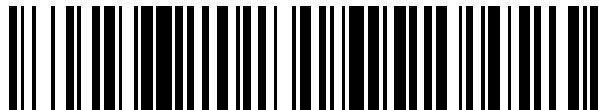


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 280**

51 Int. Cl.:

C08L 61/00 (2006.01)

C08J 7/00 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/224 (2006.01)

C08K 7/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2011 E 11778946 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2632984**

54 Título: **Partícula polimérica**

30 Prioridad:

29.10.2010 GB 201018379

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.02.2016

73 Titular/es:

**CONPART AS (100.0%)
Dragonveien 54
2013 Skjetten, NO**

72 Inventor/es:

**REDFORD, KEITH;
KRISTIANSEN, HELGE;
JOHNSEN, HEIDI;
SCHMID, RUTH y
JUSTYNSKA, JUSTYNA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 561 280 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Partícula polimérica

5 La presente invención se refiere a partículas poliméricas conductoras mejoradas adecuadas para su uso en aplicaciones electrónicas tales como las matrices de mallas de bolas. En particular, la invención se refiere a partículas poliméricas tratadas térmicamente y/o recubiertas que se han hinchado usando una mezcla polimerizada de un alcohol aromático o una amina aromática o urea y un aldehído. La invención se refiere adicionalmente a un proceso para producir las partículas mejoradas que se describen en el presente documento a continuación.

10 Antecedentes

El uso de partículas poliméricas conductoras en aplicaciones electrónicas es bien conocido. Normalmente, se posicionan perlas poliméricas recubiertas con metal entre las superficies de los componentes y sirven para proporcionar una conexión eléctrica entre esos componentes.

15 En el documento EP-A-1135777 se sugieren microperlas poliméricas recubiertas con oro para su uso en componentes eléctricos. Las partículas núcleo de estireno se paladinan para permitir la unión del recubrimiento de oro a la superficie de la partícula. El documento EP-A-265212 describe partículas recubiertas con oro con conductividad anisotrópica.

20 El documento US 5866202 describe la fabricación de partículas poliméricas de resinas amino metalizadas preparadas mediante policondensación catalizada con ácido y recubiertas usando una mezcla de técnicas de chapado electrolítico y chapado no electrolítico.

25 El documento US 6906427 se refiere a partículas conductoras y a métodos para su fabricación. La invención descrita en este documento se refiere al uso de diversos métodos de deposición para obtener una partícula polimérica con múltiples capas metálicas de un metal de bajo punto de fusión. La naturaleza de las partículas poliméricas usadas se define de un modo muy amplio, si bien se ilustran polímeros de estireno/divinil benceno.

30 El documento JP 6033248 se refiere a la fabricación de partículas de resina novolac-epóxido recubiertas con metal. Se proporcionan una o dos capas de recubrimiento metálico usando un chapado no electrolítico de metales tales como Au, Pd, Ag, Cu, Co y Ni.

35 Los presentes inventores buscaban mejorar partículas conductoras conocidas y se dieron cuenta de que las partículas poliméricas hinchadas con un polímero de compuesto aromático/aldehído, o un polímero de urea/aldehído, y que posteriormente se trataban térmicamente de modo opcional proporcionaban una partícula polimérica ideal para su recubrimiento y su uso, por tanto, en componentes eléctricos. Las partículas poliméricas tratadas térmicamente tienen propiedades mecánicas notables, especialmente en términos de una o más de las siguientes: mayor módulo elástico (de Young), menor coeficiente de dilatación térmica, mayor deformación antes de la fractura y mejor resistencia térmica. Además, las partículas hinchadas con un polímero de compuesto aromático/aldehído o un polímero de urea/aldehído proporcionan una superficie mucho mejor para el recubrimiento sobre la misma y, por tanto, previenen la deslaminación del recubrimiento de la partícula.

45 Una partícula con propiedades mejoradas tales como la resistencia a la compresión, y/o un coeficiente de dilatación térmica reducido tiene aplicaciones significativas en la industria electrónica, por ejemplo, en matrices de mallas de bolas (*ball grid arrays* o BGA), en un paquete de escala de chip (*chip-scale packaging* o CSP), y adhesivos conductores y componentes electrónicos en general tales como placas de circuitos. Los problemas causados por el fallo de los paquetes BGA debido a las tensiones de fatiga y/o la fiabilidad resultante se discuten, por ejemplo, en el documento WO 97/001866 y en M. Loeffler, "Polymer-Core Solder Balls: An Alternative to Solid Solder Balls", *CircuiTree* (2006) 23 de mayo de 2006.

50 Para ser usadas en tales aplicaciones, las partículas han de ser recubiertas con un material conductor y existe la necesidad adicional de mejorar la adhesión superficial de las partículas núcleo poliméricas a cualquier material conductor, a fin de prevenir la deslaminación y asegurar una deposición uniforme y menores defectos superficiales en las partículas finales. Los inventores se han dado cuenta también de que el tratamiento de las partículas con aminas antes de su recubrimiento mejora la adhesión superficial y proporciona una mejor superficie para el recubrimiento.

60 La partícula polimérica propiamente dicha sobre la que se aplica el recubrimiento no es nueva en sí. El documento WO 93/02112 describe la producción de partículas poliméricas en las que una partícula germen se trata, por ejemplo, con ácido sulfúrico y se hincha con resorcinol y formaldehído antes de someterla a una polimerización por condensación para producir una partícula polimérica.

65 Si bien, por tanto, las partículas núcleo poliméricas de acuerdo con la presente invención se pueden preparar usando el método del documento WO 93/02112, nadie antes ha apreciado lo valiosos que son estos polímeros en la

tecnología de las partículas conductoras. Además, los presentes inventores han descubierto que el tratamiento térmico de estas partículas poliméricas proporciona de modo sorprendente las propiedades mecánicas mejoradas tan necesarias para una partícula conductora útil. Por último, los presentes inventores se han dado cuenta de que el tratamiento superficial de las partículas proporciona una superficie ideal para proceder al recubrimiento sobre la misma.

Sumario de la invención

Así pues, vista desde un aspecto, la invención comprende una partícula polimérica que comprende una partícula núcleo de un polímero de adición que ha tenido hinchada y polimerizada dentro de ella una mezcla de un alcohol aromático con un aldehído o una mezcla de una amina aromática o urea con un aldehído, y que posteriormente se ha tratado térmicamente hasta una temperatura de al menos 150 °C, y que posteriormente se ha recubierto con al menos una capa que comprende un metal; o que posteriormente se ha tratado con una amina.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de una partícula polimérica que comprende tratar térmicamente una partícula núcleo de un polímero de adición que ha tenido hinchada y polimerizada dentro de ella una mezcla de un alcohol aromático y un aldehído o una mezcla de una amina aromática o urea y un aldehído a una temperatura superior a 150 °C; y recubrirla posteriormente con al menos una capa de metal; o tratarla posteriormente con una amina.

