

Suspensiones de BaTiO₃ para la fabricación de cintas dieléctricas para capacitores

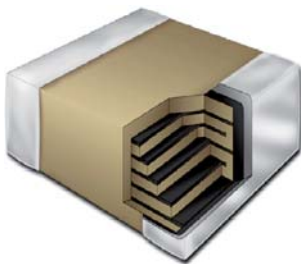
Román Jabir Nava Quintero^{A,C}, Sophie Guillemet-Fritsch^C, Juan Antonio Aguilar Garib^{A,B}, Martín Edgar Reyes Melo^{A,B}, Bernard Durand^C

^A FIME-UANL, México

^B CIIDIT, UANL, México

^C Université Paul Sabatier, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, Francia

romain.nava@gmail.com , guillemet@chimie.ups-tlse.fr ,
juan.aguilargb@uanl.edu.mx , mreyes@gama.fime.uanl.mx ,
bdurand@chimie.ups-tlse.fr



RESUMEN

Una de las técnicas más populares para la fabricación de capacitores multicapa (MLCC en inglés) es el vaciado en cinta, el cual requiere la preparación de una suspensión acuosa o no acuosa. Hay poca información disponible en la literatura en referencia sobre comparaciones directas de sistemas acuosos y no acuosos utilizando suspensiones de BaTiO₃ para cintas dieléctricas de menos de 3.5 μm de espesor. Por lo tanto en este trabajo se consideran ambos tipos de suspensiones con el propósito de sopesar los diferentes factores que influyen en la viscosidad de la suspensión y el espesor de la cinta cerámica. Se encontró que la adhesión sustrato-cinta juega un papel importante sobre el adelgazamiento en composiciones basadas en agua. La viscosidad de la suspensión está definida por el tipo de dispersante en sistemas acuosos y del ligante en los no acuosos.

PALABRAS CLAVE

BaTiO₃, suspensión, cinta, espesor, viscosidad.

ABSTRACT

One of the most popular techniques on the fabrication of multilayer ceramic capacitor (MLCC) is tape casting, which requires the preparation of a slip that could be either aqueous or non aqueous. Information available in literature on a direct comparison of aqueous and non-aqueous systems using BaTiO₃ slip for dielectric tapes below 3.5 μm is limited. Therefore, aqueous or non aqueous systems were considered in this work aimed to weight the different factors on the slip viscosity and ceramic tape thickness this was established for both slips formulations. It was found that adhesion tape-substrate plays an important roll over the thinning of water-based formulations. The slip viscosity is defined by the dispersant type on aqueous systems and the binder on non aqueous systems.

KEYWORDS

BaTiO₃, slip, tape, thickness, viscosity.

INTRODUCCIÓN

La miniaturización de dispositivos electrónicos modernos involucra un incremento en la eficiencia volumétrica de sus componentes internos tales como los capacitores multicapas (MLCC en inglés) que se emplean ampliamente en aparatos portátiles. La reducción del espesor de la cinta cerámica es importante para los MLCC dado que su eficiencia volumétrica aumenta inversamente al cuadrado del espesor de la cinta.

La producción industrial de cinta cerámica se lleva a cabo principalmente mediante un proceso de vaciado conocido como “tape casting”, el cual consiste en vaciar una suspensión sobre un sustrato. Hay diferentes arreglos y es un proceso confiable para obtener cintas en verde de 1.6 a 2.8 μm de espesor en sistemas no acuosos,^{1,2} y hay reportes que mencionan, sin dar mayores detalles, la producción industrial de capas cerámicas de 1 μm utilizando este método. Cho³ recomienda el uso de suspensiones de viscosidad menor de 100 cPs para lograr espesores de cinta en el rango de 0.5 a 1.0 μm . Adicionalmente, la mayoría de las publicaciones consideran la obtención de suspensiones metaestables, pero aparte de las referencias mencionadas no se encontró más información sobre la fabricación de cintas ultradelgadas.

El objetivo de este trabajo es sopesar los diferentes factores que afectan el espesor de la cinta obtenida a partir de suspensiones metaestables en base a sistemas acuosos y no acuosos, considerando a la viscosidad como la más relacionada con el espesor y la homogeneidad de la cinta. Se siguió un diseño de experimentos de un factor a la vez. La hipótesis es que la baja viscosidad de las suspensiones de BaTiO₃ es adecuada para vaciar cintas más delgadas, dado que esta propiedad es una medida de la fuerza de conformación propia del esfuerzo cortante aplicado. Se espera que si la fuerza es suficientemente baja la suspensión fluya en cinta delgada. Esta hipótesis que parece ser muy simple, porque la afirmación podría hacerse intuitivamente, pero se debe tener presente que la viscosidad es una propiedad compleja que considera además del componente viscoso, un componente elástico que se opone a este formado y cuyo efecto no se puede apreciar intuitivamente, además de que solamente los fluidos Newtonianos tienen un valor de viscosidad constante que no depende de la velocidad de deformación.

