

Formulación de una barbotina para producir cintas cerámicas ultradelgadas

Román Jabir Nava Quintero^A, Juan Antonio Aguilar Garib^A,
Sophie Guillemet-Fritsch^B, M. Edgar Reyes Melo^A,
Bernard Durand^B

^A CIIDIT-FIME-UANL.

^B Universidad de Toulouse III, Paul Sabatier, Centre Interuniversitaire de
Recherche Ingénierie Matériaux
juan.aguilargb@uanl.edu.mx

RESUMEN

Se diseñó una barbotina cuyo comportamiento viscoelástico resulta óptimo para obtener cintas cerámicas a base de BaTiO_3 de $3\ \mu\text{m}$ mediante “tape casting”. Se demuestra que el módulo elástico de la viscoelasticidad es relevante en el espesor final de la cinta. Estas cintas se utilizan regularmente en la industria de los capacitores cerámicos multicapas, y se considera en la industria en general que el espesor mínimo que se puede obtener mediante “tape casting” es de $3.5\ \mu\text{m}$, por lo que los resultados de este trabajo corresponderían en estos términos a cintas ultradelgadas. Se encontró que el solvente más adecuado es una mezcla tolueno-etanol, un copolímero graft AB_n o fosfato éster como dispersantes, y PVB de peso molecular medio como aglutinante.

PALABRAS CLAVE

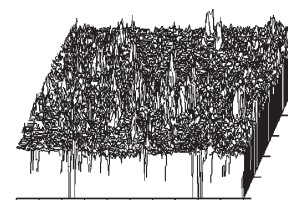
Viscoelasticidad, suspensión, tape casting, BaTiO_3

ABSTRACT

A barbotine design which viscoelastic behavior is optimal for “tape casting” of ceramic tapes based on BaTiO_3 of $3\ \mu\text{m}$ thickness is presented. It was proven that the elastic modulus of viscoelasticity is relevant over the final thickness of the tape. These tapes are commonly employed in the manufacture of multilayer ceramic capacitor, and it is considered in the industry that the minimum achievable thickness by means of “tape casting” is $3.5\ \mu\text{m}$, therefore the results of this work could be considered in these terms as ultrathin. It was found that the most suitable solvent is a mixture of toluene-ethanol, a graft AB_n copolymer or phosphate ester as dispersants, and PVB of medium weight as agglutinant.

KEYWORDS

Viscoelasticity, slip, tape casting, BaTiO_3



Artículo basado en el proyecto “Diseño de suspensiones para producir cintas cerámicas ultradelgadas para capacitores multicapas mediante ‘tape casting’”, el cual obtuvo el Premio de Investigación UANL 2012, en la categoría de Ingeniería y Tecnología, otorgado en la Sesión Solemne del Consejo Universitario de la UANL, celebrada el 12 de septiembre de 2012.

INTRODUCCIÓN

Los capacitores son elementos esenciales en la industria electrónica y al igual que otros componentes están expuestos a las exigencias comerciales y energéticas correspondientes a la reducción de tamaño y peso, al mismo tiempo que incrementan, o por lo menos mantienen, su eficiencia energética. El principio de funcionamiento de un capacitor deja prácticamente como única posibilidad para incrementar su eficiencia volumétrica la utilización de materiales de alta constante dieléctrica en capas cada vez más delgadas, apiladas en una forma denominada como de capacitor multicapa (CMC) en el que las capas quedan conectadas en paralelo (figura 1), en la que la capacitancia de cada capa se suma.

Una forma para satisfacer esta condición consiste en preparar polvo de material dieléctrico en una barbotina con la que se forma una capa delgada a la que posteriormente, mediante un proceso serigráfico, se le colocan los electrodos. Entre las técnicas más directas para producir estas capas delgadas a gran escala se encuentra el vaciado de cintas (*tape casting*) que la industria hace esfuerzos por continuar utilizando a pesar de que se ha llegado a un límite mínimo práctico de $3.5 \mu\text{m}$.¹⁻³ Dado que la parte medular de la producción de la cinta cerámica está en el vaciado de la barbotina, que es un fluido, el trabajo más importante en la reducción del espesor de la cinta, y por ende del capacitor, está en el diseño de una formulación cuyas propiedades reológicas

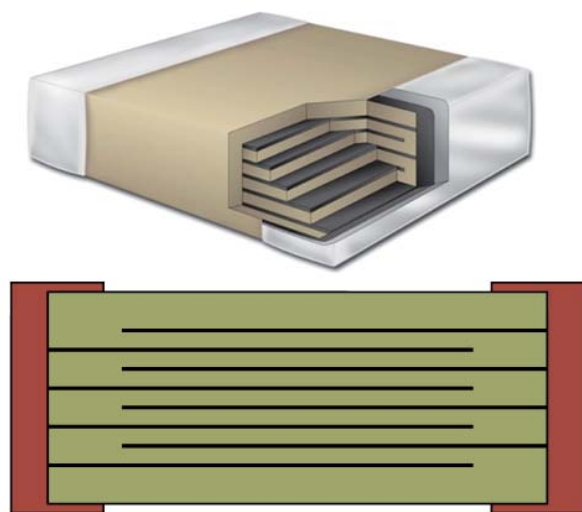


Fig.1. Arreglo de un capacitor multicapas.

sean adecuadas para su vaciado de cintas delgadas, de espesor menor de $3.5 \mu\text{m}$, mediante *tape casting*, con lo que se podría decir que siendo este valor el límite práctico para esta técnica, cualquier espesor menor a éste calificaría de ultradelgado.

TAPE CASTING

La figura 2 muestra un esquema del proceso de *tape casting* en el que se hace pasar a la suspensión por debajo de la cuchilla, entre ésta y un sustrato. El espesor de la cinta formada depende de la velocidad de arrastre, de las propiedades reológicas de la suspensión y del espacio mismo. Si no hubiera ninguna componente elástica en el comportamiento reológico de la suspensión, entonces el control del espesor se podría lograr con sólo fijar el espacio por el que pasa la suspensión. Sin embargo hay una dificultad inherente para obtener cintas delgadas ya que la parte elástica del comportamiento viscoelástico está presente.