El proceso puede comprender adicionalmente el recubrimiento posterior con al menos una capa de metal.

En otro aspecto, la invención proporciona una partícula obtenible mediante el proceso de acuerdo con la invención.

En otro aspecto adicional, la invención proporciona una matriz de mallas de bolas (BGA), un paquete de escala de chip (CSP), o un adhesivo conductor y/u otra parte de un circuito electrónico que comprende las partículas recubiertas de la invención y/o las partículas recubiertas obtenibles mediante el proceso de la invención.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona el uso de una partícula polimérica recubierta, tal y como se ha definido anteriormente en el presente documento, en una pieza electrónica.

Definiciones

El término "polímero de adición" se usa en el presente documento para describir polímeros y copolímeros de monómeros que incluyen ésteres vinílicos, estirénicos y acrílicos polimerizados mediante polimerización catiónica, aniónica o por radicales libres.

El término "partícula germen" se usa en el presente documento para definir la partícula polimérica antes de que la mezcla compuesto aromático/aldehído o urea/aldehído se hinche en el germen y se polimerice.

El término "partícula núcleo" se usa en el presente documento para definir un germen que ha tenido hinchada y polimerizada dentro de él la mezcla compuesto aromático/aldehído o la mezcla urea/aldehído pero que aún no se ha tratado o recubierto adicionalmente.

Una partícula germen funcionalizada es un partícula germen que tiene dentro un grupo ionizable tal como un ácido o una amina. Tal germen es ideal para tener hinchada y polimerizada dentro de él la mezcla compuesto aromático/aldehído o la mezcla urea/aldehído.

El término "monodispersas" se usa en el presente documento para describir partículas con una variación pequeña de tamaño. Una distribución de tamaños monodispersa tendría un coeficiente de variación (CV) de menos de un 10 % y, preferentemente, de menos de un 5 %. El CV se define como: desviación estándar/tamaño medio.

El término "polidispersas" se usa en el presente documento para describir partículas con una variación grande de tamaño: Una distribución de tamaños descrita con un CV de más de un 10 %.

Descripción detallada de la invención

Para fabricar las partículas tratadas térmicamente, tratadas superficialmente y/o conductoras de la invención es necesaria una partícula germen. Tal partícula germen está fácilmente disponible y se puede fabricar mediante técnicas conocidas tales como la polimerización en emulsión, la polimerización en dispersión y la polimerización en suspensión. Estas técnicas son bien conocidas en el estado de la técnica. Es especialmente preferente que se emplee una técnica de hinchamiento activado de Ugelstad para la fabricación de las partículas germen. El proceso de Ugelstad es un proceso de "hinchamiento activado" más que una polimerización en suspensión ya que la polimerización sólo se inicia una vez que se han absorbido todos los monómeros en los gérmenes poliméricos de partida. En una polimerización en suspensión sembrada, el germen en crecimiento está continuamente en contacto con nuevos monómeros e iniciador.

5 El proceso de Ugelstad (Sintef) se describe en los documentos US-A-4336173 y US-A-4459378, si bien los gérmenes se pueden adquirir simplemente a los proveedores. Las partículas monodispersas ligeramente reticuladas producidas por el proceso de Sintef se venden en el mercado con el nombre comercial de Dynospheres®, normalmente con valores modales del tamaño de las partículas en el intervalo de 0,5 a 200 µm. Es preferente que la partícula germen usada en esta invención sea monodispersa.

En general, por tanto, esta tecnología de siembra es bien conocida y los gérmenes se pueden adquirir en el mercado a proveedores como Invitrogen Dynal ASA.

10 De un modo menos preferente, se puede producir el material de siembra polimérico inicial mediante un proceso que da como resultado un producto polidisperso, por ejemplo, un proceso de polimerización en suspensión convencional, separando después el producto polidisperso por tamaños para dar una población de partículas sustancialmente monodispersas.

15 Las partículas germen se pueden formar a partir de una variedad de monómeros diferentes. Será preferente que la partícula germen sea también reticulada. Normalmente, la mayoría de los monómeros usados serán monómeros insaturados monofuncionales, y la reticulación de las partículas germen se obtiene usando una pequeña cantidad de monómero insaturado polifuncional. La cantidad de agente reticulante, por ejemplo, un monómero insaturado polifuncional, que se puede usar en la presente invención está convenientemente en el intervalo del 0,01 al 3 % basado en el peso total de los monómeros.

Los términos "monómero insaturado monofuncional" y "monómero insaturado polifuncional" se usan en el presente documento para describir un monómero que contiene:

- 25 a) uno y
b) dos o más dobles enlaces polimerizables respectivamente.

30 Las partículas germen se pueden preparar, por ejemplo, a partir de estireno, por ejemplo, estireno reticulado con divinilbenceno. Otros monómeros de estireno para su uso en la invención incluyen el metilestireno y el vinil tolueno. Se pueden usar mezclas de monómeros de estireno.

35 Otra opción son las partículas germen preparadas a partir de ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, y propionato de vinilo. Opcionalmente, se pueden usar también mezclas de cualquiera de estos monómeros junto con los monómeros de estireno anteriores. Todos los monómeros se pueden reticular con divinilbenceno o un monómero diacrílico tal como etano-diol-diacrilato. Algunos gérmenes pueden requerir el tratamiento con una base para hidrolizar los grupos éster a fin de permitir la reticulación. Es preferente el uso de un agente reticulante y, por tanto, la formación de un germen reticulado.

40 Otro método adicional para la preparación de partículas germen implica la copolimerización de una mezcla de anhídridos, tales como el anhídrido de ácido acético-ácido acrílico o el anhídrido maleico y/o fumárico, con estireno y una pequeña cantidad de divinilbenceno, y finalmente la hidrólisis del producto. Algunos monómeros germen pueden comprender grupos epoxi tales como el metacrilato de glicidol. El experto en la materia será capaz de seleccionar la combinación de monómeros y el agente reticulante que desee usando su conocimiento general.

45 Las partículas germen poliméricas preferentes de acuerdo con la invención comprenden un germen de estireno, de un acrilato o de un metacrilato. Monómeros altamente preferentes, por tanto, incluyen el estireno, el ácido acrílico, el acrilato de butilo, el acrilato de 2-etilhexilo, el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilonitrilo, el metacrilato de metilo y el triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA).

