



CIENCIA XVUANL  
ANIVERSARIO

## Barbotina para producir cintas cerámicas ultradelgadas

JUAN ANTONIO AGUILAR GARIB\*, ROMÁN JABIR NAVA QUINTERO\*\*, SOPHIE GUILLEMET-FRITSCH\*\*,  
MARTÍN EDGAR REYES MELO\*, BERNARD DURAND\*\*



Los capacitores, elementos esenciales en la industria electrónica, al igual que otros componentes de ese tipo, están expuestos a las exigencias comerciales y energéticas correspondientes a la reducción en tamaño y peso; asimismo, mantienen su eficiencia energética. El principio de funcionamiento de un capacitor requiere de un material de alta constante dieléctrica en capas cada vez más delgadas, apiladas en una forma denominada *capacitor multicapa* (CMC). La figura 1 muestra el arreglo de este capacitor en el que las capas se conectan en paralelo, con lo que la capacitancia de cada capa se suma.

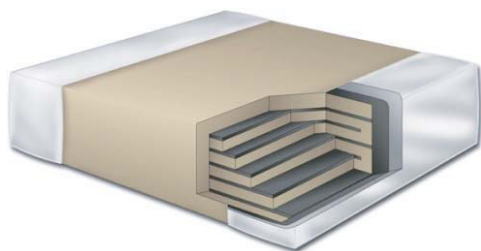


Fig. 1. Arreglo de un capacitor multicapas.

El presente artículo está basado en la investigación "Diseño de suspensiones para producir cintas cerámicas ultradelgadas para capacitores multicapas mediante *tape casting*", galardonada con el Premio de Investigación UANL 2012, en la categoría de Ingeniería y Tecnología, otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario, en septiembre de 2012.

Una forma de satisfacer esta condición consiste en preparar polvo de material dieléctrico en una suspensión con la que se forma una capa delgada a la que luego se le colocan los electrodos mediante un proceso serigráfico. Entre las técnicas más directas para producir estas capas delgadas a escala industrial se encuentra el vaciado de cintas (*tape casting*) que la industria continúa utilizando a pesar de que se ha llegado a un límite en el cual ya no parece posible obtener capas de espesor más delgado. El trabajo más importante en la reducción del espesor de la cinta y, por ende, del capacitor, está en el diseño de una suspensión cuyas propiedades reológicas sean adecuadas para su vaciado en capas delgadas, cintas que sean continuas. Una revisión amplia muestra<sup>1-3</sup> que el límite práctico al que ha llegado hasta ahora mediante *tape casting* es de  $3.5 \mu\text{m}$ .

En este trabajo se diseña una formulación que reúne las mejores condiciones reológicas para obtener cintas delgadas, de espesor menor de  $3.5 \mu\text{m}$ , mediante *tape casting*, por lo que siendo que este valor el límite práctico para esta técnica, cualquier espesor menor a éste calificaría de ultradelgado.

\* Universidad Autónoma de Nuevo León, FIME.

\*\* Universidad de Toulouse III, Paul Sabatier, Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux.  
juan.aguilar@uanl.edu.mx

### 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 bajo de la cuchilla.

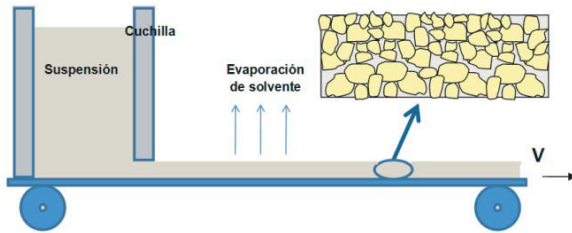


Fig. 2. Esquema del proceso de vaciado en cintas *tape casting*.

El control del espesor se lograría con sólo fijar el espacio por el que pasa la suspensión, si no hubiera componente elástico en el comportamiento reológico de la suspensión; pero sí lo hay, lo que conlleva una dificultad para obtener cintas delgadas.

La figura 3 muestra los desarrollos industriales y científicos en el campo de las cintas gruesas y delgadas. El proceso *tape casting* se considera un método de fabricación para cintas gruesas a nivel laborato-

rio; en condiciones extraordinarias el espesor mínimo reportado es de 2  $\mu\text{m}$ , mientras que en la industria el mínimo reportado es de 3.5  $\mu\text{m}$ .

### Prueba en modo oscilatorio

Este tipo de prueba, también llamada dinámica, consiste en la aplicación de una fuerza de corte oscilatorio con una frecuencia  $\omega$  a la muestra en estudio. No se trata de un régimen transitorio, sino armónico permanente. Significa que durante el movimiento periódico la ondas correspondientes, el esfuerzo  $\sigma(t)$  y la tasa de deformación  $\dot{\gamma}(t)$  evolucionan de manera sinusoidal, con respecto al tiempo, con la misma frecuencia pero con un ángulo de desfaseamiento entre ellos.

A partir del análisis de las señales sinusoidales de esfuerzo y tasa de deformación, se define el desfaseamiento entre la tasa de corte y el esfuerzo de la muestra y su razón:

$$G^* = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}$$

o  $\sigma_0$  y  $\tilde{\alpha}_0$  que representan, respectivamente, las amplitudes máximas del esfuerzo y la deformación. Esta razón se denomina *módulo de deformación o rigidez*,<sup>6</sup> y se expresa en pascales (Pa).

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

y,

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

De ahí se tiene que:

$$G^* = \frac{\sigma_0}{\gamma_0 (\cos \delta + i \text{sen} \delta)} \tag{3}$$

Donde,

$$G' = G^* \cos \delta \tag{4}$$

$$G'' = G^* \text{sen} \delta \tag{5}$$

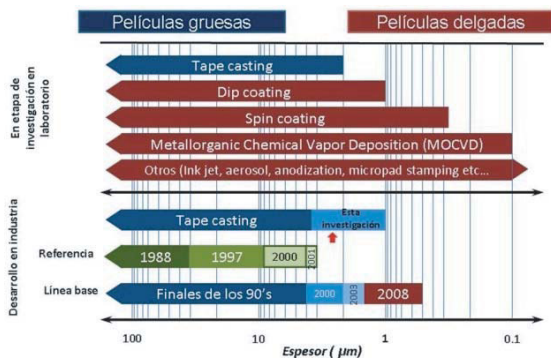


Fig. 3. Estado del arte de los avances académicos e industriales de cintas delgadas y espesas para aplicaciones de CCM.<sup>1,3,4,5</sup>

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  $\delta$  se corresponde con los módulos por la relación:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (6)$$

El cual sería de  $0^\circ$  (para un sólido elástico perfecto, si  $G''=0$ ) y  $90^\circ$  (para un líquido puramente viscoso sin componente elástico,  $G'=0$ ). Cabe señalar que  $\delta$  y  $\tan \delta$  se denominan, respectivamente, *ángulo de pérdida* y *tangente de pérdida*.