En la figura 3 se muestran los desarrollos industriales y científicos en el campo de cintas “gruesas” y “delgadas”. Las tendencias y los

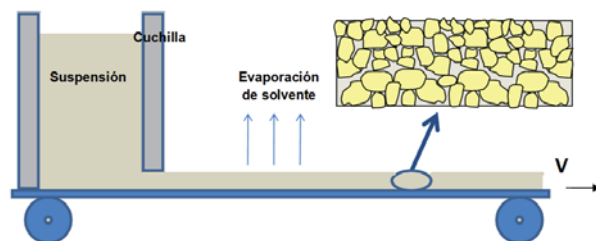


Fig. 2. Esquema del proceso de vaciado en cintas “tape casting”.

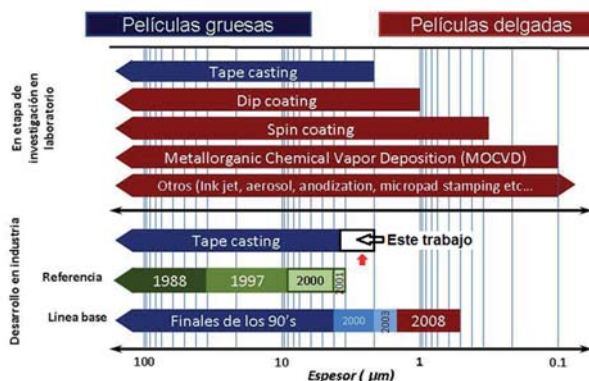


Fig. 3. Estado del arte de los avances académicos e industriales de cintas delgadas y espesas para aplicaciones de CCM.^{1-3,6,7}

desarrollos de materiales y procesos durante la carrera de la miniaturización están descritos en la literatura.^{4,5}

El proceso *tape casting* está considerado como un método de fabricación para cintas “gruesas”, a nivel laboratorio en condiciones extraordinarias el espesor mínimo reportado es de 2 μm , mientras que en la industria el mínimo reportado es de 3.5 μm .

Viscoelasticidad

La viscoelasticidad es una propiedad compleja, con una componente elástica (definida por la ley de Hooke) y una viscosa (definido por la ley de Newton). El origen de este comportamiento está en la estructura interna del material y las condiciones de temperatura y frecuencia de la aplicación de la fuerza a las cuales se les somete. Además la información reportada por los reogramas de viscosidad contra la tasa de deformación, o de esfuerzo de corte contra la tasa de deformación, dan información sobre las características viscosas del material, sin embargo, éstas no dan información de la parte elástica del sistema, que en este trabajo se ha considerado muy importante para lograr vaciar cintas de espesor delgado, no basta que el módulo viscoso sea bajo, lo mismo se requiere del elástico. Es por ello, que se utiliza un impulso oscilatorio para deformar el material y determinar ambos módulos: elástico y viscoso.

Prueba en modo oscilatorio

Este tipo de prueba, también llamada dinámica, consiste en la aplicación de una fuerza de corte oscilatoria con una frecuencia ω a la muestra de estudio. No se trata de un régimen transitorio, sino de un régimen armónico permanente. Lo que significa que durante el movimiento periódico la onda correspondiente al esfuerzo $\sigma(t)$ y la tasa de deformación $\gamma(t)$ evolucionan de manera sinusoidal con respecto al tiempo, con la misma frecuencia pero con un ángulo de desfase entre ellos.

A partir del análisis de las señales sinusoidales de esfuerzo y tasa de deformación es posible definir el desfase δ entre la tasa de corte y el esfuerzo de la muestra y su razón:

$$G^* = \sigma_0 / \gamma_0$$

En donde σ_0 y γ_0 representan respectivamente las amplitudes máximas del esfuerzo y la deformación. A esta razón se le denomina módulo de deformación o rigidez⁸ y se expresa en pascales (Pa).

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (1)$$

y,

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (2)$$

De ahí se tiene que,

$$G^* = \sigma_0 / (\gamma_0 (\cos \delta - i \sin \delta)) \quad (3)$$

Donde,

$$G' = G^* \cos \delta \quad (4)$$

$$G'' = G^* \sin \delta \quad (5)$$

Así, la energía elástica conservada y restituida durante un periodo es proporcional a G' , el módulo elástico (o de conservación); mientras la energía disipada por fricción debido a la viscosidad durante el mismo ciclo es proporcional a G'' , el módulo viscoso (o de pérdida). El desfase δ se relaciona con los módulos por la relación:

$$\tan \delta = G'' / G' \quad (6)$$

El cual sería de 0° (para un sólido elástico perfecto, si $G''=0$) y 90° (para un líquido puramente viscoso que no tiene componente elástica, $G'=0$). Cabe señalar que δ y $\tan \delta$ se denominan ángulo de pérdida y tangente de pérdida.

La dependencia de las variables reológicas oscilatorias en función a la frecuencia resultan en una especie de filtro donde sólo existe respuesta de los grupos que tienen tiempos respuesta cercanos a las frecuencias de pulsación utilizadas.⁹ Las características dinámicas brindan información sobre los grupos que componen la estructura, siendo una técnica importante para el desarrollo de dispersiones de alto rendimiento.¹⁰

MATERIALES

BaTiO₃

La tabla I muestra las características de los polvos de BaTiO₃ utilizados; dos de Sakai Chemical (Japón); y dos más elaborados de Marion Technologies (Francia).

Tabla I. Características físico-químicas de los polvos de BaTiO₃ utilizados.

Muestra		BT-01	BT-02	MT-02	MT-03
Fabricante		Sakai Chemical Co.		Marion Technologies	
Tamaño de partícula					
Distribución de tamaño de partícula D[1,0] (nm)	D ₁₀	69	191	61	108
	D ₅₀	153	308	111	175
	D ₉₀	479	741	219	237
Tamaño de partícula promedio D[4,3] (nm)		102 454 (distribución bimodal)	241 587 (distribución bimodal)		91 550 1445 11482 (distribución multi-modal)
Área superficial (m2/g)		12.5	7.3	11.8	7.2
Estructura y composición					
Ba/Ti (+/- 2%)		0.984	1.008	1.019	No reportado
Contenido de grupos OH ⁻ en la superficie (%)		22.1	7.9	14.3	27.2
Contenido de grupos CO ⁻ en la superficie (%)		12.1	16	20.7	11.8
Morfología		Esférica	Esférica	Irregular	Irregular
Estructura cristalina		Cúbica	Pseudo cúbica	Tetragonal	Cúbica
Ruta de síntesis		hidrotermal	hidrotermal	oxalato	oxalato

Solventes

Se seleccionó un sistema binario de solventes compuestos por un líquido con una constante dieléctrica elevada (polar) y otro de baja (no polar).¹¹

La tabla II agrupa los detalles de los solventes utilizados.