50 Más preferentemente, las partículas germen comprenden un estireno divinil benceno. La partícula germen de mayor preferencia es un estireno / divinil benceno sulfonado con H₂SO₄.

55 Las partículas germen tienden a tener diámetros de aproximadamente 0,5 a 200 µm. Una partícula germen de 0,5 µm dará una partícula funcionalizada con un diámetro de aproximadamente 3 µm. Una partícula germen de 200 µm dará una partícula final con un diámetro de aproximadamente 1 mm.

60 Es altamente preferente que esta partícula de germen polimérico esté funcionalizada. Por funcionalizada se entiende que se introduce un grupo ionizable en el germen polimérico. El grupo ionizable puede estar presente como parte del monómero usado para formar el germen o se puede introducir mediante un tratamiento posterior del germen.

65 Así pues, se puede introducir grupos ionizables mediante el monómero usado para la preparación del germen y, si es necesario, estos grupos se pueden proteger temporalmente durante la formación del germen. El uso de ésteres, por ejemplo, permite la formación de ácidos carboxílicos tras la hidrólisis de los ésteres. El uso de ácidos acrílicos proporciona un grupo ionizable carboxilo en el germen polimérico.

De modo alternativo, se puede poner en contacto una partícula germen con un agente externo, tal como un ácido o una base para introducir grupos ionizables. Agentes externos adecuados incluyen el ácido fosfórico o el ácido sulfúrico.

5 Grupos ionizables adecuados incluyen grupos ácidos tales como grupos ácido sulfónico, grupos ácido fosfónico o grupos ácido carboxílico. Grupos básicos incluyen aminas terciarias o hidróxidos de amonio cuaternario, y sales de estos ácidos y bases. El documento WO 93/02112 describe este proceso con detalle. Normalmente, se puede poner en contacto una partícula germen con el agente externo a temperatura elevada antes de enfriar y lavar con agua.

10 La introducción de un grupo ionizable proporciona un medio hidrófilo que hace que los gérmenes sean capaces de hincharse en agua y también de absorber los monómeros analizados posteriormente. Asimismo, estos grupos sirven para catalizar la polimerización de los monómeros del compuesto aromático o urea y el aldehído con el germen polimérico tal y como se describe posteriormente.

15 Las partículas germen funcionalizadas tienden a tener diámetros de aproximadamente 3 μm a 1 mm de diámetro y están hinchadas con respecto a la partícula germen, es decir, tienen un diámetro mayor.

Los gérmenes poliméricos, preferentemente los gérmenes poliméricos funcionalizados, deben estar, por tanto, hinchados con monómeros y estos monómeros polimerizados dentro del germen de modo que formen las partículas núcleo de la invención que son adecuadas entonces para el tratamiento térmico, el tratamiento superficial y el recubrimiento. Partículas núcleo poliméricas adecuadas comprenden un germen polimérico de adición hinchado con una mezcla alcohol aromático/aldehído tal como un fenol/formaldehído, o un germen polimérico de adición hinchado con una mezcla amina aromática/aldehído tal como melamina/formaldehído y en las que los monómeros se polimerizan dentro del germen. También se contempla el uso de mezclas urea/aldehído.

20 El aldehído para su uso en la invención es preferentemente un alcanal C_{1-6} , o furfural, especialmente un alcanal C_{1-4} . El germen se hincha preferentemente con un compuesto alcohol aromático combinado con un formaldehído, o con una amina aromática o urea combinada con formaldehído.

25 El término "alcohol aromático" se usa en el presente documento para describir bien un compuesto arílico o bien un compuesto heteroarílico que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de entre N, O o S, teniendo dicho compuesto uno o más grupos hidroxilo unidos directamente al anillo arílico o heteroarílico. Es preferente que el grupo aromático tenga 5 o 6 miembros en el anillo. Grupos arilo preferentes incluyen grupos arílicos C_{6-10} , especialmente aquellos que contienen un anillo de benceno. Alcoholes aromáticos más preferentes incluyen el fenol, el resorcinol y el cresol.

30 Grupos heteroarílicos de particular interés incluyen heterociclos con nitrógeno de 5 o 6 miembros, o heterociclos con oxígeno de 5 o 6 miembros. Alcoholes heteroarílicos adecuados incluyen el furfurilo.

35 Cualquier alcohol aromático puede tener uno o más grupos hidroxilo, por ejemplo de 1 a 3, especialmente 1 o 2 grupos hidroxilo. Al menos un grupo hidroxilo debe estar unido directamente al anillo arílico o heteroarílico, preferentemente todos los grupos hidroxilo.

40 El término "amina aromática" se usa en el presente documento para englobar bien un compuesto arílico o bien un compuesto heteroarílico que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de entre N, O o S, teniendo dicho compuesto uno o más grupos amino unidos directamente al anillo arílico o heteroarílico. Es preferente que el grupo aromático tenga 5 o 6 miembros en el anillo. Grupos arilo preferentes incluyen grupos arílicos C_{6-10} , especialmente aquellos que contienen un anillo de benceno.

45 Cualquier amina aromática puede tener uno o más grupos amino, por ejemplo de 1 a 3, especialmente 1 o 2 grupos amino. Una amina lineal puede tener muchos grupos amino.

Compuestos aril amina preferentes incluyen la anilina o el diaminobenceno.

50 Grupos heteroarílicos de particular interés incluyen heterociclos con nitrógeno de 5 o 6 miembros, o heterociclos con oxígeno de 5 o 6 miembros. Compuestos heteroaril amina preferentes incluyen la melamina. Es preferente el uso de melamina/formaldehído.

55 Una opción adicional es la combinación de urea y un aldehído, especialmente urea y formaldehído.

60 Lo más preferente es que las partículas germen se hinchen con polímeros resorcinol formaldehído.

Es preferente que el componente aldehído esté en exceso en la partícula hinchada o que la estequiometría sea de aproximadamente 1:1.

65

El proceso de hinchamiento normalmente implica la adición de las partículas germen a una solución de los monómeros aromáticos y de aldehído, con frecuencia una solución acuosa, para permitir que se produzca el hinchamiento.

5 Una vez hinchada con estos compuestos, se efectúa una polimerización dentro de la partícula germen. El volumen de la partícula polimérica final es de muchas veces el volumen de la partícula germen original. El diámetro de las partículas núcleo, por tanto, puede ser normalmente 5 veces el diámetro del germen original. La reacción de polimerización se consigue simplemente mediante calentamiento de la partícula. La temperatura empleada es normalmente de aproximadamente 60 a 80 °C. La polimerización se puede llevar a cabo usando un autoclave, lo que
10 tiene la ventaja de evitar la pérdida de componentes. Las temperaturas normales en el calentamiento en autoclave pueden estar en el intervalo de 60 a 100 °C. Tal y como se ha indicado previamente, los grupos ionizables dentro del germen catalizan este proceso de polimerización.