La dependencia de las variables reológicas oscilatorias, en función de la frecuencia, resulta en una especie de filtro en la que sólo hay respuesta de los grupos con tiempos cercanos a las frecuencias de pulsación utilizadas.<sup>9</sup> Las características dinámicas informan acerca de los grupos que componen la estructura, técnica importante para el desarrollo de dispersiones de alto rendimiento.<sup>10</sup>

## MATERIALES

### $BaTiO_3$

Se utilizaron dos polvos de  $BaTiO_3$  elaborados por Marion Technologies, y dos más de Sakai Chemical, en función de los criterios de pureza (>99%), morfología esférica y tamaño de partícula. La tabla I agrupa los polvos caracterizados en este trabajo, y la morfología de los polvos de  $BaTiO_3$  utilizados se muestra en la figura 4.

Tabla I. Características físico-químicas de los polvos de  $BaTiO_3$ .

Muestra	BT-01	BT-02	MT-02	MT-03
Fabricante	Sakai Chemical Co.		Marion Technologies	
Tamaño de partícula promedio D[4,3] (nm)	102 454	241 587		91 550 1445 11482
Área superficial ( $m^2/g$ )	12.5	7.3	11.8	7.2
Morfología	Esférica		Irregular	
Estructura cristalina	Cúbica	Pseudo-cúbica	Tetra-gonal	Cúbica
Ruta de síntesis	Hidrotermal		Oxalato	

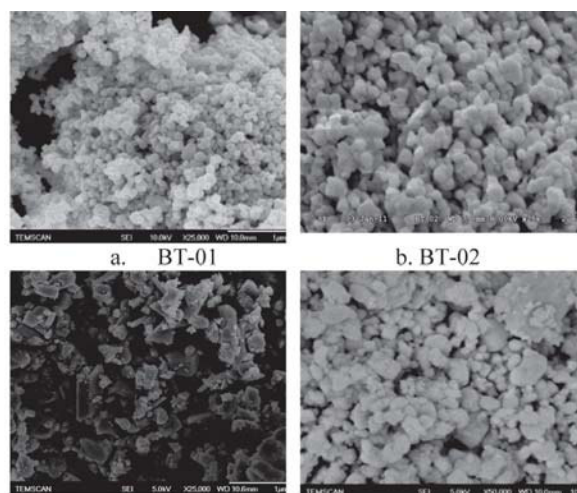


Fig. 4. Imágenes en MEB de polvos de  $BaTiO_3$ . a) BT-01 b) BT-02 c) MT-03 d) MT-02.

### Solventes

Se seleccionó un sistema binario de solventes compuestos por un líquido con constante dieléctrica elevada (polar) y otro de baja (no polar).<sup>7</sup> La tabla II agrupa los detalles de los solventes utilizados.

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

### Dispersantes

Se agregan agentes dispersantes para garantizar la metaestabilidad de la dispersión. La disminución de especies polares para disociar los pares de iones en la superficie de las partículas de BaTiO<sub>3</sub> es más probable lograrla con la ayuda de macromoléculas que forman una capa alrededor de éstas. Lo anterior es una señal de que una dispersión debe estabilizarse con 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 lo reporta la bibliografía.<sup>6,8,9</sup> La tabla III muestra los dispersantes utilizados para los diversos experimentos.

Tabla III. Dispersantes utilizados.

Nombre comercial	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 (ligera-mente aniónico)
KD 6	Uniquema México	Copolímero grafeado tipo AB <sub>n</sub>
Triton X-100	Aesar, Estados Unidos	Octilfenol etoxilado

### Aglutinante

A bajas concentraciones, el PVB actúa 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 se agrega después de los procesos de molido o dispersado.<sup>17</sup> Se seleccionaron tres tipos, con respecto al peso molecular, de PVB (tabla IV) para formar cintas cerámicas con espesores menores que 3 µm, y se mantuvo la misma concentración de grupos OH<sup>-</sup> y butilo remanente, para comparar sólo el efecto de la longitud de cadena.

Tabla IV. Características químicas del PVB.

Id.	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

## 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 láminas de aluminio y micrómetros de ajuste de altura (figura 5).

### Formulación y fabricación de barbotinas

Se utilizó la técnica de sedimentación para seleccionar el sistema polvo + solvente + dispersante, de acuer-

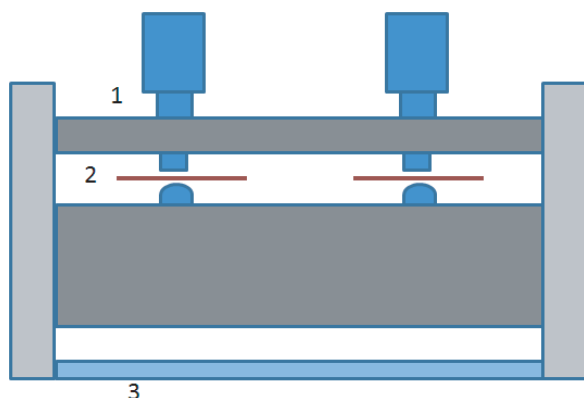


Fig. 5. Esquema de la cuchilla de la máquina aplicadora: 1) Micrómetro de ajuste, 2) Laina de aluminio, 3) Mylar.

do al grado de compatibilidad en función de su metaestabilidad.

A continuación se describen las tres etapas de formulación de dispersiones: sedimentación, determinación de la concentración de dispersante y selección del aglutinante.

### Sedimentación

Los polvos y dispersantes se prepararon de la siguiente manera: se agregaron 2 g de  $\text{BaTiO}_3$  a 10 ml de mezcla de solvente-dispersante, el contenido de dispersante fue de 3% en peso, con respecto a la cantidad de  $\text{BaTiO}_3$ , todo se puso en un tubo de ensayo y se selló con una tapa de hule. Las suspensiones (polvo + solvente + dispersante) se dejaron estabilizar por 30 minutos, para que el dispersante se adsorbiera a las partículas. Enseguida, se agitaron mediante ultrasonido durante 10 min, a una frecuencia de 42 Hz. Luego, las muestras se dispusieron en posición vertical dentro de un cuarto con una temperatura controlada entre  $21^\circ\text{C}$  y  $23^\circ\text{C}$  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 durante dos semanas. Se considera-

ron muestras aptas o metaestables aquéllas en las que, después de diez días, la razón  $H/H_0$  fue de al menos 0.7.

En la figura 6 se aprecia cómo se sedimentan las suspensiones, se consideran para las siguientes pruebas sólo las 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 se seleccionaron para determinar la concentración óptima de dispersante. Es decir, se prepararon 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 para romper los agregados, 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. El método de análisis y selección de suspensiones fue mediante reología en modo estático y dinámico, única manera de conocer los dos módulos de la viscosidad.

## Optimización de la barbotina

Una vez que la concentración óptima de dispersante se determinó para las suspensiones preparadas, se fabricaron las dispersiones (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 se agregó 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), durante 24 h a 75 rpm y a temperatura ambiente.

Las suspensiones preparadas con la cantidad óptima (con base en 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  $0.001 \text{ s}^{-1}$  y  $500 \text{ s}^{-1}$ ; mientras que para el segundo las curvas son de los módulos contra frecuencia en un rango de 0.01 a 500 Hz a  $25^\circ \text{ C}$ , 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 realiza con un volumen de dispersión de 3 ml, depositado para aplicarse 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  $2.5 \mu\text{m}$ . La longitud de la cinta elaborada fue de 26 mm. El espesor de las bandas se midió con microscopía electrónica y perfilometría de contacto. Las dos técnicas mostraron resultados estadísticamente iguales con resolución para cintas de espesores delgados.