Dispersantes

Se agregan agentes dispersantes para garantizar la metaestabilidad de la dispersión. Es más probable lograr la disminución de especies polares para disociar los pares de iones en la superficie de las

partículas de BaTiO₃ con la ayuda de macromoléculas que forman capas alrededor de ellas. Lo que es una señal de que una dispersión debe ser estabilizada por macromoléculas que promuevan mecanismos de repulsión estérica que eviten la agregación entre partículas. Históricamente, ha existido un reto en cuanto a la compatibilidad de sistemas solventes con los tipos de dispersantes utilizados como se lo reporta la literatura.^{8,12,13} En la tabla III se muestran los dispersantes utilizados para los diversos experimentos.

Aglutinante

A bajas concentraciones el PVB puede actuar como dispersante dado que en su estructura contiene grupos hidroxilo y éster. Entonces para evitar la competencia de éste con el dispersante para la adopción sobre las partículas cerámicas, el aglutinante, es agregado después de los procesos de molido o dispersado.¹¹ Se seleccionaron tres tipos, con respecto al peso molecular, de PVB (tabla IV) para formar cintas cerámicas con espesores < 3 µm, y se mantuvo la misma concentración de grupos OH⁻

Tabla II. Solventes utilizados para fabricar barbotinas.

Solvente	Constante dieléctrica relativa a la frecuencia nula
Tolueno	2.2
Etanol	24.3
Metanol	33.1
Xileno	2.4
Agua	79.0

Tabla III. Dispersantes utilizados.

Nombre	Fabricante	Familia
M1206	Ferro Electronics	Mezcla de etanol-dioctil ftalato e hidrocarburos
RS410	Rhodia USA	Fosfato éster polioxietileno tridecil
PD 2206	Uniquema México	Poliéster alifático (copolímero en tribloque ABA)
PD 1000	Uniquema México	Poliéster oligomérico (ligeramente aniónico)
KD 6	Uniquema México	Copolímero grafeado tipo ABn
Triton X-100	Aesar, USA	Octilfenol etoxilado

Tabla IV. Características químicas del PVB.

Identificación	Peso molecular	Concentración de grupos hidroxilo (%mol)	Concentración de grupos butilo (%mol)
5Z	32,000	21	77 min.
S	23,000	22	74 ± 3
MS	53,000	22	74 ± 3

y butilo remanente para así poder comparar sólo el efecto de la longitud de cadena.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Arreglo para el "tape casting"

Se adaptó una máquina de "tape casting" manual para evaluar el comportamiento de la suspensión, en la que es posible variar la distancia entre la base y la cuchilla mediante laines de aluminio y micrómetros de ajuste de altura (figura 4).

Formulación y fabricación de barbotinas

Se utilizó la técnica de sedimentación para seleccionar el sistema polvo + solvente + dispersante de acuerdo al grado de compatibilidad en función a su estado metaestable. Por otra parte, se hizo una evaluación reológica en modo dinámico que permite determinar el comportamiento que la dispersión tendrá cuando sea sometida a una fuerza cortante.

A continuación se describen las tres etapas de formulación de dispersiones: sedimentación,

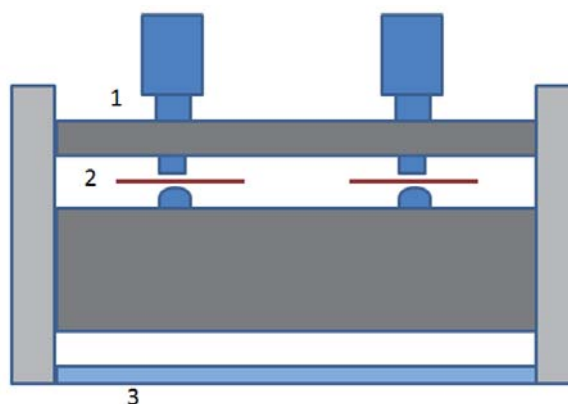


Fig. 4. Esquema de la cuchilla de la máquina aplicadora, (1) Micrómetro de ajuste, (2) Laina de aluminio y (3) Mylar.

determinación de la concentración de dispersante y selección del aglutinante.

Sedimentación

Se seleccionaron cuatro polvos y cinco dispersantes según la tabla V. En la nomenclatura empleada para la identificación de muestras (i.e. BT01TERS4) los primeros cuatro caracteres identifican el polvo (i.e. BT01), los dos siguientes el medio de dispersión (i.e. TE), los tres siguientes el dispersante y la concentración de éste en porcentaje (i.e. RS4, RS410 al 4% en peso)

Las muestras de la tabla V se prepararon de la siguiente manera: se agregaron 2 g de BaTiO_3 a 10 ml de mezcla de solvente-dispersante, el contenido de dispersante fue de 3% en peso con respecto a la cantidad de BaTiO_3 , todo se puso en un tubo de ensayo y sellado por una tapa de hule. Las suspensiones (polvo + solvente + dispersante) se dejaron estabilizar por 30 minutos, con el objetivo de que el dispersante se adsorbiera a las partículas. Enseguida se agitaron mediante ultrasonido durante 10 min a una frecuencia de 42 Hz. Posteriormente, las muestras se dispusieron en posición vertical dentro de un cuarto con una temperatura controlada entre 21°C y 23°C y 60% de humedad relativa. La altura máxima se registró como (H_0) y es la referencia. La altura del frente de sedimentación (H) se midió periódicamente cada 8 h. Las mediciones se realizaron por un tiempo de dos semanas. Las muestras que se consideraron como aptas o metaestables son aquellas en las cuales después de diez días la razón H/H_0 fue de al menos 0.7 (figura 5).