15 Se apreciará, por tanto, que el aldehído/compuesto aromático o urea reaccionarán entre sí para formar un polímero y, por tanto, lo que está contenido dentro de la partícula es realmente un polímero de los mismos. El monómero que quede fuera de la partícula no estará expuesto al catalizador.

20 Es altamente preferente que, si se usa una partícula germen de estireno/divinilbenceno, los grupos ionizables presentes sean grupos ácido sulfónico y se polimerice en el germen un polímero de resorcinol formaldehído o melamina formaldehído.

25 Estas partículas núcleo poliméricas se describen en el documento WO 93/02112. Este documento describe el uso de un núcleo de un polímero de adición que se hincha con resorcinol/formaldehído y el resorcinol/formaldehído se deja polimerizar.

Tratamiento térmico

30 Los presentes inventores han descubierto de modo sorprendente que para las mejores propiedades mecánicas posibles, es preferente tratar térmicamente las partículas núcleo poliméricas en este punto. Los presentes inventores han descubierto de modo sorprendente que, mediante el tratamiento térmico de estas partículas núcleo poliméricas, las propiedades mecánicas de la partícula mejoran. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que las partículas núcleo poliméricas no se encuentran totalmente reticuladas en esta etapa del proceso. Se prevé que el tratamiento térmico mejore el grado de reticulación y elimine algunos componentes de bajo peso molecular que puedan plastificar el polímero. Es necesario indicar que la etapa de tratamiento térmico de la invención se efectúa a una temperatura mayor, por ejemplo, al menos 10 °C mayor, que la temperatura usada para efectuar la polimerización del compuesto aromático/urea y el aldehído.

40 Tras el tratamiento térmico, las partículas poliméricas térmicamente tratadas de acuerdo con la presente invención tienen menores coeficientes de dilatación térmica. Además, las partículas núcleo tienen un módulo elástico mayor. Por tanto, las partículas térmicamente tratadas de la invención pueden tener un coeficiente de dilatación térmica en el intervalo de 15 a 30 x 10⁻⁶/K, por ejemplo de 20 a 25 x 10⁻⁶/K. Esto es importante ya que las piezas electrónicas pueden llegar a estar muy calientes durante el funcionamiento y puede haber desfases durante la dilatación entre piezas o componentes adyacentes. Obviamente es fundamental que las piezas del mecanismo electrónico no se degraden a temperaturas mayores. Se prevé que el coeficiente de dilatación térmica de una partícula térmicamente
45 tratada se pueda reducir en un 10 %, especialmente en más de un 15 % que el coeficiente de dilatación térmica de una partícula no tratada térmicamente idéntica por lo demás.

50 El módulo elástico de las partículas térmicamente tratadas puede variar considerablemente dependiendo de la relación molar de los componentes. Se prevé que el módulo elástico de una partícula térmicamente tratada pueda ser más de un 50 % mayor, especialmente más del doble, que el módulo elástico de una partícula no tratada térmicamente idéntica por lo demás. La recuperación elástica de la partícula se puede mejorar en comparación con la partícula no tratada térmicamente. Esto es importante ya que en una pieza electrónica, la partícula de la invención forma normalmente una conexión entre una pieza y un sustrato. Por tanto, actúa como soporte de la pieza. Una mejora de las propiedades elásticas supone que la partícula es más capaz de resistir la compresión y más capaz de volver a su forma original. Las partículas son más resilientes.

Las partículas de la invención pueden tener también una mayor deformación antes de la fractura. Las partículas se pueden comprimir más sin fracturarse.

60 Las partículas poliméricas se tratan térmicamente mediante calentamiento hasta una temperatura superior a 150 °C, por ejemplo de al menos 180 °C. Preferentemente, la temperatura de tratamiento térmico está en el intervalo de 150 °C a 400 °C, tal como de 160 °C a 350 °C, más preferentemente de 175 °C a 300 °C, tal como de 180 °C a 250 °C. Esto tiene el efecto de mejorar las propiedades mecánicas de las partículas en comparación con las partículas que no se han tratado térmicamente. La etapa de tratamiento térmico se puede llevar a cabo en atmósfera inerte, especialmente si el tratamiento térmico se efectúa a una temperatura de más de 250 °C, si bien es preferente efectuarla al aire. La etapa de tratamiento térmico puede ser muy corta, ya que los beneficios de la invención se cree
65

que se perciben rápidamente. El tiempo de residencia a la temperatura elevada puede durar tan sólo 1 segundo. Será importante, por supuesto, asegurar que, cuando se calienta una pluralidad de partículas, éstas estén todas expuestas al calor necesario.

- 5 Las partículas poliméricas térmicamente tratadas de acuerdo con la invención tienen un diámetro en el intervalo de 3 µm a 1000 µm, preferentemente 100-800 µm, más preferentemente 250-800 µm.

Una de las ventajas de la invención es la uniformidad del tamaño de las partículas. Las partículas de la presente invención son preferentemente monodispersas. Por "monodispersas" se entiende que para una pluralidad de partículas (por ejemplo, al menos 100, más preferentemente al menos 1000), las partículas tienen un coeficiente de variación (CV) de menos del 10 %, por ejemplo de menos del 5 %, preferentemente de menos del 2 %, más preferentemente de menos del 1 %. El CV se determina en porcentaje como

$$CV = \frac{100 \times \text{desviación estándar}}{\text{media}}$$

15 en la que "media" es el diámetro medio de las partículas y "desviación estándar" es la desviación estándar del tamaño de las partículas.

Las partículas térmicamente tratadas son, por tanto, preferentemente monodispersas.

20 Recubrimiento de las partículas

Tal y como se ha indicado previamente, la invención se refiere principalmente a partículas conductoras. Estas son partículas que se funcionalizan para llevar un recubrimiento conductor, tal como un recubrimiento metálico, sobre su superficie. Uno de los problemas de las partículas poliméricas del estado de la técnica ha sido la adhesión de una capa de recubrimiento a la superficie de las partículas poliméricas. Los recubrimientos basados en metal no se adhieren bien a las superficies de partículas orgánicas hidrófobas.

Los presentes inventores han descubierto de modo sorprendente que las partículas hinchadas de aldehído/compuesto aromático o urea de esta invención proporcionan un soporte ideal para recubrimientos basados en metal. Incluso más preferentemente, la partícula que se va a recubrir se trata térmicamente tal y como se ha analizado anteriormente.