## Resultados y discusión

### Formulación de suspensiones

Sabiendo qué variables tienen mayor influencia sobre la viscosidad y al optimizarse permitirán reducir el espesor de las cintas, aun cuando el tamaño de partícula sea menor o igual a 300 nm, a continuación se presenta la reformulación de suspensiones para obtener viscosidad baja (100 cPs) y un módulo elástico lo más bajo posible, de manera que permitan elaborar cintas cerámicas “delgadas” y homogéneas. La interpretación de los fenómenos que ocurren debido a las interacciones de los componentes de la suspensión se realizará a partir de los resultados del análisis reológico en modo estático y oscilatorio.

### Sedimentación

La sedimentación da una idea de la metaestabilidad del sistema. Un tiempo de sedimentación corto indica una fuerte interacción entre partículas cerámicas y una pobre efectividad del dispersante. En la tabla V se enlistan sólo las formulaciones que presentaron los tiempos de sedimentación determina-



dos para considerarse aptos ( $H/H_0 \geq 0.7$  después de 10 días).

Tabla V. Muestras de la prueba de sedimentación.

Tamaño de partícula (nm)	Solvente	Dispersante	Identificación
100	Tolueno/etanol	Fosfato éster	BT01TERS4
		Copolimero graft ABA	BT01TEPD2
		Poliéster oligomérico	BT01TEPD1
		Copolimero graft AB <sub>n</sub>	BT01TEKD6
	Tolueno/metanol	Copolimero graft AB <sub>n</sub>	BT01TMKD6
	Xileno/etanol	Copolimero graft ABA	BT01XEPD2
Poliéster oligomérico		BT01XEPD1	
200	Tolueno/etanol	Copolimero graft ABA	BT02TEPD2
		Copolimero graft AB <sub>n</sub>	BT02TEKD6
	Xileno/etanol	Fosfato éster	BT02XERS4

Los sistemas binarios utilizados como medios de dispersión, 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. Por otra parte, todas las suspensiones en las que se utilizó el dispersante tipo octilfenol etoxilado resultaron inestables. Este dispersante tiene una estructura molecular con un grupo OH<sup>-</sup> y otro fenol ligado a un grupo alquilo. Los grupos OH<sup>-</sup> se adsorben en la superficie de las partículas cerámicas,<sup>8</sup> mientras que el grupo fenol ligado a la cadena de hidrocarburos, en teoría, se debe expandir hacia el medio. La inestabilidad presente provoca que la corona, que debe formar la parte no adsorbida de la

cadena correspondiente a la parte no polar, tenga una pobre compatibilidad con el medio y no se extienda, da un peso adicional a la partícula y provoca la sedimentación.

### Efectividad de los dispersantes

Las suspensiones superaron el valor límite de sedimentación y se caracterizaron reológicamente. Para cada dispersión seleccionada, la concentración del dispersante varió en 0, 2, 4 y 6% en peso.

Se clasificaron los dispersantes seleccionados en dos familias, con base en su estructura química. La primera, compuesta por macromoléculas “lineales” que comprenden los dispersantes de tipo éster fosfato y el éster oligomérico; y la segunda, compuesta por macromoléculas en bloque o injerto (graft) con estructuras ABA y AB<sub>n</sub>. La denominación *lineal* utilizada para clasificar a los dispersantes de tipo éster sólo los diferencia de otros con estructuras más complejas, como los copolímeros grafeados, y se decidió así, porque sus respuestas reológicas fueron similares.

### Dispersantes de macromoléculas lineales

Las viscosidades aparentes de las formulaciones sin dispersante (esto es, BT01TE, BT01XE, BT02XE) tienen un comportamiento pseudoplástico, y las muestras BT01TE y BT01XE poseen una viscosidad más elevada que la identificada como BT02TE. Lo anterior puede atribuirse al efecto del área superficial, la cual es más elevada en el polvo BT01 y, por ende, éste tendrá una fuerte tendencia a formar agregados.<sup>10</sup> Un comportamiento pseudoplástico también se observa en las muestras con dispersante dentro del rango que va de 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> a 100 s<sup>-1</sup> para luego tornarse a un comportamiento de tipo newtoniano y, finalmente, dilatante por arriba de 100 s<sup>-1</sup>. Las muestras

compuestas por xileno-etanol con dispersante tipo poliéster oligomérico (PD100) tienen un comportamiento similar al mostrado por las muestras compuestas con tolueno-etanol y fosfato éster (RS410).

La adsorción de dispersantes clasificados como lineales de este estudio puede ser descrita considerando que en el caso del éster oligomérico es el grupo éster, el cual se adsorbe en la superficie del  $\text{BaTiO}_3$ , y la parte que se extiende al medio se compone por la cadena de hidrocarburos. Por su parte, para el fosfato éster es el grupo éster fosfato el que se adsorbe a la superficie del  $\text{BaTiO}_3$ , mientras que la parte de etilenos oxidados se extiende hacia el medio. En los dos casos, las interacciones de la parte no polar con el medio son ampliamente diferentes entre dispersantes, debido a las diferentes conformaciones estructurales, y dependen del grupo éster para el mecanismo de adsorción. No obstante, aun si el momento dipolar de los iones ligados al oxígeno en los grupos químicos que se adsorben (dipolos inducidos) son diferentes a la liga fósforo-oxígeno para el caso del fosfato éster, y la liga carbono-oxígeno para el oligómero éster, tienen un carácter aniónico en ambos.

La adición de dispersante a las suspensiones base  $\text{BaTiO}_3$  mejora las propiedades de fluidez, debido a una reducción importante en la magnitud de la viscosidad aparente, de cuatro órdenes de magnitud, observada en todas las muestras (figuras 7 y 8). Durante la dispersión de partículas en el “molido” o, mejor dicho, “dispersado”, pues involucra más la desintegración de aglomerados que la ruptura de partículas, se facilita la adsorción de las macromoléculas a la superficie del  $\text{BaTiO}_3$ , cuando son separadas por la energía mecánica para que luego ya recubiertas no se vuelvan a aglomerar. Este proceso reduce las interacciones partícula-partícula y mejora la fluidez.

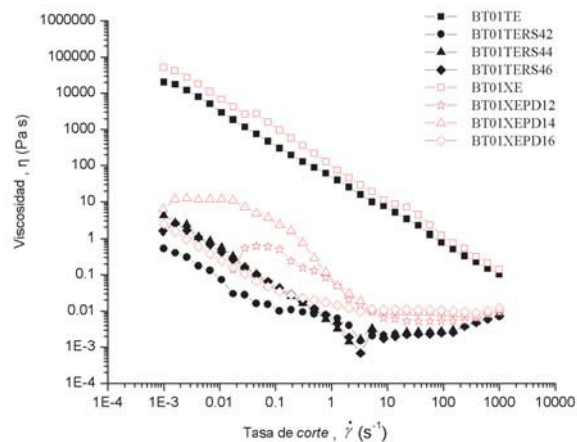


Fig. 7. Reología de una suspensión con polvo BT-01.

