la temperatura óptima. El
tiempo de permanencia óptimo a la temperatura de sinteri
zación fue de 2 horas, aunque dan también resultados sa--
tisfactorios los tiempos que oscilan entre 1 y 5 horas.

15 De las composiciones dadas en la Tabla II, los vidrios
números 1, 4, 5 y 7 proporcionaron materiales vitrocerámi
cos que tenían propiedades adecuadas para la presente apli
cación de sustratos de capas múltiples. Las composiciones
números 3 y 6 no se sinterizaron satisfactoriamente por de
20 bajo de 1.000°C, y la composición número 2, aunque propor
cionó un material de alta resistencia, dió como resultado
un material vitrocerámico de un coeficiente de dilatación
térmica fuera del margen deseado.

El análisis por difracción de rayos X demostró que -
25 los materiales vitrocerámicos números 1, 4 y 5 contenían
 β -espodumeno como fase principal, y meta y disilicatos
de litio como fases de importancia secundaria. La compo--
sición número 2 contenía solamente una cantidad muy peque
ña de β -espodumeno, más una cantidad principal de una --
30 fase cristalina no identificada. La composición número 3

1 - contenía β -espodumeno como fase principal, junto con --
cantidades de importancia secundaria de metasilicato y di-
silicato de litio.

5 Basándose en esto, se cree que el β -espodumeno de-
be estar presente como fase principal para permitir que -
se obtenga el coeficiente de dilatación térmica deseado,
pero que también debe haber presentes, como fases de im--
portancia secundaria, silicatos de litio binarios para fa-
vorecer la sinterización y la densificación de los mate--
10 riales vitrocerámicos a temperaturas por debajo de 1000°C.

Las medidas de contracción dilatométricas de los ma-
teriales estratificados verdes, en función de la tempera-
tura, ilustran muy bien las diferencias existentes entre
15 los materiales que contienen metasilicato de litio como -
fase de importancia secundaria, y los que no contienen es-
ta fase. La curva A, figura 1, es típica del primer tipo
(por ejemplo, composición número 1) y la curva B, figura
1, del tipo último de material (por ejemplo, vidrios núme-
ros 2 y 6). Para el material satisfactorio (curva A) la
20 densificación comienza a una temperatura de unos 580°C. -
En esta etapa, el material es todavía vidrio sin cristali-
zar. A una temperatura de unos 610°C, sin embargo, se de-
tiene la densificación adicional, debido a la iniciación
de la cristalización. Una segunda etapa de densificación
25 comienza a unos 910°C, y ésta prosigue hasta que el mate-
rial vitrocerámico se vuelve no poroso. Para los materia-
les no satisfactorios (curva B), falta la segunda etapa -
de densificación a temperaturas por debajo de 1.000°C.

30 Los estudios mediante análisis térmico diferencial,
análisis por difracción de rayos X y microscopía electró-

1 nica, han indicado que el comienzo de la segunda etapa de
la operación de sinterización corresponde a la temperatu-
ra de liquidus de la fase de metasilicato de litio. Algo
5 del metasilicato recristaliza al enfriar el material vi-
trocerámico.

Se cree que la sinterización satisfactoria de estos
materiales vitrocerámicos de β -espodumeno, implica las
siguientes etapas. La sinterización inicial del polvo ví-
treo por procesos de flujo viscoso y de difusión, posible-
10 mente ayudados también por separación de fase vidrio en -
vidrio, ocurre entre 580 y 600°C. Como resultado de los
procesos de nucleación superficial, los granos de vidrio
individuales resultan recubiertos con una capa de metasi-
licato de litio. La nucleación interna dentro de los gra-
15 nos de vidrio continúa provocando la precipitación de - -
cristales de β -espodumeno, cuyo tamaño máximo estará es-
tablecido por el diámetro de partícula. Entonces, la sin-
terización ulterior requiere la fusión parcial o completa
de la fase de metasilicato, que lleva a efecto (i) la con-
20 solidación de los granos de β -espodumeno mediante fuer-
zas capilares, y (ii) la formación de cuello o puentes en-
tre las partículas de β -espodumeno, favorecida por la -
reacción del metasilicato fundido con la alúmina y la sí-
lice del vidrio residual, para formar cantidades adiciona-
25 les de β -espodumeno. A temperaturas por encima del in-
tervalo de sinterización recomendado, parece que el meta-
silicato funde al β -espodumeno, destruyendo los puentes
entre partículas. La reacción del metasilicato de litio
con el vidrio residual para formar β -espodumeno, en cier-
30 tos sistemas de $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, ha sido aludida tam-

1 bién por Stookey, en la patente de Estados Unidos - - -
2.971.853.