35 Tanto las partículas núcleo poliméricas tratadas térmicamente como las no tratadas térmicamente se pueden recubrir mediante métodos conocidos del estado de la técnica. Así pues, la invención proporciona adicionalmente una partícula polimérica recubierta, preferentemente térmicamente tratada.

El recubrimiento comprende al menos un material conductor, en particular un metal. El metal es preferentemente un metal de las series de los metales de transición o un metal tal como Bi, Si, Sb, Sn, Pb, Ga, Ge, In o Al. Preferentemente, el metal es un metal de bajo punto de fusión (por ejemplo, inferior a 500 °C). Metales de particular interés incluyen el oro, el cromo, el bismuto, el indio, el zinc, el antimonio y el níquel. Especialmente, el metal se puede seleccionar preferentemente entre Cu, Sn y Ag.

También se puede usar cualquier mezcla de los metales anteriores. En particular, se puede emplear una soldadura sin plomo en una o más capas del recubrimiento. Las soldaduras sin plomo de uso comercial pueden contener estaño, cobre, plata, bismuto, indio, zinc, antimonio y trazas de otros metales. Son especialmente preferentes las soldaduras de Sn-Ag-Cu.

El metal se puede proporcionar a la partícula polimérica en forma de metal elemental o como parte de un compuesto, en particular en forma de una sal del metal tal como un haluro y, especialmente, un óxido del mismo. El propio metal se forma con frecuencia durante el procedimiento de recubrimiento propiamente dicho.

Preferentemente, el espesor de cualquier capa de recubrimiento está en el intervalo de 50 nm a 30 micrómetros. El espesor total de cualquier capa de recubrimiento puede estar en el intervalo de 50 nm a 60 micrómetros.

Es preferente evitar los compuestos de plomo en el recubrimiento.

La partícula núcleo polimérica no tratada térmicamente o la partícula núcleo polimérica tratada térmicamente se puede recubrir mediante métodos conocidos en el estado de la técnica. Tales métodos incluyen el chapado electrolítico, el chapado no electrolítico, la deposición en tambor, el metalizado por bombardeo y la deposición en fase de vapor. También se pueden emplear mezclas de estos métodos, véase, por ejemplo, el documento WO 97/001866.

El recubrimiento proporcionado sobre la partícula puede ser monocapa o multicapa, y comprende al menos una capa de metal. Preferentemente, la partícula comprende una pluralidad de capas de metal. Cuando estén presentes capas de recubrimientos múltiples, está dentro del alcance de la invención que estén implicados diferentes métodos de aplicación de recubrimientos en la formación de cada capa. En particular, es preferente que se introduzca una primera capa usando la deposición en fase de vapor, el metalizado por bombardeo o el chapado no electrolítico, y que se introduzca una segunda capa (y opcionalmente capas adicionales) usando el chapado electrolítico. Opcionalmente, se puede añadir una capa superior final usando el chapado no electrolítico.

El chapado no electrolítico es un método de deposición de un metal sobre un sustrato usando un proceso de reducción química. La ventaja de este tipo de deposición es que el recubrimiento es uniforme sin prácticamente variaciones en la distribución del espesor sobre el componente.

Puede ser beneficioso tratar térmicamente el recubrimiento depositado mediante chapado no electrolítico para mejorar la dureza.

El chapado electrolítico es un proceso de chapado que usa la corriente eléctrica para reducir cationes de un metal deseado desde una solución y recubrir un objeto con una capa fina del metal. El chapado electrolítico se puede usar para aumentar el espesor del recubrimiento sobre una capa base conductora.

En un recubrimiento multicapa, es preferente que la capa adyacente a la partícula polimérica propiamente dicha comprenda cobre, níquel o plata, especialmente plata. Esta capa se aplica preferentemente mediante deposición en fase de vapor, metalizado por bombardeo o recubrimiento no electrolítico. Es preferente que la capa superior comprenda Ag o Sn, en particular que comprenda soldadura sin plomo. La capa superior es preferentemente una capa que resiste la oxidación. La capa superior de mayor preferencia es de Ag que tiene, por ejemplo, un espesor en el intervalo de 25-200 nm. Cualquier capa intermedia comprende preferentemente cobre. Obviamente, es beneficioso usar cuanto más metal de bajo coste y cuanto menos metal de alto coste sea posible.

Se ha de apreciar que el recubrimiento puede comprender aditivos convencionales tales como antioxidantes superficiales, si es necesario.

Tal y como se ha indicado previamente, las partículas hinchadas de compuesto aromático o urea/aldehído de la invención son ideales para su uso en combinación con un recubrimiento conductor ya que proporcionan excelentes propiedades mecánicas, así como una superficie mucho mejor para la adhesión del recubrimiento que las partículas de la técnica anterior.

La partícula polimérica, sin embargo, se puede tratar adicionalmente para mejorar aún más la adhesión a la superficie.

Tratamiento superficial

Por lo tanto, antes del recubrimiento, la partícula de la invención se puede poner en contacto con un compuesto amina, preferentemente un compuesto diamina, lo más preferente con un compuesto poliamina a fin de proporcionar una superficie de partícula polimérica con una mejor adhesión. Los compuestos amina para usar en este aspecto son preferentemente diaminas o poliaminas que tienen, por ejemplo, hasta 10 átomos de carbono. Preferentemente, se usan alquilaminas, por ejemplo, aquellas que contienen hasta 10 átomos de carbono y hasta 6 grupos amino. Los grupos amino pueden ser grupos pendientes o estar dentro de la cadena principal del compuesto. Los grupos amino son preferentemente primarios o secundarios. De modo ideal, la funcionalidad amino es el único grupo funcional presente (es decir, la molécula por lo demás está constituida por C y H).

Los compuestos pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Es preferente el uso de la etilendiamina, la trietilentetramina o la tetraetilenpentamina. Esta se proporciona de modo conveniente en solución, por ejemplo una solución acuosa o una solución en etilenglicol. Por ejemplo, se puede usar una mezcla agua:etilenglicol.

En teoría, se puede efectuar el tratamiento superficial usando un tiol, un ditiol o un politiol siguiendo exactamente los mismos principios.

El tratamiento superficial se puede llevar a cabo sobre partículas núcleo no tratadas térmicamente o sobre partículas térmicamente tratadas. Las partículas no tratadas térmicamente que están recubiertas en su superficie pueden ser tratadas térmicamente después. Cualquier partícula resultante puede ser recubierta después usando los principios anteriores.

En una de las realizaciones de mayor preferencia, se usa una partícula tratada térmicamente, tratada superficialmente y recubierta (o tratada superficialmente, tratada térmicamente y recubierta).