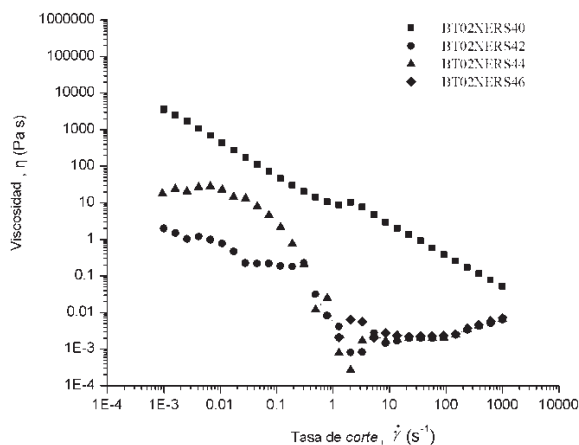


Fig. 8. Reología de una suspensión con polvo BT-02.

Es evidente el cambio en el comportamiento viscoso alrededor de  $5 \text{ s}^{-1}$ , pues denota una frontera entre dos mecanismos de interacción: por un lado, pseudoplástico cuando es menor a  $5 \text{ s}^{-1}$  y la gama de tiempo es lo suficientemente larga para favorecer las interacciones entre partículas-dipolos inducidos y dipolos inducidos-con el medio; por otro lado, newtoniano cuando es mayor a  $5 \text{ s}^{-1}$  y los tiempos de interacción al interior de la estructura son tan cortos que en promedio no hay un cambio, y en sistemas de este tipo se consideran como esferas rígidas bien dispersas por todo el medio, con una viscosidad cercana a la magnitud reportada para el solvente.<sup>7</sup>



Por debajo de  $5 \text{ s}^{-1}$ , la formulación con polvo de 100 nm con dispersante oligomérico éster y la formulación con polvo de 200 nm con dispersante fosfato éster, ambos en un medio xileno-etanol tienen un comportamiento mixto: newtoniano-pseudoplástico.

Este comportamiento se atribuye en este trabajo, para los dos sistemas con el mismo medio, a una fuerte influencia de las moléculas del solvente sobre las cadenas poliméricas no polares. La reología como único método de caracterización de suspensiones no explica totalmente este fenómeno; sin embargo, es posible suponer la existencia de fuertes interacciones entre las moléculas del solvente sobre los grupos de la parte polar y la longitud de la corona que se extiende al medio.

Las suspensiones con dispersante de tipo fosfato éster tienen una transición pseudoplástico-dilatante-newtoniano alrededor de  $5 \text{ s}^{-1}$ , que sugiere un efecto dado por el dispersante, ya que sólo se presenta para el fosfato éster por causa de una transición en la distancia de equilibrio y la influencia electroestática de los grupos etoxilados. Por otro lado, la región newtoniana de las dispersiones tiene un interés práctico, debido a que el proceso de *tape casting* se desarrolla dentro de esta gama de tasas de deformación.<sup>8</sup>

Mientras el esfuerzo de corte aumenta, las partículas llegan a un estado en el que la distancia de equilibrio se reduce y la probabilidad de que las partículas se encuentren aumenta, de manera que se generan repulsiones estéricas creadas por el entrecruzamiento de las partes no polares extendidas al medio. Este impedimento físico se manifiesta a  $160 \text{ s}^{-1}$ , para el fosfato éster, y a  $230 \text{ s}^{-1}$  para el oligómero éster; y se marca por un cambio a un comportamiento dilatante. De manera que las cadenas compuestas por hidrocarburos generan una barrera física; las de grupos polietoxilados, más de tipo electroestático, debido a la presencia de oxígeno en la cadena.

En general, se observa que las suspensiones con dispersante tipo éster oligomérico presentan una viscosidad mayor que aquéllas con 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 debido al tipo de dispersante en la gama comprendida entre  $50$  y  $100 \text{ s}^{-1}$ , los cuales se reportan como los valores característicos de *tape casting*. No obstante, las diferencias de estructura y el conocimiento de la contribución elástica sirven para establecer la metaestabilidad de la suspensión, con respecto a la concentración de dispersante.

En el modo oscilatorio (figura 9), se evidencia el efecto de los dispersantes. No importa que la concentración de la magnitud del módulo elástico y de pérdida sean muy pequeños e indiquen una alta movilidad del sistema, con respecto a la condición sin dispersante. Las suspensiones de polvo sin dispersante son muy agregadas, debido a que el medio es débil para reducir su energía libre, lo cual garantizaría la metaestabilidad de la dispersión. En esta condición la suspensión puede imaginarse como una red tridimensional de agregados con fuertes interacciones.

A frecuencias altas en las suspensiones con dispersante, el módulo de pérdida ( $G''$ ) es la lectura que el aparato muestra, e indica que el comportamiento elástico está fuera de la gama medible de la geometría. Mientras que el módulo elástico ( $G'$ ) sea igual o menor que el módulo de pérdida ( $G''$ ), el sistema tendrá un comportamiento de tipo fluido donde las moléculas del solvente no tienen una interacción de tipo elástico, debido a su gran movilidad, así como la tienen también las partículas.

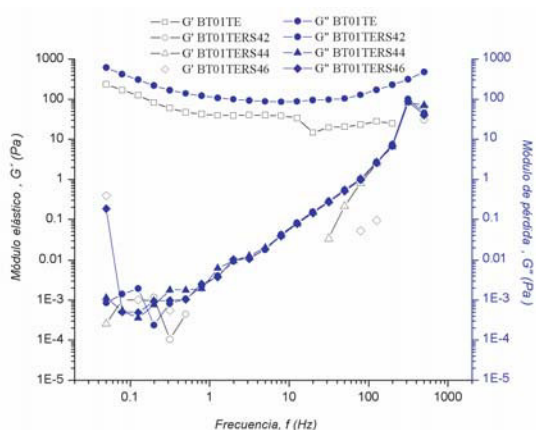


Fig. 9a. Suspensions con dispersantes *grafeados*, BT-01 en tolueno-etanol con fosfato éster

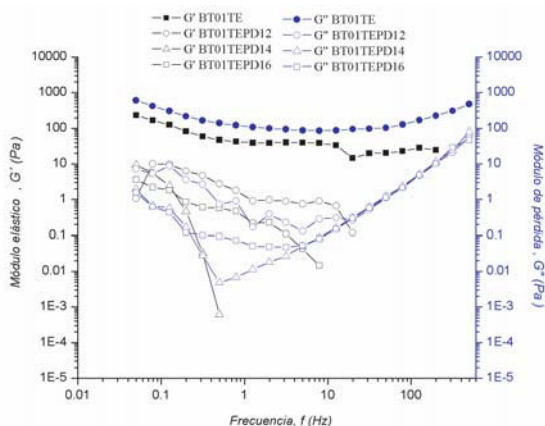


Fig. 9b. Suspensions con dispersantes “grafeados”, BT-01 en tolueno-etanol con oligómero éster.