Tabla V. Lista de muestras elaboradas para la prueba de sedimentación.

Polvo	Sistema solvente	Dispersante	Muestra
BT-01	Tolueno/Etanol	Fosfato éster polioxietileno tridecil	BT01TERS4
		Copolímero grafeado ABA	BT01TEPD2
		Poliéster oligomérico	BT01TEPD1
		Copolímero grafeado ABn	BT01TEKD6
		Octilfenol etoxilado	BT01TETX1
	Tolueno/Metanol	Fosfato éster polioxietileno tridecil	BT01TMRS4
		Copolímero grafeado ABA	BT01TMPD2
		Poliéster oligomérico	BT01TMPD1
		Copolímero grafeado ABn	BT01TMKD6
		Octilfenol etoxilado	BT01TMTX1
	Xileno/Etanol	Fosfato éster polioxietileno tridecil	BT01XERS4
		Copolímero grafeado ABA	BT01XEPD2
		Poliéster oligomérico	BT01XEPD1
		Copolímero grafeado ABn	BT01XEKD6
		Octilfenol etoxilado	BT01XETX1
BT-02	Tolueno/Etanol	Fosfato éster polioxietileno tridecil	BT02TERS4
		Copolímero grafeado ABA	BT02TEPD2
		Poliéster oligomérico	BT02TEPD1
		Copolímero grafeado ABn	BT02TEKD6
		Octilfenol etoxilado	BT02TETX1
	Tolueno/Metanol	Fosfato éster polioxietileno tridecil	BT02TMRS4
		Copolímero grafeado ABA	BT02TMPD2
		Poliéster oligomérico	BT02TMPD1
		Copolímero grafeado ABn	BT02TMKD6
		Octilfenol etoxilado	BT02TMTX1
	Xileno/Etanol	Fosfato éster polioxietileno tridecil	BT02XERS4
		Copolímero grafeado ABA	BT02XEPD2
		Poliéster oligomérico	BT02XEPD1
		Copolímero grafeado ABn	BT02XEKD6
		Octilfenol etoxilado	BT02XETX1
MT-03	Tolueno/Etanol	Fosfato éster polioxietileno tridecil	MT03TERS4
		Copolímero grafeado ABA	MT03TEPD2
		Poliéster oligomérico	MT03TEPD1
		Copolímero grafeado ABn	MT03TEKD6
		Octilfenol etoxilado	MT03TETX1
	Tolueno/Metanol	Fosfato éster polioxietileno tridecil	MT03TMRS4
		Copolímero grafeado ABA	MT03TMPD2
		Poliéster oligomérico	MT03TMPD1
		Copolímero grafeado ABn	MT03TMKD6
		Octilfenol etoxilado	MT03TMTX1
	Xileno/Etanol	Fosfato éster polioxietileno tridecil	MT03XERS4
		Copolímero grafeado ABA	MT03XEPD2
		Poliéster oligomérico	MT03XEPD1
		Copolímero grafeado ABn	MT03XEKD6
		Octilfenol etoxilado	MT03XETX1
MT-02	Tolueno/Etanol	Fosfato éster polioxietileno tridecil	MT02TERS4
		Copolímero grafeado ABn	MT02TEPD2

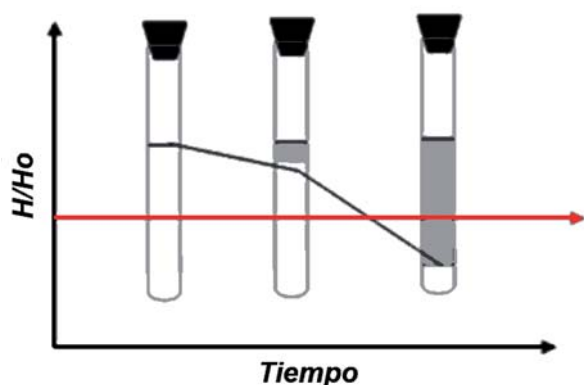


Fig. 5. Esquema de la prueba de sedimentación.

En la figura 6 se aprecia cómo se van sedimentando las suspensiones, se consideran para las siguientes pruebas sólo aquellas que cumplieron con el criterio mencionado de 70%.



Fig. 6. Pruebas de sedimentación.

Optimización de la suspensión

Las suspensiones que cumplieron satisfactoriamente la etapa de sedimentación fueron seleccionadas para determinar la concentración óptima de dispersante preparando suspensiones a diferentes concentraciones, las cuales fueron, 0% (sin dispersante), 2%, 4% y 6% en peso. El procedimiento de fabricación de éstas fue el siguiente: el polvo cerámico se agregó a la mezcla de solvente y dispersante. Posteriormente, se procedió a un paso de dispersión en una jarra de polietileno con bolas de molido de zirconio de tamaño de 0.65 mm. Las condiciones fueron: 120 rpm durante 24 h para romper los agregados. El método de análisis y selección de las suspensiones se llevó a cabo

mediante reología en modo estático y dinámico, ya que es la única manera de conocer los dos módulos de la viscosidad.

Optimización de la barbotina

Una vez que la concentración óptima de dispersante fue determinada para las suspensiones preparadas, se procedió a fabricar las barbotinas mediante la adición y homogenización del aglutinante y el plastificante. La preparación del aglutinante se realizó en paralelo a la preparación de la suspensión y su preparación constó de agregar 15.7% en peso de PVB en polvo a una mezcla de solventes (compatibles con el solvente utilizado en la suspensión). La solubilización del PVB se realizó mediante la agitación de la mezcla (PVB solventes) por 24 h a 75 rpm y temperatura ambiente.

Las suspensiones preparadas con la cantidad óptima (en base a sus propiedades viscoelásticas mostradas) se dividieron en tres partes proporcionales para agregar los tres tipos de aglutinantes (B1 con un peso molecular de 23,000, B3 de 32,000 y B5 de 53,000) más el plastificante. La proporción en peso de suspensión-aglutinante-plastificante fue de 1.41:1:0.04. Una vez completada la mezcla se procedió a homogeneizarla mediante rolado durante 24 h a 10 cpm. El método de análisis de las dispersiones fue la reología, al igual que con las suspensiones.