EXPERIMENTACIÓN

Se supone que la viscosidad de la suspensión es el factor más importante en el espesor de la cinta cerámica producida. Las variables que afectan la viscosidad fueron seleccionadas de los resultados de investigadores que trabajaron en sistemas similares, como Yoon y Sakabe,^{1,4,5} buscando la variable con la mayor influencia sobre la viscosidad.

Los materiales utilizados que se muestran en la tabla I se describen a continuación.

Polvo de BaTiO₃ de HPBT (Fuji, Japan) sintetizado a partir de oxalatos con tamaño promedio de partícula (D[1,0]) de 0.65 μm , una superficie específica de 3.17 m²/g y 2.5 % de pérdida en peso en aire de 25 - 1000 °C.

Polvo de BaTiO₃ de BT-01 (Sakai Chemical, Japan) preparado mediante síntesis hidrotermal con un tamaño promedio de partícula (D [1, 0]) de 0.15 μm , una superficie específica de 13.0 m²/g y 2.5 % de pérdida en peso en aire de 25 - 1000 °C.

Resina de polivinil butiral comercial (PVB), BM-S y BL-S (Sekisui, Japan) de diferentes pesos moleculares para los sistemas no acuosos. Se mezclaron 21 g de PVB en una solución 60/40 (en

Tabla I. Materiales utilizados.

	Condición de control	Condición modificada
Sistema no acuoso		
Peso molecular del ligante	BM-S - 53,000; T _g =60 °C	BL-S - 23,000; T _g =61 °C
Relación solvente/resina	5:1	3:1
Tamaño del polvo D[1,0]	HPBT - D50 = 0.65 μm	BT-01 - D50 = 0.15 μm
	Área específica: 3.17 m ² /g	Área específica: 13.0 m ² /g
Plastificante	Diocil ftalato	Diocil ftalato
Sistema acuoso y ligante acrílico soluble		
Tipo de dispersante	Sal de amonia de ácido poliacrílico (APA)	Cerampilot - Alquil éter fosfato (AEP)
Relación H ₂ O/resina	2.38:1	6:1
Cantidad de ligante (% en peso)	13.7	10.6
Tamaño de polvo	HPBT - D50 = 0.65 μm	BT-01- D50 = 0.15 μm
	Área específica: 3.17 m ² /g	Área específica: 13.0 m ² /g

peso) de tolueno/etanol para preparar el ligante, y después se agregó 25 % (en peso con respecto a la resina) de dioctil ftalato como plastificante. La mezcla fue agitada durante 2 h a 75 rpm a temperatura ambiente. La relación solvente/resina se fijó a 5/1 ó 3/1.

Una emulsión acrílica Hycar 26799 (Lubrizol Adv. Mats. Inc., USA) con 46% de sólidos fue utilizada como fase ligante para el sistema acuoso.

Se utilizó agua destilada con una resistividad de 17 M Ω (25 °C) para las suspensiones acuosas. Se agregó a la suspensión una sal de amonio de ácido poliacrílico (APA) como dispersante y luego se le dispersó en un molino planetario de bolas durante 2 h a 100 rpm. La emulsión fue agregada hasta el final para de mantener su estabilidad, y luego el pH fue mantenido entre 8-10. Las suspensiones fueron roladadas en recipientes de polietileno durante 20 h, luego se les determinó la viscosidad y posteriormente se vació la cinta.

Para la preparación de todas las suspensiones no acuosas se utilizó una solución 60/40 (en peso) de tolueno/etanol (Sigma Chemicals, USA). Se utilizó un surfactante M1201 (Ferro Electronics, USA) y un plastificante DOP (Ashland Chemical, USA). Todas las suspensiones con el polvo fueron dispersadas en un molino planetario de bolas durante 3.5 h a 100 rpm y luego durante 24 h con bolas de alúmina, igualmente la viscosidad de la suspensión fue determinada después de este proceso.