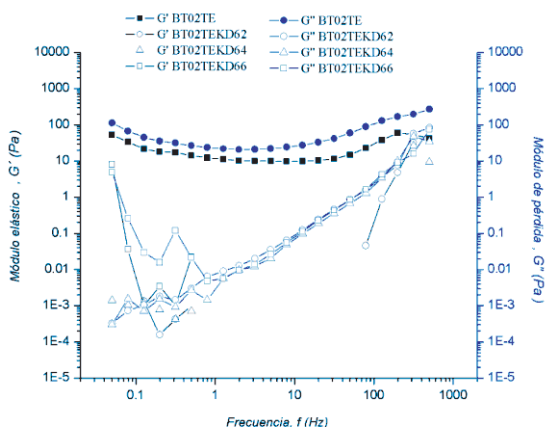


Fig. 9c. Suspensions con dispersantes “grafeados”, BT-02 en xileno-etanol con fosfato éster.

El punto donde  $G'$  y  $G''$  son iguales está en función de la dispersión. Esto depende del tipo de dispersante mediante sus interacciones en la polarizabilidad electrónica de las moléculas del medio. Este es el caso que se supone en este trabajo para las muestras de las figuras 9a y 9b. Mientras tanto, a bajas frecuencias hay un ligero incremento en los módulos, y la tendencia es a un comportamiento más de tipo elástico ( $G'$ ). Esto se asocia en el presente trabajo al comportamiento browniano de las partículas, debido a que las moléculas adsorbidas al  $BaTiO_3$  evitan la interacción entre partículas durante la deformación.

Como conclusión en cuanto a los dispersantes lineales, el polvo BT-01 con tamaño promedio de 100 nm tiene el mejor comportamiento reológico con este tipo de dispersantes. Lo que indica que éste es más compatible con los mecanismos de adsorción que se desarrollan entre los grupos de tendencia aniónica del dispersante y los grupos OH en la superficie, producto del método de síntesis.

### Dispersantes de macromoléculas grafeadas (en bloque)

La adición del dispersante genera una reducción en la viscosidad aparente. No obstante, el efecto de la viscosidad a bajas tasas de deformación es diferente a lo observado en los mismos sistemas con polímeros clasificados como lineales.

Las muestras de 100 nm con dispersante graft tipo  $AB_n$ , a una concentración de 2% en peso (BT01TEKD62) tiene un comportamiento newtoniano de 240 Pa·s entre  $0.001 \text{ s}^{-1}$  y  $0.007 \text{ s}^{-1}$ . Posteriormente, tiene un comportamiento pseudo-plástico hasta el fin de la gama de medición. Por su parte, la muestra a 4% en peso (BT01TEKD64) y 6% en peso (BT01TEKD66) expresan un comportamiento mixto; esto es, a 4% en peso un comporta-

miento pseudoplástico que va de 4.76 Pa·s a 0.0009 s<sup>-1</sup> hasta 0.194 Pa·s a 0.027 s<sup>-1</sup>, luego tiene un ligero comportamiento plástico, hasta llegar a un comportamiento newtoniano, que comienza en 8.32 s<sup>-1</sup>, con una viscosidad de 0.01 Pa·s para pasar a ser dilatante por arriba de los 252 s<sup>-1</sup>. Un comportamiento parecido lo muestra la suspensión a 6%, excepto que la región pseudoplástica es continua hasta llegar a 8.32 s<sup>-1</sup> con una viscosidad de 0.01 Pa·s.

Las muestras con el mismo dispersante, pero con partículas de 200 nm a 2% en peso (BT02TEKD62), tienen un comportamiento pseudoplástico en una gama de entre 4.36 Pa·s a 0.001 s<sup>-1</sup> y 0.006 Pa·s a 3.63 s<sup>-1</sup>. En seguida, el comportamiento se torna newtoniano hasta 147 s<sup>-1</sup> para, finalmente, pasar a ser dilatante. No se pudo medir por debajo de una tasa de corte de 0.90 s<sup>-1</sup>, debido a la sensibilidad de la geometría utilizada. No obstante, ambas suspensiones presentan un comportamiento newtoniano de 3.63 s<sup>-1</sup> a 147 s<sup>-1</sup>, y dilatante arriba de este último valor.

Los copolímeros grafeados o de bloque son ramificaciones laterales de un tipo de homopolímero “A” que se encadena a otro “B”. Éstos tienen un comportamiento anfotérico, debido a que uno de los bloques es compatible en una de las fases y el otro miscible en la otra fase.<sup>13</sup> En este estudio, el dispersante de fórmula AB<sub>n</sub> (tipo peine) tiene como “A” un grupo polimetil metacrilato (PMMA) con grupos hidroxilos y éster que se adsorben a la superficie de la partícula de BaTiO<sub>3</sub>; mientras que “B” es un grupo de cadenas polietoxiladas que se extienden al medio. Para los copolímeros en bloque de fórmula ABA, el grupo “A” son cadenas de hidrocarbones enlazados a grupos éster que adsorben a la partícula, mientras los grupos “B” son cadenas de polioxitileno que se extienden al medio. En función del 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 revelan una viscosidad menor en comparación al de 100 nm.

El polvo de 100 nm a una concentración por arriba de 4% sugiere una mejor dispersión, pues a 2% en peso el comportamiento es completamente pseudoplástico en la gama medida. Lo cual puede estar asociado a una pobre densidad de polímero adsorbido alrededor de la partícula y que la corona que las recubre no es suficiente para impedir las fuertes interacciones entre partículas. Las formulaciones con 4% en peso y 6% en peso tienen un comportamiento similar al observado en los dispersantes con macromoléculas lineales y en los cuales este comportamiento, en este trabajo, se asocia a la buena dispersión de partículas.

En la suspensión con el polvo de 100 nm a concentraciones por debajo de 4% en peso tienen un comportamiento mixto a tasas de corte por debajo de 2 s<sup>-1</sup>, es pseudoplástico como en las formulaciones xileno-etanol y en los dispersantes fosfato éster y oligómero éster. Por la configuración y longitud de los grupos no polares que se extienden al medio, se especula que en esta región el sistema se encuentra dentro de una gama de tiempos de relajación correspondientes a las interacciones entre la corona extendida y el medio durante el desplazamiento de partículas en la deformación del fluido.

Entonces, de la misma manera que en los dispersantes lineales, este comportamiento sugiere la existencia de fuertes interacciones ejercidas por las moléculas del solvente; sin embargo, el método se limita para descomponer cada efecto. En el modo oscilatorio, las suspensiones con polvo de 100 nm y una concentración de dispersante arriba de 4% en peso tienen un comportamiento viscoelástico. La suspensión con 2% y polvo de 100 nm soporta la suposición de un mal recubrimiento de partículas en razón de presentar un comportamiento “tipo só-

lido”,<sup>14</sup> que se manifiesta como pseudoplástico en modo estático, como consecuencia de un gran número de interacciones influenciadas por las moléculas del medio que rodean a las partículas. En el caso de los dos polvos, el módulo de conservación no se registró, lo que significa una débil sensibilidad de esta geometría en la gama de medición. Con base en las curvas, se llega a pensar que el mecanismo que se impone sobre la movilidad es la deformación del solvente, ya que mientras los módulos disminuyen a bajas frecuencias no hay información, excepto la formulación con partículas de 200 nm con una concentración de 6% en peso.