5 La microestructura de los materiales vitrocerámicos
obtenidos a partir de un mecanismo de sinterización como
éste, consiste en cristales de β -espodumeno sinteriza--
dos simultáneamente, formando estructuras de esqueleto rí-
gidas con el vidrio residual ocupando las regiones inters-
ticiales de dicha estructura.

10 Un ejemplo de tal microestructura, es una que se pa-
rece a las de los materiales cerámicos convencionales ob-
tenidos por sinterización de polvos cerámicos, tales como
alúmina con adiciones de vidrio de importancia secundaria,
más que las de los materiales vitrocerámicos "en masa". -
La ausencia de una matriz o red vítrea continua, se cree
15 que es el principal factor que regula las elevadas resis-
tencias a la flexión de los presentes materiales.

Ha de entenderse que, tal como se utiliza aquí y en
las reivindicaciones, el término "vidrio de β -espodume-
no" se define como, y está restringido a esta definición:
20 (1) un precursor del material vitrocerámico de β -espodu-
meno y (2) formado a partir de una tanda consistente, en
tanto por ciento en peso, en:

	SiO ₂	65. a 75%	LiO ₂	3,5 a 11%
	Al ₂ O ₃	12 a 17%	B ₂ O ₃	0 a 2,5%
25	MgO	0 a 2%	P ₂ O ₅	0 a 2,5%
	ZnO	0 a 2%	F	0 a 3%,

30 y también a partir de 0 a 2% de por lo menos un óxido se-
leccionado del grupo consistente en CaO y BaO, y de 1,0 a
3,5% de por lo menos un óxido seleccionado del grupo con-
sistente en Na₂O y K₂O.

1 A la inversa, tal como se utiliza aquí y en las reivindicaciones, el término "vitrocerámica de β -espodumeno" se define como, y está restringido a esta definición, una estructura vitrocerámica coalescida y cristalizada a
5 partir de "vidrios de β -espodumeno" para dar un artículo que tiene una microestructura de una red continua penetrante de cristalitas de 2 a 5 micras de β -espodumeno, con los intersticios de dicha red ocupados por vidrio residual que tiene dispersados en él cristalitas de 1 a 2 -
10 micras, secundarios, individuales, de metasilicato de litio.

Materiales vitrocerámicos de cordierita sinterizables.

Los márgenes de composición global de los materiales vitrocerámicos de cordierita de esta invención, se dan en
15 la Tabla I y, en la Tabla III, se relacionan ejemplos específicos.

20

25

30

14029

TABLA III

MATERIALES VITROCERAMICOS DE CORDIERITA

(Composiciones en % en peso)

Vidrio No	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
MgO	24	24	24,2	21,5	22	23	22	23,5	23,5	24,0	24,0
Al ₂ O ₃	21	21	21,2	21	22	22	22	21	21	21,0	21,8
SiO ₂	53	52	50,6	52,5	52,5	52	52	52,5	52,5	52,5	52,5
P ₂ O ₅	2	2	2,0	2	1,5	2	2	-	-	1,0	1,1
Li ₂ O	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B ₂ O ₃	-	-	2,0	1	0,5	1	1	1	1	0,5	0,5
ZrO ₂	-	-	-	2	1,5	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-
SnO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
Temperatura de sinterización (°C)	1050	960	925	925	950	967	967	967	970	970	972
Coefficiente de expansión térmica (°C ⁻¹ x 10 ⁷)	37	55	30	33	24	23	24	30	33	33	34

TABLA III (Continuación)

<u>Vidrio N°</u>	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Módulo de rig- tura (kg/cm^2)	2135	2961	2030	2961	5761	2730	3640	2786	2114	2114	2156
Permitivi- dad (k)			5,6 [#]	5,7 ^{###}		5,3 [#]	5,4 [#]	5,7 [#]	5,6 [#]	5,6 [#]	5,