La viscosidad fue medida en los dos tipos de suspensiones, acuosas y no acuosas, con un

viscosímetro Brookfield DVE (Middlesboro, USA) con un adaptador de espiga SC14 y SC21 a temperatura constante de 21.5 °C. La medición se da con una velocidad de corte (γ) de 0.28 – 93 s⁻¹. Las cintas fueron vaciadas sobre un sustrato de PET con un aplicador automático (HiFi Film, UK). La velocidad de vaciado fue de 300 m/s, y las cintas se secaron en un módulo de extracción a 12.92 m/s para los sistemas no acuosos y con la ayuda de aire caliente en los sistemas acuosos. El claro de la hoja fue puesto a 2.5 μ m lo cual corresponde al espesor objetivo.

Se recortaron tiras del centro de la cinta para medir su espesor mediante microscopía electrónica de barrido.

La tabla II presenta las corridas experimentales para los dos sistemas seleccionados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una correlación entre el espesor de la cinta cerámica con la viscosidad de la suspensión no acuosa a una velocidad de corte de 0.29 – 93 s⁻¹ se muestra en la figura 1. Las composiciones S4 y S5 se grafican en dispersión porque presentan comportamiento pseudoplástico como se muestra en la figura 2. El resto puede graficarse como puntos porque tienen comportamiento Newtoniano. Se puede observar que la composición S2 cumple con el espesor objetivo, lo que significa que el cambio de peso molecular del PVB es el factor principal en la reducción de la viscosidad y en consecuencia del espesor de la cinta cerámica. Este resultado sugiere

Tabla II. Corridas experimentales de los dos sistemas seleccionados.

Corrida	Muestra	Factor					
		Ligante	Dispersante	Relación solvente/resina	Relación agua/resina	Cantidad de ligante (% en peso)	Polvo
Sistemas no acuosos y ligante							
1	S1	BM-S		5:1			HPBT
2	S2	BL-S		5:1			HPBT
3	S3	BM-S		3:1			HPBT
4	S4	BM-S		5:1			BT-01
5	S5	BL-S		3:1			BT-01
Sistemas acuosos y ligante							
1	H1		APA		2.38:1	13.7	HPBT
2	H2		AEP		2.38:1	13.7	HPBT
3	H3		APA		6:1	13.7	HPBT
4	H4		APA		2.38:1	13.7	HPBT
5	H5		APA		2.38:1	10.6	HPBT
						13.7	BT-01

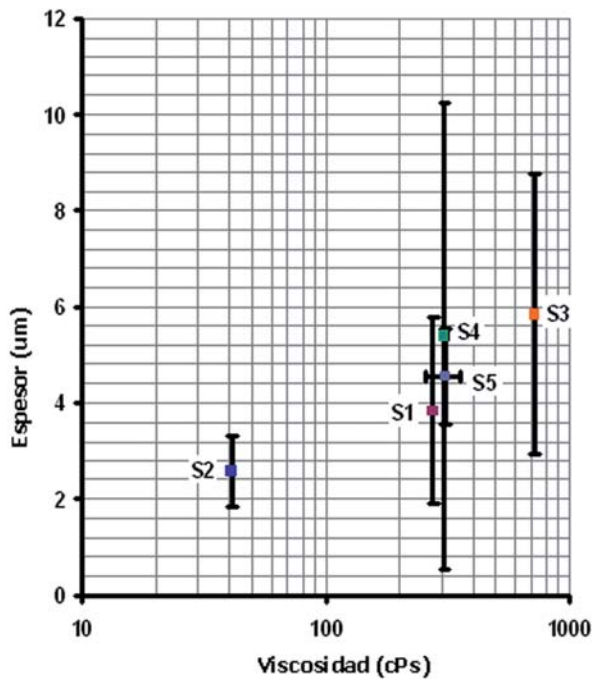


Fig. 1. Relación viscosidad - espesor para las suspensiones no acuosas.