Para el copolímero en bloque ABA (PD 2206), hay una influencia del tamaño de partícula sobre el desempeño a la deformación y la dispersión de partículas en la suspensión. Por su lado, el polvo de 100 nm (BT-01) tiene un pobre desempeño con el dispersante de bloque, debido a la manifestación de interacciones complejas con manifestación pseudoplástica en modo estático y de respuesta débil, con respecto a sus módulos en función de la frecuencia en modo dinámico al igual que la suspensión sin dispersante. Asimismo, el desempeño del polvo BT-02 (200 nm) (figura 10) con el dispersante de bloque es similar para los dos tipos (ABA y AB<sub>n</sub>).

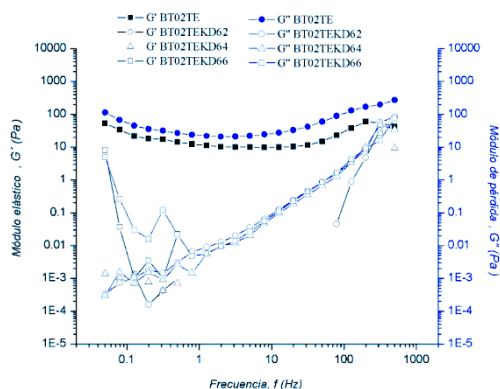


Fig. 10. Suspensión con BT-02 (200 nm) en modo oscilatorio.

En el caso del PD 2206, el grupo que se adsorbe es una cetona con dos grupos por molécula; entonces, es posible que la eficacia de adsorción disminuya debido a las características de la pureza de la superficie, con respecto a grupos OH<sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Por esta razón, se especula que el polvo BT-01, con una pérdida de 1.5% en peso (en ATG), tiene un pobre desempeño con el dispersante PD 2206.

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

### Reología de dispersiones: efecto del aglutinante

Las suspensiones seleccionadas con base en un comportamiento newtoniano por arriba de una tasa de corte de 1 s<sup>-1</sup> y un comportamiento viscoso predominantes (débil modulo elástico). Cada suspensión se mezcló con tres diferentes aglutinantes y el mismo contenido de plastificante (DOP). En la figura 11 se muestra el comportamiento reológico de los aglutinantes utilizados en un sistema tolueno-etanol.

### Dispersiones de la familia de dispersantes lineales

De pruebas reológicas del mismo tipo surge que una dispersión de polvo con tamaño de 100 nm (BT-01) y dispersante fosfato éster. Es evidente la fuerte influencia del aglutinante para imponer sus propiedades viscoelásticas al sistema. Por ello, las diferencias entre el comportamiento reológico de la dispersión y la suspensión se deben a las interacciones moleculares entre la suspensión, el aglutinante y el plastificante. De ahí la importancia de la estructura

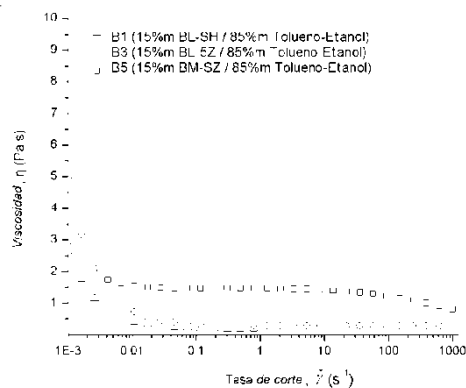


Fig. 11a. Comportamiento reológico de los aglutinantes, en modo estático.

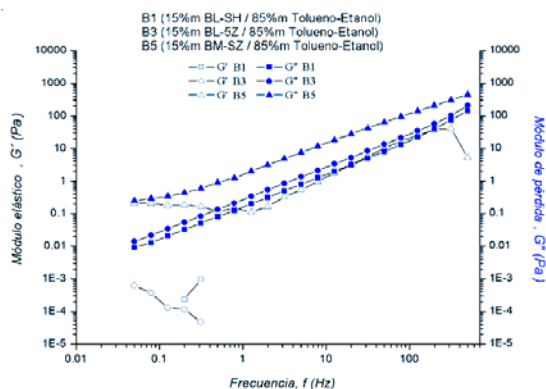


Fig. 11b. Comportamiento reológico de los aglutinantes en modo oscilatorio.

del aglutinante que, para el caso de la dispersión BT01TERS42B1 (BL-SH), tiene un comportamiento mixto en el análisis estático. Es decir, la geometría no es sensible a las interacciones por debajo de  $0.01 \text{ s}^{-1}$ , después se observa una gama de transición de un comportamiento dilatante a uno newtoniano después de  $1 \text{ s}^{-1}$ . Este comportamiento puede estar gobernado por las interacciones entre los grupos hidroxilo del aglutinante y la parte polar de las moléculas del dispersante por el efecto de dipolos inducidos, el cual crea una fricción a tasas de corte bajas.

Asimismo, los efectos del aglutinante B3 (BL-5Z) y B5 (BM-SH) tienen una gran influencia en la gama medida, y por ello se observan dos comporta-

mientos: pseudoplástico antes de  $1 \text{ s}^{-1}$  y newtoniano. La primera región indica una evolución de la dispersión a nivel molecular, bajo el efecto de un esfuerzo de corte, y la segunda de una cantidad de interacciones con tiempo de relajación cortos. La dispersión con BT-01 en xileno-etanol y PDMIL tiene el mismo comportamiento antes mencionado. Finalmente, el efecto de rotación de las macromoléculas del PBB predomina bajo la deformación y, por ende, en el comportamiento reológico de ésta. Además, la concentración volumétrica de las partículas no mostró un efecto importante en su reología. Por ello, las suspensiones no se mejoran al agregar el PVB, pues en un estado de agregación el aglutinante lo mantendrá.

En el modo dinámico, las propiedades viscoelásticas del aglutinante predominan. Es evidente que el efecto de la suspensión disminuye al agregar el aglutinante, pues espera que la movilidad de las partículas cerámicas se reduzca hacia la zona de altas frecuencias, en tanto que las moléculas del medio solvente se deforman. Mientras que la frecuencia disminuye los éster grandes como las partículas se trasladan e interactúan entre ellas. En el caso de las dispersiones con PVB del peso molecular alto BM-SH, el aumento en la magnitud de los módulos (en especial el elástico) indica el enlazado de cadenas en función a su longitud.

### Dispersiones de la familia de dispersantes grafeados

En los resultados para una dispersión con BT02 (200 nm), en un medio tolueno-etanol con un dispersante tipo copolímero graft (KD-6), esta dispersión muestra que por el contrario de los dispersantes de la familia (lineales), hay un efecto sobresaliente de la dispersión en el comportamiento del aglutinante, cuando la cadena de PVB es tan larga como en B5 (BM-SH); mientras que los aglutinantes B1 y B3 tie-

nen un comportamiento similar al observado con los dispersantes aniónicos. Lo anterior sugiere que las macromoléculas de polioxitileno se extienden hacia el medio e interactúan con las moléculas de PVB, dicho efecto genera una fricción durante la difusión de partículas a través del medio y reduce.