Reología de dispersiones

En este trabajo se construyeron reogramas, en modo estático y en modo dinámico. Para el primero las curvas son de viscosidad aparente contra tasa de corte en un rango comprendido entre 0.001 s^{-1} y 500 s^{-1} ; mientras que para el segundo las curvas son de los módulos contra frecuencia en un rango de 0.01 a 500 Hz a 25°C con una amplitud de 5% de la deformación total bajo condiciones isotérmicas. Las mediciones reológicas se realizaron con un reómetro Physica MCR301.

Fabricación de cintas cerámicas

El *tape casting* se lleva a cabo con un volumen de dispersión de 3 ml que fue depositado sobre una sección de *Mylar* mediante un esfuerzo de corte dado por la cuchilla al desplazarse linealmente a



una velocidad constante de 50 mm/s y una apertura de aplicación de 2.5 μm . La longitud de la cinta elaborada fue de 26 mm. El espesor de las bandas fue medido por dos métodos: microscopía electrónica y perfilometría de contacto. Las dos técnicas mostraron resultados estadísticamente iguales con resolución para cintas de espesores delgados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla VI se enlistan aquellas formulaciones que presentaron los tiempos de sedimentación determinados para considerarse aptos ($H/H_0 \geq 0.7$ después de 10 días).

Es notable que los sistemas binarios utilizados como medios de dispersión, que están compuestos

por un líquido polar y otro débilmente polar al que se puede considerar no polar, han resultado compatibles con algunos de los dispersantes seleccionados. Es el caso para los polvos BT-01 y BT-02 en las mezclas de tolueno-etanol y xileno-etanol.

Las suspensiones que han superado el valor límite de sedimentación fueron entonces caracterizadas mediante reología. Para cada dispersión seleccionada la concentración del dispersante se varió en 0, 2, 4 y 6% en peso. La tabla VII enlista las referencias de identificación para cada muestra.

Dispersantes

Las viscosidades aparentes de las formulaciones sin dispersante (i.e. BT01TE, BT01XE, BT02XE) enlistadas en la tabla VII tienen un comportamiento pseudoplástico. Es notable que las muestras BT01TE y BT01XE tengan una viscosidad más elevada que aquella identificada como BT02TE. Lo anterior puede ser atribuido al efecto de área específica, la cual, es más elevada en el polvo BT01 y por consecuencia éste tendrá una fuerte tendencia a formar agregados.¹⁴

En general, se observa que las suspensiones con dispersante tipo éster oligomérico presentan una viscosidad mayor que aquellas que tienen éster fosfato. Lo cual sugiere, en cada sistema, una interacción más fuerte entre el solvente y el medio solvente con respecto a la longitud de la corona que se extiende hacia el medio y la naturaleza de las especies que conforman la corona y las moléculas que la rodean. Hay una diferencia debida al tipo de dispersante en la gama comprendida entre 50

Tabla VI. Muestras de la prueba de sedimentación con $H/H_0 \geq 0.7$ después de 10 días.

Tamaño de partícula (nm)	Solvente	Dispersante	Identificación
100	Tolueno/etanol	Fosfato éster	BT01TERS4
		Copolimero graft ABA	BT01TEPD2
		Poliéster oligomérico	BT01TEPD1
		Copolimero graft ABn	BT01TEKD6
	Tolueno/Metanol	Copolimero graft ABn	BT01TMKD6
	Xileno/Etanol	Copolimero graft ABA	BT01XEPD2
		Poliéster oligomérico	BT01XEPD1
200	Tolueno/Etanol	Copolimero graft ABA	BT02TEPD2
		Copolimero graft ABn	BT02TEKD6
	Xileno/Etanol	Fosfato éster	BT02XERS4

Tabla VII. Composición de dispersiones.

Referencia	Dispersante	Concentración de dispersante			
		0 % en peso	2 % en peso	4 % en peso	6 % en peso
BT01TERS4	Fosfato éster	BT01TE	BT01TERS42	BT01TERS44	BT01TERS46
BT01TEPD1	Poliéster oligomérico	BT01TE	BT01TEPD12	BT01TEPD14	BT01TEPD16
BT01TEPD2	Copolímero graft ABA	BT01TE	BT01TEPD22	BT01TEPD24	BT01TEPD26
BT01TEKD6	Copolímero graft ABn	BT01TE	BT01TEKD62	BT01TEKD64	BT01TEKD66
BT01TMKD6	Copolímero graft ABn	BT01TM	BT01TMKD62	BT01TMKD64	BT01TMKD66
BT01XEPD2	Copolímero graft ABA	BT01XE	BT01XEPD22	BT01XEPD24	BT01XEPD26
BT01XEPD1	Poliéster oligomérico	BT01XE	BT01XEPD12	BT01XEPD14	BT01XEPD16
BT02TEPD2	Copolímero graft ABA	BT02TE	BT02TEPD22	BT02TEPD24	BT02TEPD26
BT02TEKD6	Copolímero graft ABn	BT02TE	BT02TEKD62	BT02TEKD64	BT02TEKD66
BT02XERS4	Fosfato éster	BT02XE	BT02XERS42	BT02XERS44	BT02XERS46

y 100 s^{-1} los cuales se reportan como los valores característicos del *tape casting*. No obstante, las diferencias de estructura y el conocimiento de la contribución elástica son importantes para establecer la metaestabilidad de la suspensión con respecto a la concentración de dispersante.

La figura 8 muestra la viscosidad de polvos de 100 y 200 nm de tamaño de partícula en un medio de tolueno-etanol y un dispersante tipo graft AB_n . En función al tamaño de partícula se observan diferencias notables en la magnitud y comportamiento de las suspensiones a diferentes concentraciones de dispersante.

Las muestras con el polvo de 200 nm muestran una viscosidad menor en comparación al de 100

nm. Esta figura es un ejemplo del tipo de resultados que se encontraron en todas las caracterizaciones reológicas llevadas a cabo.