Las partículas de la invención son preferentemente fluidas, es decir, no se conglomeran de ningún modo.

En todas las etapas del proceso, es decir, tras el tratamiento térmico, el tratamiento superficial o el recubrimiento, las partículas poliméricas de la invención son preferentemente monodispersas.

5 Las partículas poliméricas tratadas superficialmente de acuerdo con la invención tienen preferentemente un diámetro en el intervalo de 3 µm a 1000 µm, preferentemente 100-800 µm, más preferentemente 250-800 µm.

Aplicaciones

10 Las partículas de la invención tienen aplicaciones obvias en electrónica. La invención, por tanto, proporciona un elemento de un circuito electrónico unido a un sustrato usando al menos una partícula recubierta de la invención. En particular, la invención se refiere a su uso en matrices de mallas de bolas (BGA), paquetes de escala de chip (CSP) y adhesivos conductores. Así pues, la invención engloba también una matriz de mallas de bolas o una parte de un circuito electrónico que comprende las partículas recubiertas de acuerdo con la invención.

15 Las partículas de la invención se pueden emplear también en cualquier sitio donde se pueda desear una partícula conductora.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

20 Descripción de las figuras

La Figura 1 muestra las partículas obtenidas en el Ejemplo 2, ensayadas mecánicamente mediante compresión usando un dispositivo BOSE ElectroForce 3200 con un punzón plano.

25 La Figura 2 muestra las partículas obtenidas en el Ejemplo 3, ensayadas mecánicamente mediante compresión usando un dispositivo BOSE ElectroForce 3200 modificado con un punzón plano.

Ejemplos

Ejemplo 1

30 Sulfonación de partículas de poliestireno de 55 µm de un solo tamaño.

35 Se prepararon partículas de poliestireno de un solo tamaño (55 µm) reticuladas con un 0,1 % en peso de divinilbenceno mediante el método de hinchamiento activado de Ugelstad. En un reactor hermético se añadieron 90 ml de 1,2-dicloroetano a 6,5 g de partículas secas. Al cabo de 48 horas se añadieron 390 g de ácido sulfúrico concentrado y se agitó la dispersión de partículas a 90 °C durante 24 horas. La dispersión se enfrió hasta temperatura ambiente y se vertió con cuidado en 3 litros de agua. Las partículas se lavaron sobre un filtro vertiendo continuamente agua a través de la dispersión, hasta que el agua de lavado tuvo un pH de aproximadamente 6. La dispersión final obtenida tenía un contenido de sólidos del 0,52 % y comprendía partículas sulfonadas hinchadas de un solo tamaño con un diámetro de 345 µm.

Ejemplo 2

Preparación de partículas de resorcinol-formaldehído

45 A 19,23 g de la dispersión de partículas sulfonadas de un solo tamaño del ejemplo 1 que contenía 0,1 g de partículas secas, se añadieron 480 g de agua, 13,33 g de resorcinol y 29,48 g de una solución de formaldehído al 37 %. La mezcla se calentó hasta 65 °C con agitación durante 2 horas para dar partículas de resorcinol-formaldehído de un solo tamaño con un diámetro de 332 µm. Las partículas se sedimentaron y se dispersaron de nuevo en agua varias veces hasta que la fase acuosa ya no presentó partículas finas. Por último, las partículas se secaron al aire a temperatura ambiente. Eran de color rojo-marrón y se designaron como no tratadas térmicamente. Una muestra de partículas se sometió a tratamiento térmico a 200 °C durante 2 horas. Estas partículas se designaron como tratadas térmicamente a 200 °C.

55 Las partículas producidas se ensayaron mecánicamente mediante compresión usando un dispositivo Tryboindenter® de Hysitron modificado con un punzón plano. Los resultados se muestran en la Figura 1. A efectos de facilitar la interpretación se incluyen dos líneas que muestran el rendimiento calculado de las partículas con un módulo de 1000 MPa y 2000 MPa. Las líneas calculadas son del método de Zhang, Kristiansen y Liu. *Computational Materials Science* 39 305-314 (2007). Las líneas calculadas compensan los efectos de la geometría: compresión de una partícula esférica. El ensayo implica en primer lugar aplicar una carga a la partícula mediante compresión durante 20 segundos, mantener la deformación máxima durante 5 segundos y eliminar después la carga y seguir la recuperación. La recuperación se sigue durante 15 segundos.

65 Es importante destacar que la curva de histéresis de las partículas térmicamente tratadas muestra una rápida recuperación hasta casi la forma esférica (incluso considerando que la recuperación se sigue sólo durante un corto periodo de tiempo, 15 segundos). La recuperación tras el tratamiento térmico mejora notablemente.

Ejemplo 3

Preparación de partículas de resorcinol-acetaldehído

5 A 19,23 g de la dispersión de partículas sulfonadas de un solo tamaño del ejemplo 1 que contenía 0,1 g de partículas secas, se añadieron 66 g de agua, 8,90 g de resorcinol y 10,68 g de acetaldehído. La mezcla se calentó hasta 65 °C con agitación durante 4 horas para dar partículas de resorcinol-acetaldehído de un solo tamaño con un diámetro de 280. Por último, las partículas se secaron al aire a temperatura ambiente. Las partículas se sedimentaron y se dispersaron de nuevo en agua varias veces hasta que la fase acuosa ya no presentó partículas finas. Por último, las partículas se secaron al aire a temperatura ambiente. Eran de color marrón oscuro y se designaron como no tratadas térmicamente. Una muestra de partículas se sometió a tratamiento térmico a 200 °C durante 2 horas. Estas partículas se designaron como tratadas térmicamente a 200 °C.

15 Las partículas producidas se ensayaron mecánicamente mediante compresión usando un dispositivo Tryboindenter® de Hysitron modificado con un punzón plano. Los resultados se muestran en la Figura 2. A efectos de facilitar la interpretación se incluyen dos líneas que muestran el rendimiento calculado de las partículas con un módulo de 2000 MPa y 4000 MPa. Las líneas calculadas son del método de Zhang, Kristiansen y Liu. *Computational Materials Science* 39 305-314 (2007). Las líneas calculadas compensan los efectos de la geometría: compresión de una partícula esférica.

Ejemplo 4

Dilatación térmica de las partículas de resorcinol-formaldehído

25 Se usó un dispositivo TGA7 de Perkin Elmer para tratar térmicamente las partículas producidas en el ejemplo 2 durante un tiempo predeterminado en una atmósfera de nitrógeno seco. Las partículas resultantes se ensayaron posteriormente en un dispositivo TMA7 de Perkin Elmer para determinar el coeficiente de dilatación térmica, mostrado en la Tabla 1.