Por tanto, el comportamiento pseudoplástico sugiere el efecto antes mencionado con un grado de desorden de las cadenas poliméricas en el solvente. Si bien la deformación se conserva y la tasa de corte aumenta, es de esperarse un cierto grado de orden en la alineación de cadenas arriba de  $2 \text{ s}^{-1}$ , tornando al sistema con tiempos de relajación cortos y un comportamiento newtoniano. Entonces, el sistema se torna mucho más dinámico, lo que sugiere que no se debe a interacciones entre partículas. En el caso del modo dinámico, las propiedades viscoelásticas del aglutinante predominan; es evidente, el efecto de la suspensión se debilita cuando se agrega el aglutinante por la reducción en la movilidad y la difusión de las partículas, sobre todo a altas frecuencias en las que las moléculas del solvente se desplazan. Conforme la frecuencia disminuye, las fracciones como las partículas que podrían ser desplazadas en el medio en los que las moléculas de PVB y el plastificante están suspendidas e interactúan con la corona de las partículas. Este efecto es muy fuerte cuando la dispersión tiene cadenas largas, lo que significa un entrelazamiento, como en el caso de los dispersantes (lineales).

Se espera que la magnitud de los módulos sea también más larga, debido a que la longitud de las cadenas en bloque es en su mayoría larga, con respecto a las cadenas lineales. La dispersión con polvo BT02 (200 nm) en un sistema tolueno-etanol y PD2206 muestra un comportamiento similar al discutido. 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. El aglutinante B3 (BL-SZ), con un peso molecular de 32,000, muestra las propiedades viscoelásticas más adecuadas para (*tape casting*) de cintas (delgadas).

### Fabricación de cintas cerámicas

Las formulaciones descritas en la tabla VI conforman cintas sobre el Mylar. Un cuarto polvo (MT-02), elaborado por la empresa Marion Technologies, se utilizó en reemplazo del MT-03. Estas corridas experimentales se realizaron para obtener el sistema estable y débilmente viscoso.

Tabla VI. Formulaciones de barbotinas para el tape casting.

Ref.	Polvo	Solventes	Dispersante	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)

Después del secado, se determinaron el espesor y la rugosidad de la cinta. Los tres pasos a continuación son primordiales en las etapas de fabricación de CCM con la tecnología tape casting, pues se determinan según la calidad y el desempeño de capacitores.



### Morfología y relación espesor-formulación

Primero, se ha determinado el espesor de cinta en crudo después de haber optimizado la dispersión. La figura 12 muestra el espesor en función de la formulación, así como la rugosidad en función a la formulación. Las formulaciones presentan las propiedades adecuadas para fabricar cintas de espesores (delgados). El valor reportado es el estadístico predominante (la moda) medido por un perfilómetro de contacto y el MEB.

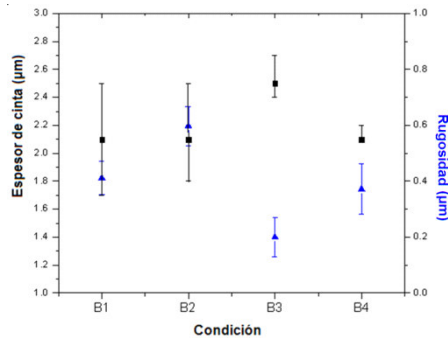


Fig. 12. (Negro) Espesor de bandas en función de la formulación. Altura de la cuchilla: 2.5 µm. (Azul) Rugosidad ( $R_z$ ) de cinta por interferómetro.

El valor de la rugosidad reportada proviene de las lecturas del interferómetro. La figura 13 muestra las cintas de espesor de 2.1 y 2.5 µm obtenidas con los polvos BT01 y BT02, respectivamente. Sin duda, la reducción del tamaño de partícula es un factor 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 una filtración para retener los agregados no

desintegrados durante la etapa de molido o 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 14). El valor de rugosidad de esta cinta B3 es más bajo que aquella en la banda B1.

De este modo se ha reducido 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 *tape casting* para la subsecuente reducción de espesor de cinta será la eliminación de agregados y de ajustes mecánicos en la altura de la cuchilla.

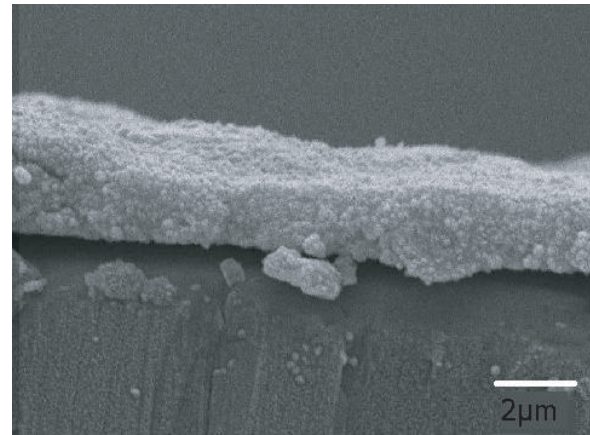


Fig. 13a. Imágenes laterales de cinta B1.

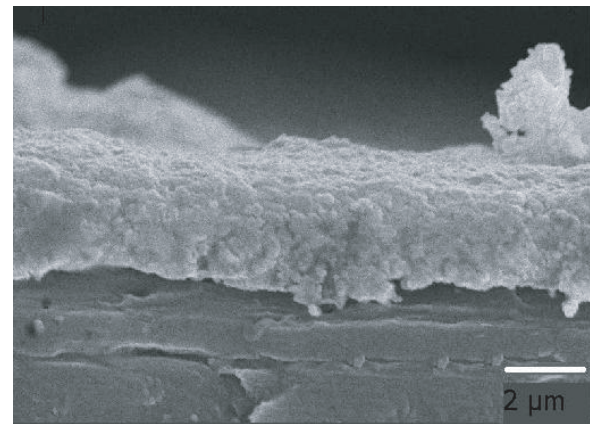


Fig. 13b. Imágenes laterales de cinta B3.

Una característica importante de las cintas cerámicas elaboradas es su facilidad para despegarse del Mylar, con el propósito de apilarlas para fabricar estructuras multicapas. En nuestro caso, todas las cintas se despegaron sin dejar residuos cerámicos, algo importante, pues las bandas desarrolladas en este estudio son factibles de ejecutarse con los métodos tradicionales de la fabricación de CCM.

A partir de los resultados anteriores y en función de la hipótesis postulada, se demostró que una dispersión con una baja viscosidad y un bajo modo elástico es apta para conformar una cinta cerámica de 2  $\mu\text{m}$  por *tape casting*. Por otro lado, este estudio demuestra la utilización de polvos nanométricos, que no tienen una señal de capacitancia hacia la reducción de espesor, porque la agregación juega un papel preponderante.