En general, con los dispersantes graft el polvo BT-02 es el que muestra mejor desempeño con respecto a sus características reológicas de viscosidad y módulo elástico con los dispersantes “lineales”. Es posible que la causa de que el tamaño de partícula aumente pueda generar que el mecanismo de repulsión estérico sea más efectivo debido a la longitud y la compatibilidad de la corona extendida al medio.

Reología de las dispersiones: efecto del aglutinante

La tabla VIII agrupa las suspensiones aptas según el dispersante para procesarlas en dispersiones. El criterio de selección ha sido basado en un comportamiento newtoniano por arriba de una tasa de corte de 1 s^{-1} y un comportamiento viscoso predominante (módulo elástico débil). Cada suspensión se mezcló con tres diferentes aglutinantes y el mismo contenido de plastificante (DOP).

En general el comportamiento reológico es gobernado por el aglutinante y a bajas deformaciones se observa un efecto del aglutinante y el dispersante en función a su estructura siendo el de mayor influencia el de mayor peso molecular. Así el aglutinante B3 (BL-SZ) con un peso molecular de 32,000 muestra las propiedades viscoelásticas más adecuadas para producir cintas delgadas mediante *tape casting*.

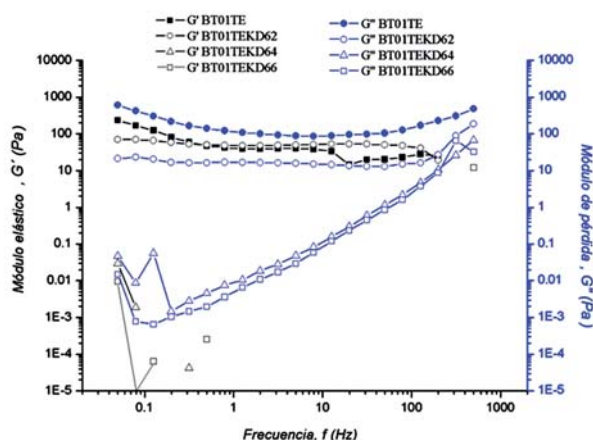


Fig. 8. Suspensión con BT-01 (100 nm) en modo oscilatorio.

Tabla VIII. Suspensiones para determinar el tipo de aglutinante

Referencia	Dispersante	Familia de aglutinantes		
		B1 (BL-SH)	B3 (BL-5Z)	B5 (BL-SH)
BT01TERS42	Fosfato éster	BT01TERS42B1	BT01TERS42B3	BT01TERS42B5
BT01TEPD14	Poliéster oligomérico	BT01TEPD14B1	BT01TEPD14B3	BT01TEPD14B5
BT01TEKD64	Copolímero graft AB _n	BT01TEKD64B1	BT01TEKD64B3	BT01TEKD64B5
BT01XEPD14	Poliéster oligomérico	BT01XEPD14B1	BT01XEPD14B3	BT01XEPD14B5
BT02TEPD22	Copolímero graft ABA	BT02TEPD22B1	BT02TEPD22B3	BT02TEPD22B5
BT02TEKD64	Copolímero graft AB _n	BT02TEKD64B1	BT02TEKD64B3	BT02TEKD64B5
BT02XERS42	Fosfato éster	BT02XERS42B1	BT02XERS42B3	BT02XERS42B5

Fabricación de cintas cerámicas

Los tres pasos anteriores son primordiales para la formulación de la barbotina con la que se produce la cinta mediante *tape casting*, pues determinan su calidad y finalmente el desempeño de capacitores multicapa en los que se utiliza.

En este trabajo se utilizaron las formulaciones descritas en la tabla IX para conformar cintas sobre el *Mylar*, y se determina su espesor y rugosidad después del secado.

Morfología y relación espesor-formulación

Primeramente se ha determinado el espesor de cinta en crudo después de haber optimizado la dispersión. La figura 9 muestra el espesor en función a la formulación, así como, la rugosidad en función a la formulación. Es de remarcar que las formulaciones presentan las propiedades adecuadas para fabricar cintas de espesores (delgados). El valor reportado es el valor estadístico predominante (la moda) medida por un perfilómetro de contacto y el (MEB).

El valor de la rugosidad reportada proviene de las lecturas del interferómetro. La figura 10 muestra las cintas de espesor de 2.1 y 2.5 μm obtenidos con los polvos BT01 y BT02 respectivamente. Sin duda la reducción del tamaño de partícula es un factor

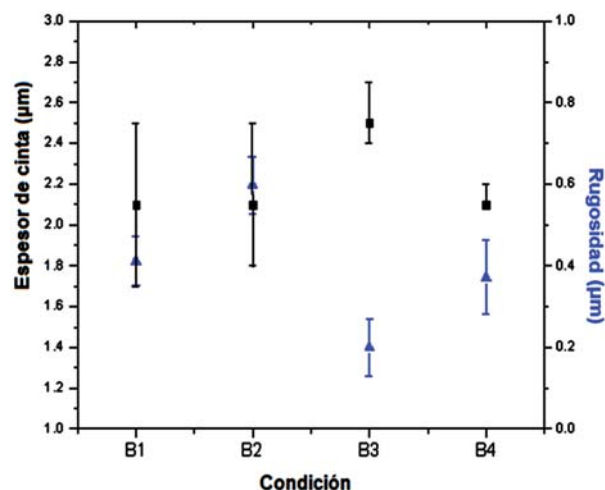


Fig. 9. (Negro) Espesor de bandas en función de la formulación. Atura de la cuchilla: 2.5 μm . (Azul) Rugosidad (R_z) de cinta por interferómetro.

Tabla IX. Formulación de barbotinas para el tape casting.