Frecuencia 1 MHZ

Frecuencia 1 KHZ

1 Los límites de la composición se establecen, por un
lado, por la necesidad de garantizar que la cordierita --
aparezca como la fase cristalina principal, con el fin de
conseguir los coeficientes de dilatación térmica deseados
5 y, por otro lado, para facilitar la sinterización por de-
bajo de 1.000°C. La reducción de los contenidos de MgO y
de Al₂O₃ por debajo de los límites especificados, no resul-
ta permisible por esta razón. Los contenidos de Al₂O₃ y
de SiO₂ excesivamente altos darían como resultado materia-
10 les no capaces de sinterizar por debajo de 1.000°C. Los
contenidos de MgO superiores al máximo especificado, po-
drían dar como resultado la formación de silicatos de mag-
nesio en cantidades importantes, haciendo que los ccefi--
cientes de dilatación térmica fueran más altos de lo desea-
do.

15 Los constituyentes de importancia secundaria se in--
cluyen para llevar a cabo importantes funciones. Los --
P₂O₅, ZrO₂, TiO₂ y SnO₂ se añaden para favorecer la nuclea-
ción y para regular el desarrollo microestructural. Los
20 Li₂O y B₂O₃ se incluyen como auxiliares de la sinteriza--
ción; sirven también para regular la naturaleza de la fa-
se cristalina formada. La cordierita puede aparecer bien
sea en la forma μ o en la forma α . Algunas veces apa-
recen mezclas de las dos en el mismo material vitrocerámi-
co. Como resultará evidente en lo que sigue, se ha des--
25 cubierto que con el fin de producir materiales vitrocerá-
micos que tengan coeficientes de dilatación térmica esta-
bles, en el margen deseado, así como constantes dieléctri-
cas bajas, es necesario desarrollar la fase de cordierita
30 en la forma α predominantemente.

1 El método de la preparación del vidrio, la molienda
y la preparación del cuerpo verde, son similares al indi-
cado para las composiciones de β -espodumeno. El tamaño
de partícula medio del polvo vítreo debe estar en el mar-
5 gen de 2 a 7 micras, para una buena sinterización y resis-
tencia mecánica.

La Tabla III da las temperaturas de sinterización --
óptimas para los materiales cerámicos de cordierita. Se
ha descubierto también, sin embargo, que pueden producir-
10 se materiales satisfactorios a temperaturas de sinteriza-
ción que se extienden entre 80 y 100°C, intervalo abarca-
do por el máximo exotérmico en los termogramas de los vi-
drios correspondientes. Por ejemplo, la composición núme-
ro 10 puede sinterizarse satisfactoriamente a temperatu--
15 ras dentro del margen de los 870 y 950°C, y la variación
del coeficiente de dilatación térmica para los materiales
sinterizados dentro de este margen, es solamente de $\pm 1 \times 10^7/^\circ\text{C}$.

Las fases cristalinas desarrolladas en los diferen--
20 tes materiales vitrocerámicos están influidas por los cons-
tituyentes de importancia secundaria y, en algunos casos,
por las temperaturas de sinterización empleadas. La com-
posición número 8 forma α -cordierita como fase princi---
pal, junto con cantidades de importancia secundaria de -
25 μ -cordierita. La composición número 9 contiene μ -cor-
dierita como única fase cristalina. La formación de μ -
-cordierita confiere al material vitrocerámico un coefi--
ciente de dilatación térmica algo mayor, así como constan-
tes dieléctricas aparentemente más altas. Es evidente --
30 que el constituyente Li_2O de importancia secundaria, cata

1 liza la formación de la forma M de la cordierita. La -
composición número 10 contiene solamente α -cordierita -
debido, según se cree, a la presencia de óxido bórico en
5 la composición vítrea. La composición número 11 contiene
 M -cordierita como fase principal, junto con algo de --
 α -cordierita. Aunque el coeficiente de dilatación tér-
mica de este material, para la temperatura de sinteriza--
ción de 925°C, cae dentro del margen deseado de 20 a 50 x
10⁷/°C, se ha observado que el coeficiente de dilatación
10 térmica depende de la temperatura de sinterización emplea-
da. El material sinterizado a 970°C tiene un coeficiente
de dilatación de 36,4 x 10⁷/°C, y el sinterizado a 990°C,
tiene el valor de 40 x 10⁷/°C. Se cree que la resisten--
cia mecánica mejorada de la composición número 11, es el
15 resultado de una nucleación cristalina mejorada, favoreci-
da por la inclusión de ZRO₂. Sin embargo, este agente de
nucleación favorece también la formación de la fase de --
 M -cordierita, si su concentración está por encima de -
un límite crítico. La composición número 12, que contie-
20 ne concentraciones menores de B₂O₃ y ZRO₂, en comparación
con la composición número 11, desarrolla α -cordierita -
como la fase cristalina principal, junto con clinoenstati-
ta como fase de importancia secundaria. El coeficiente -
de dilatación térmica de este material es estable a lo --
25 largo de un amplio margen de temperaturas de sinterización.
Para las temperaturas de sinterización comprendidas entre
915 y 970°C, el coeficiente de dilatación solamente varia-
ba de 23 x 10⁷/°C a 24 x 10⁷/°C. La alta resistencia me-
cánica de la composición número 12 se atribuye, basándose
30 en estudios microscópicos y de difracción de rayos X, a -