30 Tabla 1. Coeficientes de dilatación térmica comparativos

Muestra	Tratamiento térmico	Intervalo de medición	Coeficiente de dilatación térmica
Resorcinol formaldehído	Secado a 60 °C	100 a 140 °C	25,5 x 10 ⁻⁶ /K
Resorcinol formaldehído	200 °C 2 horas	100 a 140 °C	21,5 x 10 ⁻⁶ /K

Ejemplo 5

Partículas de resorcinol formaldehído tratadas térmicamente y tratadas superficialmente con tetraetilenpentamina.

35 Las esferas poliméricas monodispersas suministradas por Conpart AS (Oslo, Noruega) con un diámetro modal de 380 µm compuestas por resorcinol formaldehído se produjeron según el método descrito en los documentos WO 93/02112 y WO 00/61647.

40 Se calentaron 200 g de partículas poliméricas hasta 200 °C durante 2 horas al aire. Las partículas se enfriaron hasta temperatura ambiente.

45 Se dispersaron 100 g de partículas poliméricas térmicamente tratadas con un diámetro nominal de 380 micrómetros en una mezcla de 125 ml de agua Milli-Q, 124 ml de etilenglicol y 74 ml de tetraetilenpentamina. La mezcla se calentó hasta 105 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 24 horas. Las partículas se enfriaron y se lavaron con agua Milli-Q.

Ejemplo 6: Recubrimiento con metal de partículas de resorcinol formaldehído tratadas térmicamente y tratadas superficialmente con tetraetilenpentamina.

50 Las partículas del ejemplo 5 se dispersaron en 1200 ml de agua y se añadieron 600 mg de tetracloro paladiato. Las partículas se calentaron hasta 60 °C. Las partículas se lavaron con agua Milli-Q una vez y se dispersaron de nuevo en agua Milli-Q y se calentaron hasta 60 °C. Se añadieron 1500 mg de dimetilaminoborano. Las partículas se agitaron durante 20 minutos antes de lavar tres veces con agua Milli-Q.

55 Se añadieron 27,5 g de partículas (con catalizador añadido) a una mezcla de 1500 ml de agua Milli-Q, 45 g de polivinilpirrolidona, y 15 g de cloruro de níquel hexahidrato. Se añadieron 28,4 ml de una solución de amoníaco al 25 %. Con agitación rápida se añadieron 37 ml de una solución de 100 mg/ml de dimetilaminoborano.

60 Las partículas resultantes estaban recubiertas homogéneamente con una capa de níquel que mostraba una buena adhesión. El espesor del recubrimiento fue nominalmente de 1 micrómetro.

Las partículas producidas anteriormente se recubrieron con cobre mediante deposición en tambor usando un sistema comercial "Copper Glean" de Rohm & Haas, suministrado por Candor AB, Suecia. La deposición se efectuó con un total de 59,2 Amp.horas dando un espesor nominal de cobre de 17,1 micrómetros. El producto resultante mostraba una cubrimiento del 100 % con un espesor homogéneo de cobre y una buena adhesión entre el cobre y la capa de níquel subyacente.

Ejemplo 7

Partículas de resorcinol formaldehído, tratadas térmicamente y recubiertas superficialmente con plata no electrolítica.

Las esferas poliméricas monodispersas suministradas por Conpart AS (Oslo, Noruega) con un diámetro modal de 390 µm compuestas por resorcinol formaldehído se produjeron según el método descrito en los documentos WO 93/02112 y WO 00/61647.

Se calentaron 200 g de partículas poliméricas hasta 200 °C durante 2 horas al aire. Las partículas se enfriaron hasta temperatura ambiente.

Se dispersaron 100 g de partículas poliméricas térmicamente tratadas con un diámetro nominal de 390 micrómetros en una mezcla de 175 ml de agua Milli-Q, 125 ml de etilenglicol y 75 ml de tetraetilenpentamina. La mezcla se calentó hasta 103°C y se mantuvo a esa temperatura durante 24,5 horas. Las partículas se enfriaron y se lavaron con agua Milli-Q. Las partículas se secaron.

Se dispersaron 2,4 g de partículas en 240 ml de agua Milli-Q y se añadieron 120 mg de tetracloro paladiato. Las partículas se calentaron hasta 60 °C. Las partículas se agitaron durante 30 minutos. Las partículas se lavaron con agua Milli-Q una vez y se dispersaron de nuevo en 70 ml de agua Milli-Q y se calentaron hasta 60 °C. Se añadieron 300 mg de dimetilaminoborano. Las partículas se agitaron durante 30 minutos antes de lavar tres veces con agua Milli-Q. Las partículas se secaron a 60 °C durante 14 horas.

Se calentó hasta 60 °C una mezcla de 85 ml de agua Milli-Q que contenía 0,24 g de nitrato de plata y 5,8 ml de trietilentetramina. Se añadieron 2 g de partículas con el catalizador añadido y se agitó durante 1 hora. Se añadieron 0,5 g de ácido ascórbico. La suspensión de partículas se agitó durante 55 minutos. El producto se lavó 3 veces en agua Milli-Q y una vez en metanol. El producto se secó durante 10 horas a 60 °C.

El producto estaba 100 % recubierto con plata sin material aparente no adherido a la partícula.

Ejemplo 8

Partículas de resorcinol formaldehído tratadas térmicamente y recubiertas con plata no electrolítica.

Se dispersaron 5 g de partículas térmicamente tratadas del ejemplo 7 en 60 ml de agua Milli-Q y se añadieron 30 mg de tetracloro paladiato. Las partículas se calentaron hasta 60 °C. Las partículas se agitaron durante 25 minutos. Las partículas se lavaron con agua Milli-Q una vez y se dispersaron de nuevo en 50 ml de agua Milli-Q y se calentaron hasta 60 °C. Se añadieron 75 mg de dimetilaminoborano. Las partículas se agitaron durante 20 minutos antes de lavar tres veces con agua Milli-Q. Las partículas se secaron a 60 °C durante 6 horas.

Se calentó hasta 60 °C una mezcla de 30 ml de agua Milli-Q que contenía 0,1 g de nitrato de plata y 2,35 ml de trietilentetramina. Se añadió 1 g de partículas con el catalizador añadido y se agitó durante 1 hora. Se añadieron 0,2 g de ácido ascórbico. La suspensión de partículas se agitó durante 30 minutos. El producto se lavó 3 veces en agua Milli-Q y una vez en metanol. El producto se secó durante 5 horas a 80 °C.