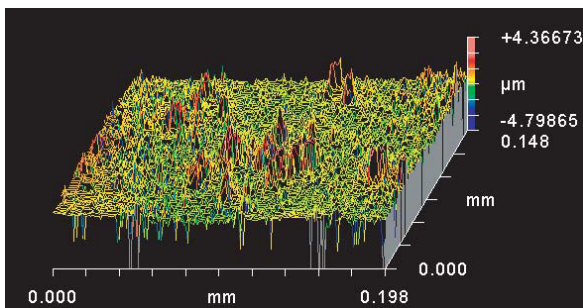


Fig. 14a. Imagen se la superficie de cinta B1D en donde se aprecian los agregados (en rojo).

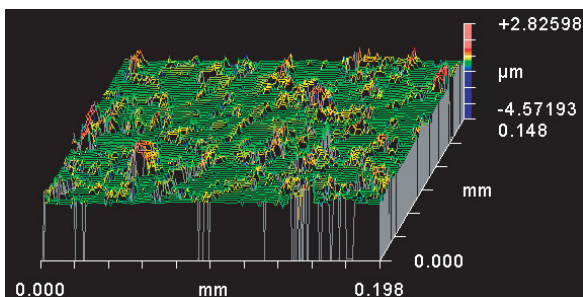


Fig. 14b. Imagen se la superficie de cinta B3D en donde se aprecian los agregados (en rojo).

## CONCLUSIONES

Para reducir el espesor en cintas cerámicas es necesario que las propiedades reológicas de la formulación sean de baja viscosidad y débil contribución elástica. Se ha establecido una relación cuantitativa entre los materiales utilizados y el espesor final de cinta. El peso molecular promedio del aglutinante es el factor dominante para reducir la viscosidad de la dispersión en medios no acuosos. La selección de los solventes y el dispersante están en función del tamaño de partícula para dispersiones de  $\text{BaTiO}_3$  concentradas a 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  $\text{BaTiO}_3$  o el tamaño de partícula utilizado.

El diseño de experimentos desarrollado en este trabajo considera indispensable el uso de la reología dinámica para el diseño de dispersiones adecuadas para elaborar cintas cerámicas delgadas. Muchos trabajos caracterizan formulaciones de  $\text{BaTiO}_3$  desde el punto de vista estático y con una visión de medio continuo; en cambio, el enfoque de este trabajo es de un punto de vista estructural: 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  $\mu\text{m}$  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*. El límite de espesor para conformar cintas cerámicas delgadas uniformes por medio de la técnica *tape casting* es de 2.5  $\mu\text{m}$ , está limitada por los ajustes mecánicos que puedan realizarse a una escala tan pequeña. Este valor del espesor se considera como ultradelgado para la técnica *tape casting*, pues alcanza los límites de otras técnicas desarrolladas especialmente para producir

película delgada: *dip coating*, *spin coating*, deposición química en fase vapor, no necesariamente útiles al *tape casting* para producción a escala industrial.

## RESUMEN

En este estudio se diseñó una barbotina cuyo comportamiento viscoelástico resulta óptimo para obtener cintas cerámicas con base en  $\text{BaTiO}_3$  de espesor menores de  $3.5 \mu\text{m}$ , mediante *tape casting*. Se considera la caracterización de la parte elástica del comportamiento viscoelástico de la suspensión, la cual por lo común no se toma en cuenta en la caracterización reológica de este tipo de materiales, y se demuestra que es relevante en el espesor final de la cinta que logre producirse. Se probaron diferentes polvos de  $\text{BaTiO}_3$ , solventes, dispersantes y aglutinantes para preparar una barbotina, y se encontró que el solvente más adecuado es una mezcla tolueno-etanol, y que dependiendo del tipo de cerámico el dispersante puede ser copolímero graft  $\text{AB}_n$  o fosfato éster. El aglutinante fue PVB de peso molecular medio. Estas cintas se utilizan regularmente en la industria de los capacitores cerámicos multicapas. 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, ya que se obtuvieron valores menores de  $3 \mu\text{m}$ .

**Palabras clave:** Viscoelasticidad, Suspensión, Tape casting,  $\text{TiBaO}_3$ .

## ABSTRACT

A barbotine design, whose viscoelastic behavior is optimal for “tape casting” of ceramic tapes based on  $\text{BaTiO}_3$  of thickness lower than  $3.5 \mu\text{m}$ , is presented. This design considers the elastic characterization of

the viscoelast behavior of the slip, which is usually not taken into account in the rheological characterization of this kind of materials, and that was proven relevant over the final thickness of the tape that is produced. Several  $\text{BaTiO}_3$  powders, solvents, dispersants, and agglutinants for preparing the barbotine were tried. It was found that the most suitable solvent is a mixture of toluene-ethanol, and that depending on the kind of ceramic, the dispersant could be a graft  $\text{AB}_n$  or phosphate ester. The agglutinant used was PVB of medium molecular weight. These tapes are commonly employed in the manufacture of multilayer ceramic capacitors. It is considered in the industry that the minimum achievable thickness by means of “tape casting” is  $3.5 \mu\text{m}$ , which according to the results of this work could be considered in these terms as ultrathin, since layer thinner than  $3 \mu\text{m}$  were obtained.

**Keywords:** Viscoelasticity, Sip, Tape casting,  $\text{TiBaO}_3$ .

## 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 específico 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 Sarrías, de Marion Technologies. Asimismo, se reconoce la colaboración de Jean-Jaques Demai (Cirimat), Celine Combettes y del 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, pp. 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  $\text{BaTiO}_3$ -poly(vinyl butyral) tape-cast bodies, *J. of Mat. Sci. Lett.* 22, pp. 1639-641, 2003.
4. Sakabe (Y.), Wada (N.), Ikeda (J.), Hamaji (Y.). Ceramics for Ultra-thin Dielectric Layer of Multilayer Ceramic Capacitors, *IEEE*, 98, p. 565-569, 1998.
5. 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.
6. Tseng (W.J.), Wang (S.R.). Dispersion and rheology of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles in ethanol–isopropanol solvents, *J. Electroceram*, 18, pp. 197-204, 2007.
7. Vinotini (V.), Sing (P.), Balasubramanian (M.). Optimization of barium titanate nanopowder slip for tape casting, *J. Mater. Sci.*, 41, pp. 7082-7087, 2006.
8. Mizuta (S.), Parish (M.), Bowen (H.K.). Dispersion of  $\text{BaTiO}_3$  powders (Part I), *Cer. Int.*, 10, p. 43-48, 1984.
9. 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, pp. 164-183, 1983.
10. 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.
11. MARCUS (Y.). The properties of Solvents, John Wiley and Sons, Vol. 4, pp. 67-121, 1999.
12. Woon (C.C.), Gu (Y.J.), Gil (J.Y.), Ungyu (P.). Green microstructure and mechanical properties of  $\text{BaTiO}_3$ -poly(vinyl butyral) tape-cast bodies, *J. of Mat. Sci. Lett.* 22, pp. 1639-1641, 2003.
13. Tadros (T.F.). Applied Surfactants : Principles and Applications. Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2005.
14. Lewis (J.A). Colloidal Processing of Ceramics , *J. Amer. Cer. Soc.* 83 [10], pp. 2341-2359, 2000.

*Recibido: 1 de septiembre de 2012*

*Aceptado: 1 de septiembre de 2012*