1 una fracción de gran volumen de la fase cristalina, que -
tiene lugar como red cristalina que tiene un tamaño de do-
minios muy pequeño. La formación de la fase de importan-
5 cia secundaria clinoenstatita en el vidrio residual duran-
te la sinterización, es también probable que haya contri-
buido a la elevada resistencia a la flexión de este mate-
rial.

La investigación ha demostrado que el procedimiento
de sinterización de los materiales vitrocerámicos de cor-
10 dierita es fundamentalmente diferente del correspondiente
a los materiales vitrocerámicos de β -espodumeno. La --
figura 3 muestra las curvas de contracción típicas de un
material que sinteriza hasta porosidad 0 por debajo de --
1000°C (curva A, por ejemplo composición nº 10, Tabla III)
15 y de un material que no experimenta una densificación com-
pleta por debajo de 1000°C (curva B, por ejemplo composi-
ción número 8). Se verá que a diferencia de los materia-
les vitrocerámicos de β -espodumeno, los materiales de -
cordierita experimentan la sinterización en una sola eta-
20 pa. Se cree que para materiales que son sinterizables --
por debajo de los 1000°C, la densificación implica predom-
inantemente una coalescencia vidrio a vidrio. Por ejem-
plo, la composición número 10 puede ser sinterizada hasta
una porosidad despreciable, a una temperatura de 850°C, -
25 pero el examen del material cocido a esta temperatura --
muestra muy poca cristalinidad en él.

Basándose en observaciones por microscopía óptica y
electrónica y de los resultados de la difracción de ra-
30 yos X, se cree que el proceso de sinterización de estos -
materiales es el siguiente: después de la combustión de

1 los aglomerantes orgánicos, no existe ninguna variación -
dimensional adicional, hasta que las partículas de vidrio
empiezan a coalescer por mecanismos viscosos y de difusión,
ayudadas quizá también por la separación de fases vidrio
5 en vidrio observada en este margen de temperaturas. Poco
después, aparece una red de interconexión de cristalitas,
que delinea de una manera imprecisa los límites de partí-
cula de vidrio anteriores, lo que induce a creer que ha -
debido ocurrir una nucleación superficial sobre los granos
10 de vidrio individuales, antes de su coalescencia. La for-
mación de estas redes altamente cristalinas actúa deteni-
endo la excesiva deformación del cuerpo por flujo viscoso.
La nucleación interna y la cristalización dentro de los -
dominios vítreos tiene lugar a una temperatura ligeramen-
15 te superior, siendo favorecido esto por los agentes de nu-
cleación añadidos, tales como P_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 y ZnO . Es
este mecanismo está bien ilustrado en un experimento en el
que un haz de fibras del vidrio número 10, cada una de --
ellas de aproximadamente 0,2 mm de diámetro, fue sometido
20 al mismo ciclo térmico que se utilizó para la sinteriza-
ción. Las fibras de vidrio se sinterizaron una con otra
por sus puntos de contacto, pero cada una de las fibras -
había desarrollado una piel altamente cristalina, hasta -
una profundidad de aproximadamente 1 a 2 micras. Los in-
25 teriores de las fibras permanecieron en gran parte vítreos.
La función de los aditivos tales como LiO_2 y B_2O_3 , puede
ser muy bien retrasar la iniciación de la cristalización,
permitiendo de este modo la sinterización dentro del mar-
gen de temperaturas deseado.