El producto estaba recubierto con plata (un 70 % de cubrimiento estimado).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una partícula polimérica que comprende una partícula núcleo de un polímero de adición que ha tenido hinchada y polimerizada dentro de ella una mezcla de un alcohol aromático con un aldehído o una mezcla de una amina aromática o urea con un aldehído y que posteriormente se ha tratado térmicamente hasta una temperatura de al menos 150 °C, y que posteriormente se ha recubierto con al menos una capa que comprende un metal; o que posteriormente se ha tratado con una amina.
- 10 2. Una partícula polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, que se ha tratado térmicamente hasta una temperatura de al menos 150 °C, se ha tratado con una amina y posteriormente se ha recubierto con al menos una capa que comprende un metal.
3. Una partícula polimérica de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el aldehído es formaldehído.
- 15 4. Una partícula polimérica de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el alcohol aromático es resorcinol.
- 20 5. Una partícula polimérica de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que la partícula núcleo comprende estireno divinilbenceno.
6. Una partícula polimérica de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el metal es Cu, Sn o Ag.
- 25 7. Una partícula polimérica de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que la amina es una diamina o una poliamina.
8. Una partícula polimérica de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que la amina es etilendiamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina.
- 30 9. Un proceso para la preparación de una partícula polimérica que comprende tratar térmicamente una partícula núcleo de un polímero de adición que ha tenido hinchada y polimerizada dentro de ella una mezcla de un alcohol aromático y un aldehído o una mezcla de una amina aromática o urea y un aldehído a una temperatura superior a 150 °C; y recubrir posteriormente con al menos una capa de metal; o tratarla posteriormente con una amina.
- 35 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9 que comprende recubrir posteriormente con al menos una capa de metal.
- 40 11. Una matriz de mallas de bolas (BGA), un paquete de escala de chip (CSP), un adhesivo conductor y/o una parte de un circuito electrónico que comprende una partícula recubierta de las reivindicaciones 1 a 8 y/o partículas recubiertas obtenibles mediante el proceso de las reivindicaciones 9 a 10.
12. El uso de una partícula polimérica recubierta de las reivindicaciones 1 a 8 en una pieza electrónica.

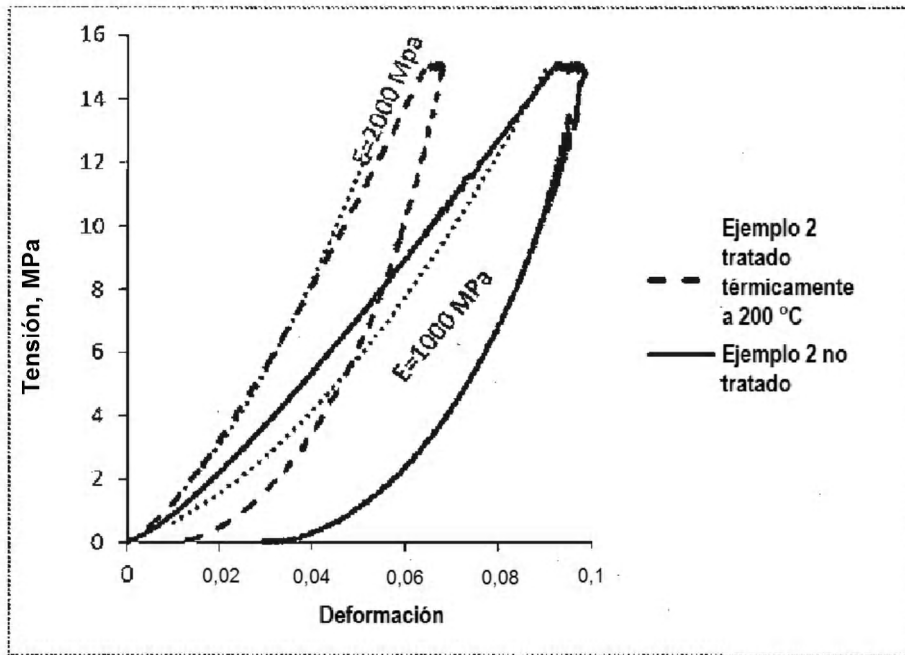


Fig. 1 Partículas producidas en el Ejemplo 2 ensayadas mecánicamente mediante compresión usando un dispositivo BOSE ElectroForce 3200 modificado con un punzón plano

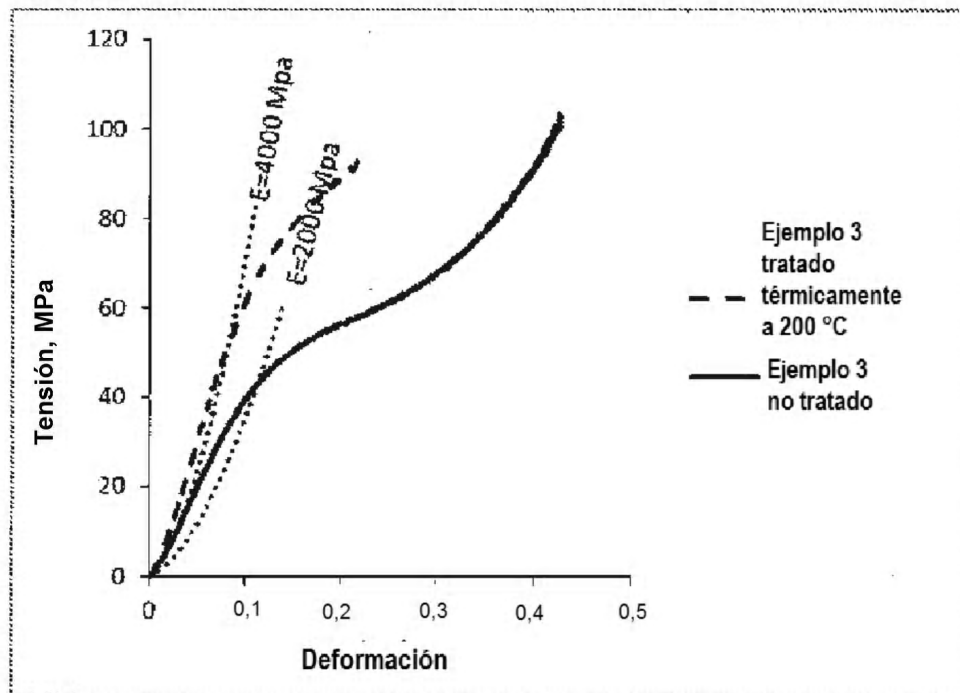


Fig. 2 Partículas producidas en el Ejemplo 3 ensayadas mecánicamente mediante compresión usando un dispositivo BOSE ElectroForce 3200 modificado con un punzón plano