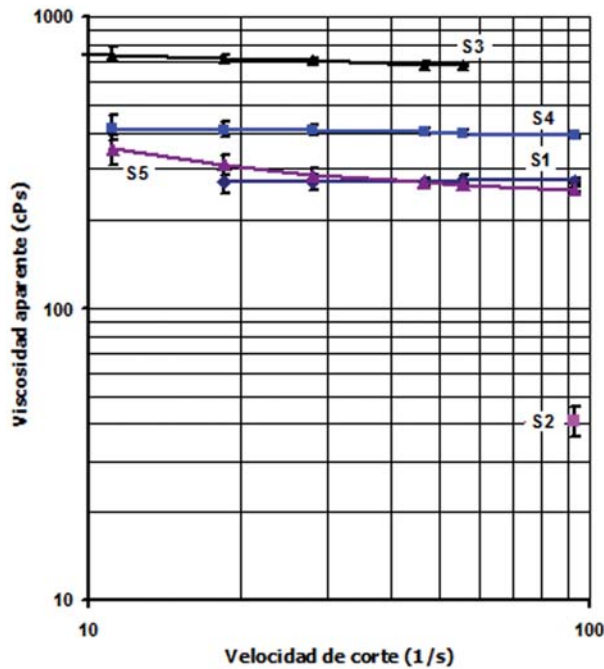


Fig. 2. Viscosidad aparente de las diferentes suspensiones no acuosas.

que conforme son más cortas las cadenas del PVB se facilita la deformación del fluido, también el comportamiento Newtoniano corresponde a que las interacciones se encuentran debajo del rango de sensibilidad de la prueba y macroscópicamente

funcionan como un sistema de esfera dura con lo que fluye fácilmente ante el esfuerzo cortante.

Las composiciones con polvo BT-01 (S4 y S5), presentan aglomeración severa que detiene el proceso de dispersión. Este resultado sugiere que las interacciones partícula – partícula son más fuertes que aquellas dadas por el medio semipolar y el dispersante como para crear barreras electroestéricas. Este enlace físico partícula–partícula debido a fuerzas de Van der Waals podría ser mejorado por el alto contenido de OH⁻ y que es característico del proceso de síntesis hidrotérmal. La viscosidad es una manifestación de la resistencia al flujo del fluido debido a fuerzas internas a temperatura constante, entonces cuando éstas se reducen el espesor se reduce para las pruebas basadas en solvente no acuoso.

Para los sistemas acuosos la figura 3 muestra la relación entre el espesor y la viscosidad tal como se llevó a cabo con el sistema de la figura 1. En comparación con el solvente no acuoso se observa que la emulsión acuosa tiene una viscosidad menor, aun por debajo de los 100 mPa•s y no necesariamente se obtiene el menor espesor de cinta, sugiriendo que la alta polaridad del medio tiene un impacto en el arreglo a nivel molecular debido al dipolo característico de las moléculas de agua, aun cuando

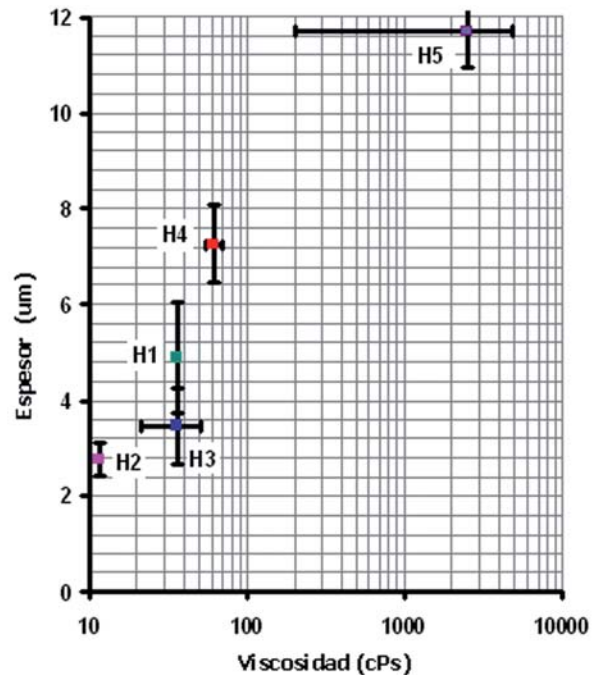


Fig. 3. Relación viscosidad-espesor para las suspensiones acuosas.

se dan las menores fuerzas de interacción entre las especies, sobre todo entre las partículas de BaTiO₃. La composición H2 presenta el espesor y la viscosidad más bajas que corresponden a una mejora del cambio de dispersante. La parte hidrofílica de las moléculas del dispersante serían la diferencia, lo que sugiere una mayor contribución estérica de las cadenas de álcali que mejoran el flujo más que el mecanismo electrostático dado por el APA. El incremento en la cantidad de agua, como en H3, reduce la viscosidad y el espesor en comparación con H1. El comportamiento pseudoplástico puede ser el responsable dado que se reduce conforme la velocidad de corte se aproxima a 100 s⁻¹ que

corresponde a los valores típicos utilizados en el vaciado de cinta, aun así es pseudoplástico. Esto sobresale en H4 donde se aprecia que menos ligante no tiene efecto en una menor viscosidad en comparación a los sistemas no acuosos en donde el efecto es más fuerte con respecto a las características durante el corte.