30 Se cree que los factores críticos que permiten la --

1 sinterización sin distorsión hasta densidades casi teóri-
cas de estos materiales vitrocerámicos, son los siguien--
tes:

5 (i) la ausencia de nucleación bien definida continúa has-
ta la temperatura de sinterización, lo que evita la nuclea-
ción interna y la cristalización antes de completarse la
sinterización vidrio con vidrio, (ii) la facilidad relati-
va de la nucleación superficial en comparación con la nu-
cleación en masa en estos vidrios, ocurriendo esta nuclea-
10 ción a pesar del factor (i) anterior, antes de la sinteri-
zación vidrio con vidrio, (iii) una separación clara en-
tre las temperaturas de nucleación superficial y de cris-
talización, que permite que la densificación del vidrio -
tenga lugar hasta completarse, a temperaturas comprendi--
15 das entre aquellas, (iv) la iniciación de la cristaliza-
ción superficial que sigue poco después de completarse la
densificación, proporcionando una red cristalizada que --
evita la deformación viscosa ulterior.

20 Puede decirse que los materiales vitrocerámicos sin-
terizados tienen una microestructura de dos niveles, una
red celular de cristales de la escala de las dimensiones
de las partículas de vidrio anteriores (2 a 5 micras), --
formando el primer nivel dentro del cual se forman crista-
les discontinuos de un tamaño comprendido entre un tamaño
25 inferior a la micra y 1-2 micras, dispersados en la fase
vítrea residual. Se cree que esta microestructura doble
y única es responsable de la alta resistencia a la flexión
de estos materiales vitrocerámicos sinterizados. Además,
mediante adiciones de importancia secundaria de Li_2O o de
30 B_2O_3 , es posible controlar la forma de la cordierita que

1 se obtiene y, de este modo, controlar el coeficiente de -
dilatación térmica y la constante dieléctrica dentro de -
ciertos límites.

5 El material vitrocerámico del tipo β -espodumeno, -
así como el del tipo de cordierita descritos arriba, pue-
den ser utilizados para otras aplicaciones además de la -
de sustratos de capas múltiples. Tales aplicaciones po-
drían basarse en una o más de sus propiedades, tales como
10 su facilidad de sinterización, sus bajos coeficientes de
dilatación térmica, su baja constante dieléctrica y su al-
ta resistencia a la flexión. Aunque algunas de estas com-
posiciones no pueden cristalizarse en masa, otras, tales
como la composición número 1 de la tabla 2, pueden ser --
utilizadas en este estado.

15 Ha de entenderse, asimismo, que tal como se utiliza
aquí y en las reivindicaciones, el término "vidrio de al-
fa-cordierita" se define, y está limitado a esta defini-
ción, como : (1) un precursor de los "materiales vitroce-
rámicos de alfa-cordierita", y (2) formado a partir de un
20 baño que consiste, en peso, en:

SiO_2	48 a 55%	P_2O_5	0 a 3%
Al_2O_3	18 a 25%	TiO_2	0 a 2,5%
MgO	18 a 25%	SnO_2	0 a 2,5%
ZnO	0 a 2%	ZrO_2	0 a 2,5%

25 Inversamente, tal como se utiliza aquí y en las rei-
vindicaciones, el término "material vitrocerámico de al-
fa-cordierita" se define, y está limitado a esta defini-
ción, como una estructura vitrocerámica unida por coales-
cencia y cristalizada a partir de "vidrios de alfa-cordie-
30 rita" para un artículo que tiene una microestructura de -

1 una red penetrante de cristalitos de 2 a 5 micras de alfa-
-cordierita y clinoenstatita, con los intersticios de la
red ocupados por vidrio residual que tiene dispersados en
5 él cristalitos individuales secundarios de 1 a 2 micras -
de clinoenstatita y de fase de cordierita adicional.

Fabricación del sustrato de capas múltiples.

Los vidrios del tipo β -espodumeno y los del tipo -
de cordierita descritos anteriormente, pueden ser utiliza-
dos para fabricar sustratos vitrocerámicos de capas múlti-
10 ples, que contienen trazados conductores sinterizados si-
multáneamente de oro, plata o cobre. La fabricación del
sustrato implica las siguientes operaciones:

Operación 1: Los vidrios rotos del vidrio escogido
se muelen hasta tamaños de partícula medios comprendidos
15 en el margen de 2 a 7 micras. La molienda puede efectuar-
se en dos etapas, una molienda preliminar seca o húmeda -
hasta un tamaño de partícula de malla 400, seguida por --
una molienda adicional con aglomerantes orgánicos adecua-
dos y disolventes, hasta que se reduce el tamaño de partí-
20 cula medio de manera que se encuentre entre 2 y 7 micras,
y se obtenga una pasta flúida o barbotina moldeable por -
colada. También puede utilizarse una sola etapa prolonga-
da de molienda de los vidrios rotos, en el medio del aglo-
merante y del disolvente, hasta que se obtenga el tamaño
25 de partícula deseado. En este último caso, puede ser ne-
cesaria una operación de filtración, para separar las par-
tículas de tamaño demasiado grande. A modo de ejemplo, -
un aglomerante adecuado es la resina de polivinilbutiral,
con un plastificante, tal como ftalato de dioctilo o fta-
30 lato de dibutilo. Otros polímeros adecuados son el poli-

1 - vinilformal, el poli(cloruro de vinilo), el poli(acetato
de vinilo) o ciertas resinas acrílicas. Las finalidades
de la adición de un disolvente fácilmente evaporable, tal
5 como metanol, son (i) disolver inicialmente el aglomerante,
de tal modo que pueda éste recubrir las partículas de
vidrio individuales, y (ii) ajustar la reología de la barbotina o pasta
flúida para obtener una buena moldeabilidad por colada.

10 Operación 2: La barbotina o pasta flúida preparada como en la operación 1, se moldea por colada, de acuerdo con técnicas convencionales, para obtener hojas verdes y delgadas, preferiblemente, mediante una técnica de aplicación con cuchilla.

15 Operación 3: Las hojas coladas se cortan en prensa hasta las dimensiones requeridas, mediante una herramienta de cortar con prensa, y se punzonan en ellas los orificios de paso, en la configuración deseada.

20 Operación 4: En los orificios de paso de las hojas individuales, se extruye una pasta de metalización de oro, plata o cobre, mediante un método serigráfico.

Operación 5: Los trazados conductores requeridos se serigrafían sobre las hojas verdes individuales de la operación 4.

25 Operación 6: Una pluralidad de hojas preparadas como en la operación 5 se estratifican una con otra, en coincidencia, en una prensa de estratificación.

30 La temperatura y la presión empleadas para la estratificación, deben ser tales que: (i) que hagan que las hojas verdes individuales se unan entre sí para dar un sustrato verde monolítico, (ii) que hagan que el material ce

1 -rámico verde fluya lo suficiente y encierre los modelos -
conductores.

5 Operación 7: Calcinación del material cerámico a la
temperatura de sinterización para efectuar la separación
de aglomerante, sinterización de las partículas de vidrio
y su conversión concurrente en material vitrocerámico por
cristalización, y la sinterización de las partículas metá
licas en los modelos conductores para formar líneas y - -
vías metálicas densas. La composición vitrocerámica par-
10 ticular escogida debe ser una que tenga una temperatura -
de sinterización óptima comprendida entre 50 y 150°C por
debajo del punto de fusión del metal conductor empleado.

15 Durante el ciclo de calcinación, los aglomerantes or-
gánicos empiezan a ser expulsados a 300°C, y la separación
del aglomerante es esencialmente completa antes de que ha
ya ocurrido una sinterización apreciable de vidrio con vi
drio. La sinterización transcurre de acuerdo con los me-
canismos previamente esbozados, y da como resultado la --
conversión del vidrio a un estado vitrocerámico, en el --
20 cual las fases cristalinas formadas ocupan más del 80% del
cuerpo en volumen. El tiempo de permanencia a la tempera
tura de sinterización puede variar entre 1 y 5 horas. Se
guidamente, se enfría el cuerpo a una velocidad controla-
da, que no excede los 4°C/minuto, hasta por lo menos unos
25 400°C, después de lo cual pueden utilizarse velocidades -
de enfriamiento más rápidas.

Los factores críticos que gobiernan la fabricación -
de un sustrato de capas múltiples con tolerancias dimen--
sionales y distorsionales estrictas, son los siguientes:

30 (i) Separación completa y controlada de los aglome--

1 -rantes orgánicos durante el ciclo de calcinación, antes -
de una coalescencia apreciable de vidrio con vidrio. Una
lenta velocidad de calentamiento de 1°C a 2°C es esencial
para garantizar una velocidad de separación del aglomeran
5 te controlada.

(ii) La cristalización del vidrio durante la opera--
ción de sinterización, que detiene la tendencia del vidrio
a deformarse por flujo viscoso.