Referencia	Polvo	Solventes	Dispersante	Concentración de dispersante (% peso)	Tipo de PVB (Peso molecular)
B1	BT-01	Tolueno-etanol	Copolímero graft AB _n	4	BL-5Z (32,000)
B2	BT-01	Tolueno-etanol	Fosfato éster	2	BL-5Z (32,000)
B3	BT-02	Tolueno-etanol	Copolímero graft AB _n	4	BL-5Z (32,000)
B4	MT-02	Tolueno-etanol	Fosfato éster	3	BL-5Z (32,000)

ligado a la obtención de espesor. Se aprecia que los valores de espesores más grandes son para las cintas elaboradas con el polvo BT-01 (B1 y B2) que sugiere una concentración más elevada de agregados. Las muestras B3 y B4 manifiestan una concentración de agregados menor al igual que espesores bajos. Ahora bien, es posible visualizar una etapa suplementaria durante la elaboración de la cinta como lo es una filtración para retener los agregados no desintegrados durante la etapa de molido o bien a la contaminación del material proveniente del recubrimiento del molino. Las imágenes de la superficie de la banda B3 obtenidas en el interferómetro corroboran esta hipótesis (figura 11). El valor de rugosidad de la cinta B3 es menor que el de la banda B1.

De este modo se ha podido reducir el espesor de bandas hasta el límite permitido por los ajustes, sin embargo, la contaminación debida a la erosión del molino es un factor a considerar. Sin duda la barrera tecnológica bajo la técnica de *Tape casting* para la subsecuente reducción de espesor de cinta será la eliminación de agregados y los ajustes mecánicos en la altura de la cuchilla.

Una característica importante de las cintas cerámicas elaboradas es su facilidad para desprenderse del *Mylar* con el propósito de apilarlas para fabricar estructuras multicapas. En nuestro caso todas las cintas se despegaron sin dejar residuos cerámicos lo que resulta importante para que las bandas desarrolladas en este estudio puedan ser fabricadas

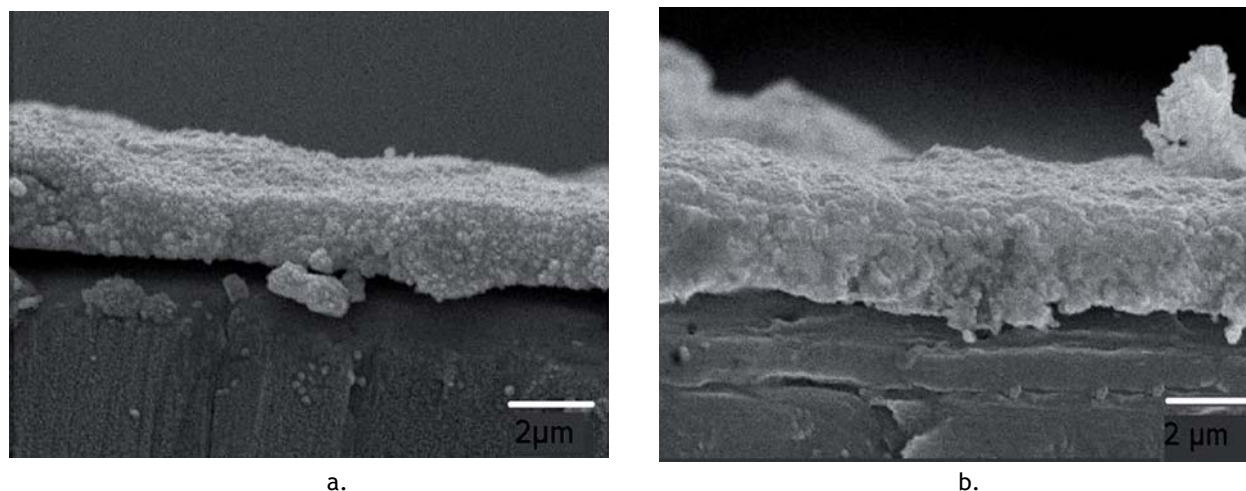


Figura 10. Imágenes laterales de cinta a) B1 y b) B3.

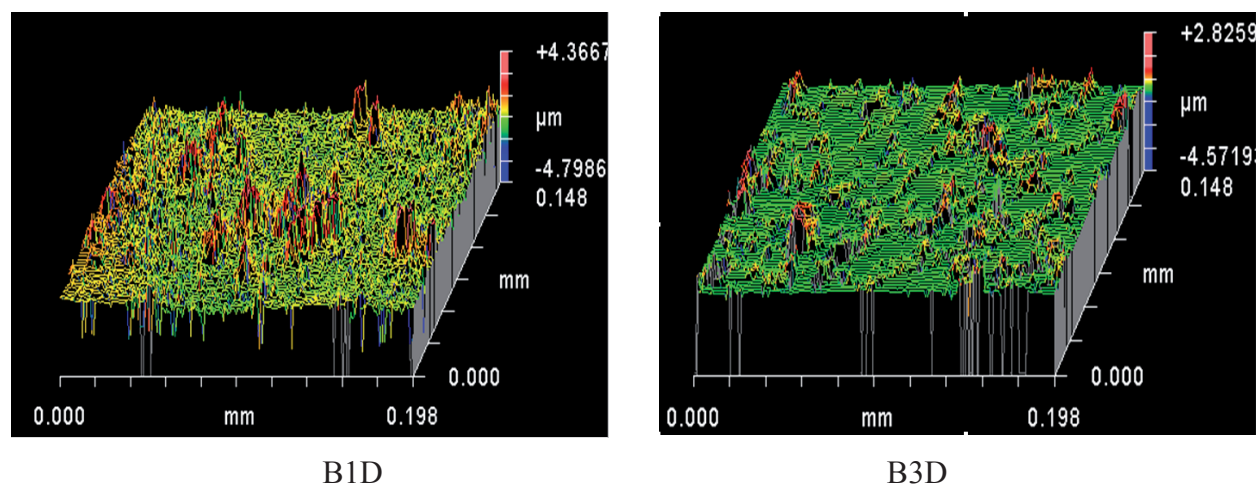


Figura 11. Imagen de la superficie de cintas en donde se aprecian los agregados en rojo. (Ver la versión en color en Internet).

por los métodos industriales tradicionales de fabricación de CMC.

A partir de los resultados anteriores y en función de la hipótesis postulada se ha demostrado que una dispersión con una baja viscosidad y un bajo módulo elástico, es apta para conformar una cinta cerámica de 2 μm por tape casting. Por otro lado este estudio demuestra la utilización de polvos nanométricos los cuales no tienen una señal de capacitancia hacia la reducción de espesor debido a la agregación que juega un papel preponderante.

CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo llevan a las conclusiones siguientes:

- Se demostró que para lograr una reducción de espesor en cintas cerámicas es necesario que las propiedades reológicas de la formulación sean una baja viscosidad y una débil contribución elástica. Se ha establecido una relación cuantitativa entre los materiales utilizados y el espesor final de cinta. Se hace énfasis en que el peso molecular promedio del aglutinante es el factor más dominante para reducir la viscosidad de la dispersión en medios no acuosos.
- Una aseveración clásica propone que el uso de partículas nanométricas suponen una reducción del espesor de cinta obtenida. En este trabajo se demuestra que esta relación no se justifica. Conforme el tamaño de partícula se reduce, se incrementa su energía interfacial por efecto de las fuerzas de Van der Waals, con lo que el sistema reduce su energía libre mediante la agregación. Lo anterior resulta contraproducente en la elaboración de cintas homogéneas.
- Se demostró que la selección de los solventes y el dispersante está en función del tamaño de partícula para dispersiones de BaTiO_3 concentradas al 15% (en volumen). Se encontró que la simple adición de dispersante al sistema reduce la viscosidad hasta cuatro órdenes de magnitud, sin importar el tipo de polvo de BaTiO_3 o el tamaño de partícula utilizado.

- El diseño de experimentos desarrollado en este trabajo, el cual considera indispensable el uso de la reología dinámica para el diseño de dispersiones adecuadas para elaborar cintas cerámicas delgadas. Muchos de los trabajos que caracterizan formulaciones de BaTiO_3 lo hacen del punto de vista estático y con una visión de medio continuo. En cambio, el enfoque de este trabajo es un punto de vista estructural donde la viscosidad se toma como una variable compleja con una componente elástica (conservación) y otra viscosa (pérdida). Se observó que el criterio de selección de suspensiones capaces de conformar cintas de espesor de 2 μm son: una viscosidad por debajo de los 100 Pa-s y un módulo de conservación menor al de pérdida en los tiempos de relajación propios del tape casting.
- Se confirmó de modo consistente que el límite de espesor para conformar cintas cerámicas delgadas uniformes por medio de la técnica de *tape casting* es de 2.5 μm y está limitada por los ajustes mecánicos que puedan ser realizados a una escala tan pequeña. Este valor del espesor se puede considerar como ultradelgado para la técnica de *tape casting*, pues alcanza los límites de otras técnicas desarrolladas especialmente para producir película delgada, como es el dip coating, spin coating, deposición química en fase vapor, que no necesariamente son igualmente útiles al tape casting para producción a escala industrial.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se desarrolló en el marco del proyecto CONACYT PCP 11/07 (Programa de Colaboración de Posgrado) que involucra a la Universidad Autónoma de Nuevo León, particularmente a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, a la Universidad Paul Sabatier, en particular al Institut Carnot CIRIMAT, a Kemet de México y a Marion Technologies en Francia. Se agradece el apoyo del MC. Leonel Montelongo Concha de Kemet Charged de México y del Dr. Joseph Sarrias de Marion Technologies. También se reconoce la colaboración de Jean-Jaques Demai (CIRIMAT), Celine Combettes y el Dr. Zarel Valdez Nava.

REFERENCIAS

1. Nguyen D.Q., Lebey T., Castelan P., Bley V., Boulos M., Guillemet-Fritsch S., Combettes C., Durand B. Electrical and Physical Characterization of Bulk Ceramics and Thick Layers of Barium Titanate manufactured using Nanopowders, *ASM Int.*, 16, p. 626-634, 2007
2. Barbier B. Elaboration et caractérisation de condensateurs à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ à forte permittivité relative pour l'électronique de puissance, Thèse de doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2009
3. Cho C.W., Yeo J.G., Jung Y.G., Paik U. Green microstructure and mechanical properties of BaTiO_3 -poly (vinyl butyral) tape-cast bodies, *J. of Mat. Sci. Lett.* 22, p. 1639-641, 2003
4. Kishi H., Mizuno Y., Chazono H. Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives, *Jap. J. of Appl. Phys.*, 42, p. 1-15, 2003
5. Hoshina T., Takizawa K., Li J., Kasama T., Kakemoto H., Tsurumi T. Domain Size Effect on Dielectric Properties of Barium Titanate Ceramics, *Jap. J. of Appl. Phys.*, 47 [9], p. 7607-7611, 2008
6. Sakabe Y., Wada N., Ikeda J., Hamaji Y. Ceramics for Ultra-thin Dielectric Layer of Multilayer Ceramic Capacitors, *IEEE*, 98, p. 565-569, 1998
7. Sakabe Y. Recent Development in Multilayer Ceramic Capacitors, *Ceramic Volume Transactions*, Vol. 97, Multilayer Electronic Ceramic Devices, ed. J.-H. Jean, T.K. Gupta, K.M. Nair, and K. Niwa, pp. 3-15, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1999.
8. Tseng W.J., Wang S.R. Dispersion and rheology of BaTiO_3 nanoparticles in ethanol-isopropanol solvents, *J. Electroceram*, 18, p. 197-204, 2007
9. Baroni P., Mendil-Jakani H., Noirez L. Innovations pour une mesure complète des propriétés viscoélastiques des fluides [RE 145 -1]. *Innovation matériaux avancés*, 2010
10. Malkin A.Y.. *Rheology fundamentals*. Canada, ChemTec publishing, 1994
11. Vinotini V., Sing P., Balasubramanian M. Optimization of barium titanate nanopowder slip for tape casting, *J. Mater. Sci.*, 41, p. 7082-7087, 2006
12. Mizuta S., Parish M. and Bowen H.K. Dispersion of BaTiO_3 powders (Part I), *Cer. Int.*, 10, p. 43-48, 1984
13. Mikeska K., Cannon R. Dispersants for Tape Casting Pure Barium Titanate Proceedings of a special conference of the 85th Annual Meeting of the American Ceramic Society, held on April 24-27, Chicago Illinois, p. 164-183, 1983
14. Yoon D.H., Lee B.I. Effects of excess barium ions on aqueous barium titanate tape properties, *J. Amer. Cer. Soc.*, 87[6], pp. 1066-107, 2004c