La composición H5 presenta el mayor espesor y viscosidad con un comportamiento pseudoplástico. La cinta no muestra agregados de la misma forma que se observa en el caso de los sistemas no acuosos debido a la alta polarizabilidad del medio. En otro sentido, la pseudoplasticidad indica que la estructura está cambiando durante la aplicación del esfuerzo, una condición que puede ser asociada al cambio del grado de floculación durante el corte.

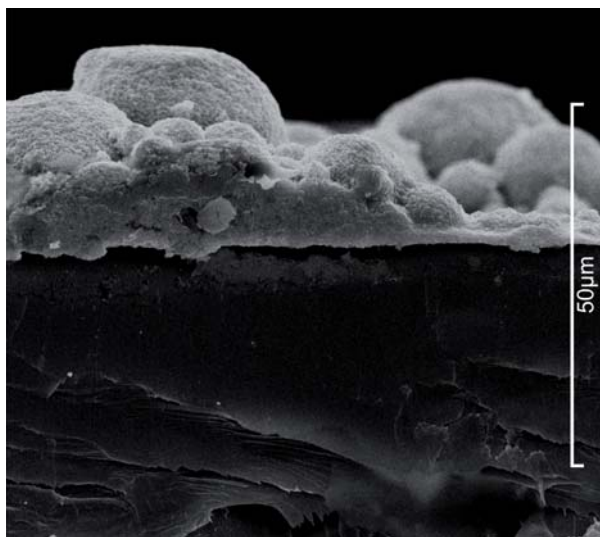
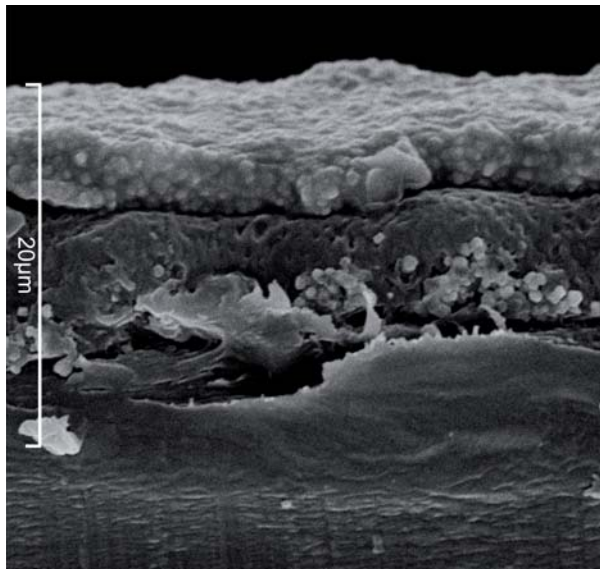


Fig. 4. Suspensiones no acuosas aplicadas a 300 mm/s, a) S2, b) S4.

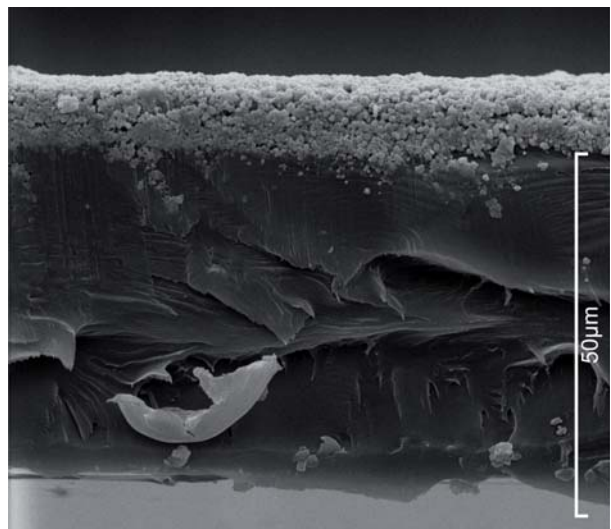
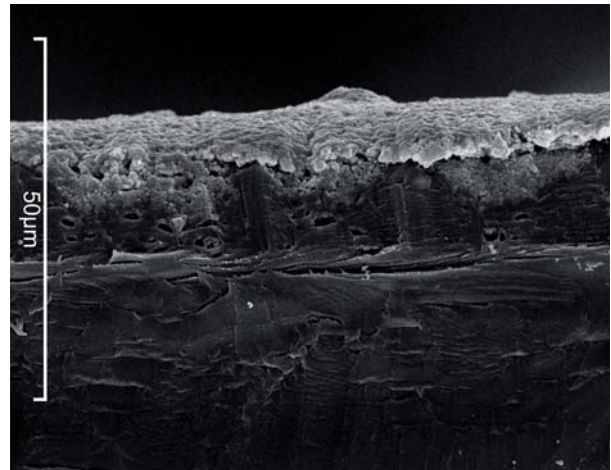


Fig. 5. suspensiones acuosas aplicadas a 300 mm/s, a) H2, b) H4.