(iii) La coincidencia de las contracciones del traza
10 do conductor y del material vitrocerámico. La contracción
de la pasta metálica está gobernada por factores tales co
mo tamaño medio de partícula y distribución de tamaños, -
carga de la partícula en la pasta y presión de estratifi-
cación. La contracción de la cocción del material vitro-
15 cerámico puede ser manipulada también, dentro de ciertos
límites, variando la relación de aglomerante a vidrio en
las hojas verdes y la presión de estratificación.

Se señala que a pesar de la gran disparidad de los -
coeficientes de dilatación térmica del oro, plata y cobre
20 por un lado, y del material vitrocerámico de esta inver--
ción, por otro lado, queda preservada la integridad estruc-
tural del sustrato, debido a : (i) el alto grado de ducti-
lidad de estos metales, y (ii) la buena unión entre el me-
tal y el material vitrocerámico. Esta última puede acre-
25 centarse mediante las adiciones de fritas de vidrio ade--
cuadas o de otros auxiliares de la unión, a la pasta de -
metalización.

Quando se utiliza cobre como pasta de metalización,
la calcinación del sustrato ha de efectuarse en atmósferas
30 no oxidantes. Por esta razón, los aglomerantes orgánicos

1 empleados para la fabricación de la hoja verde deben ser
capaces de ser expulsados por evaporación en tales atmós-
feras, a unas temperaturas razonables.

5 Aunque la invención ha sido mostrada y descrita en
particular con referencia a las realizaciones preferidas
de la misma, los expertos en la técnica comprenderán que
pueden efectuarse en ella los cambios precedentes, y otros
cambios, de forma y de detalle, sin apartarse del espíritu
y alcance de la invención.

10

15

20

25

30

14029

1

REIVINDICACIONES

5

10

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:

15

1ª.- Un método de producir un artículo vitrocerámico, que comprende formar un vidrio a partir de una tanda de fabricación seleccionada del grupo que consiste, en peso, en A.

20

SiO_2	65 a 75%	LiO_2	3,5 a 11%
Al_2O_3	12 a 17%	B_2O_3	0 a 2,5%
MgO	0 a 2%	P_2O_5	0 a 2,5%
ZnO_2	0 a 2%	F	0 a 3%,

de 0. a 2% de por lo menos un óxido seleccionado del grupo que consiste en CaO y BaO , y de 1,0 a 3,5% de por lo menos un óxido seleccionado del grupo que consiste en Na_2O y K_2O , y B.

25

SiO_2	48 a 55%	P_2O_5	0 a 3%
Al_2O_3	18 a 25%	TiO_2	0 a 2,5%
MgO	18 a 25%	SnO_2	0 a 2,5%
ZnO	0 a 2%	ZrO_2	0 a 2,5%,

30

pulverizar dicho vidrio hasta tamaños de partícula comprendidos entre aproximadamente 2 y aproximadamente 7 micras; conformar dichas partículas de vidrio en una confi-

1 - guración deseada; calentar dichas partículas conformadas
a una temperatura comprendida en el margen de aproximada-
mente 870 a aproximadamente 1.000°C, a una velocidad que
no exceda los 2°C/minuto; sinterizar dichas partículas --
5 conformadas, a dicha temperatura, durante tiempos compren-
didos en el margen de 1 a 5 horas, hasta que dichas partí-
culas se unan por coalescencia y cristalicen; y enfriar -
dichas partículas sinterizadas, a una velocidad que no ex-
ceda de 4°C por minuto, hasta una temperatura de por lo -
10 menos aproximadamente 400°C.

2ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el cual -
dicha conformación comprende formar una estructura de ho-
ja de dichas partículas dispersadas en un aglomerante de
resina termoplástica.

15 3ª.- El método de la reivindicación 2ª, que incluye
la operación de superponer una pluralidad de dicha estruc-
tura en hoja, unas sobre otras, en una estructura estrati-
ficada, antes de dicha operación de calentamiento.

20 4ª.- El método de la reivindicación 3ª, en el cual -
por lo menos dos de dichas estructuras en hoja se sobrepo-
nen una sobre la otra, y que incluye formar un trazado de
una composición formadora de trazados conductores eléctri-
cos, sobre una superficie de por lo menos una de dichas -
25 hojas, sobre la cual se superpone dicha segunda estructu-
ra en hoja, de tal manera que dicho trazado forme un em-
paredado con dicho modelo entre ellas; y crear medios en
dicha estructura en hoja para que dicho trazado conductor
se prolongue hasta por lo menos una superficie de dicha
estructura estratificada.

30 5ª.- El método de la reivindicación 4ª, en el cual -

1 - dicho trazado conductor es una composición metálica de --
cobre, plata, oro y aleaciones de éstos.

5 6a.- El método de la reivindicación 4a, que incluye
la operación de montar una pastilla de semiconductor de -
circuitos integrados sobre dicha superficie, en conexión
eléctrica con una porción de dichas prolongaciones del --
trazado.

10 7a.- El método de la reivindicación 6a, en el cual -
dicho trazado conductor es una composición metálica de co
bre, plata, oro y aleaciones de los mismos.

8a.- "UN METODO DE PRODUCIR UN ARTICULO VITROCERAMI-
CO".

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
representado en los dibujos que se acompañan y para los -
finés que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23.FEB.1979

P.A.

20 Alberto de Elizaburu
Por Poder

25

30

ARS/.

14029

FIG-1

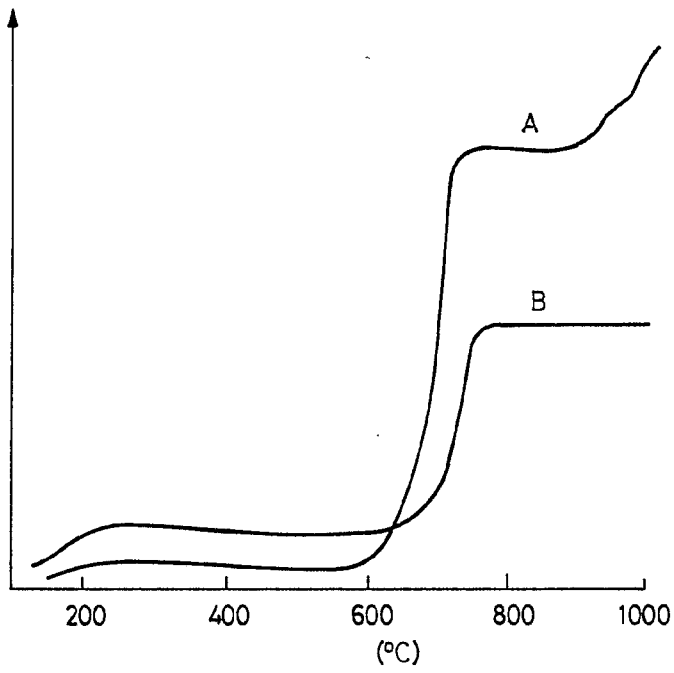
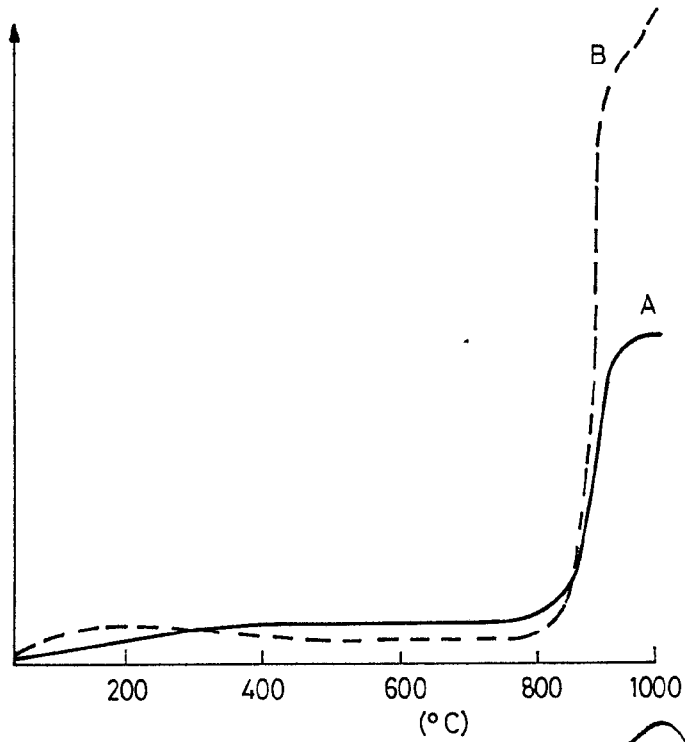


FIG-2



Alberto de la Hoz
Por favor