Los sistemas acuosos tienen mayor efecto del medio polar sobre el ligante y la viscosidad, y es el factor con el mayor impacto sobre la viscosidad y el espesor de la cinta. Por otra parte, en un sistema no acuoso la viscosidad está dada por el ligante y el tamaño del polvo se vuelve muy importante sobre la homogeneidad de la cinta.

Una comparación entre las cintas obtenidas en los sistemas no acuosos se puede apreciar en la figura 4 en donde se muestra la mejor composición (S2) en a) mientras que la composición que muestra aglomerados (S4) se presenta en b). Con respecto a las cintas obtenidas a partir de la suspensión acuosa, la figura 5 muestra que éstas son más homogéneas en espesor. Sin embargo el BaTiO₃ es inestable en agua y se debe observar que hay condiciones en las que se da disolución de Ba⁺²,^{5,6} lo cual afecta seriamente las propiedades del dieléctrico. Otro aspecto que se debe considerar es que las suspensiones acuosas tienen mayor adherencia sobre el sustrato de polietileno y es más difícil retirarlas mediante estirado, por lo que las propiedades mecánicas de la cinta también deben tomarse en cuenta en este caso.

CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos se concluye que en efecto se consiguen cintas más delgadas a partir de suspensiones de baja viscosidad, por lo que es importante considerar las condiciones que la afectan. Los factores que reducen la viscosidad son el tipo de dispersante en las suspensiones acuosas y el peso molecular del PVB en las no acuosas. La dispersión del polvo es mejor en un medio completamente polar, pero el problema de adhesión es importante porque se requiere que la cinta tenga la resistencia mecánica necesaria para ser retirada del sustrato mediante estirado. En el caso de las suspensiones no acuosas se necesita un dispersante para el polvo de BaTiO₃ con D[1, 0]= 100 nm.

En contra de las suspensiones acuosas se tiene que la disolución del bario por el agua en el TiBaO₃ cambia la relación Ba/Ti que es muy importante en las propiedades dieléctricas de la cinta. A pesar del comportamiento Newtoniano de las suspensiones acuosas, los factores negativos mencionados, hacen que sea más conveniente trabajar en la optimización de las suspensiones no acuosas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se encuentra del marco del proyecto 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 Instituto Carnot CIRIMAT, a Kemet de México y a Marion Technologies en Francia. Se agradece el apoyo del MC. Leonel Montelongo Concha de Kemet 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. Y. Sakabe, N. Wada, J. Ikeda, Y. Hamaji, *Ceramics for Ultra-thin Dielectric Layer of Multilayer Ceramic Capacitors*, IEEE, Proceedings of the Eleventh International Symposium on Application of ferroelectrics, 1998, 565-569.
2. L.W. Chu, K.N. Prakash, M.T. Tsai, I.N. Lin, *Dispersion of nano-sized BaTiO₃ powders in nonaqueous suspension with phosphate ester and their applications for MLCC*, J. Eur. Ceram. Soc., 28, 2008, 1205-1212.
3. C.W. Cho, J.G. Yeo, Y.G. Jung, U. Paik, *Green microstructure and mechanical properties of BaTiO₃-poly(vinyl butyral) tape-cast bodies*, J. of Mat. Sci. Lett., 22, 2003, 1639-1641.
4. D.H. Yoon, B.I. Lee, *Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications - Part II: Comparison of the properties*, J. Eur. Ceram. Soc., 24, 2004, 753-761.
5. D.H. Yoon, B.I. Lee, *Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications - Part I: Optimization using design of experiments*, J. Eur. Ceram. Soc., 24, 2004, 739-752.
6. J.H. Jean, H.R. Wang, *Stabilization of aqueous BaTiO₃ suspensions with ammonium salt of poly (acrylic acid) at various pH values*, J. Mater. Res., 13, 1998, 2245-2250.