

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 292**

51 Int. Cl.:

H01B 1/16	(2006.01)
C04B 41/88	(2006.01)
H05K 1/11	(2006.01)
H05K 3/00	(2006.01)
C04B 111/00	(2006.01)
C04B 41/00	(2006.01)
C04B 41/51	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.07.2013 PCT/EP2013/065815**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014 WO14019956**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2013 E 13744488 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2880662**

54 Título: **Procedimiento para la confección de agujeros de paso metalizados**

30 Prioridad:

30.07.2012 DE 102012213346

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

26.10.2017

73 Titular/es:

**CERAMTEC GMBH (100.0%)
CeramTec-Platz 1-9
73207 Plochingen, DE**

72 Inventor/es:

**THIMM, ALFRED y
HERRMANN, KLAUS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 639 292 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

Procedimiento para la confección de agujeros de paso metalizados

La invención se refiere a un procedimiento para la confección de agujeros de paso metalizados en placas de circuitos impresos y a placas de circuitos impresos confeccionadas de esta forma.

5 Frecuentemente, las placas de circuitos impresos cerámicos deben poder ser contactados eléctricamente desde las dos caras y posibilitar un contacto a través de la placa de circuito impreso. Esto se produce, por lo general, mediante los agujeros rellenos de material electroconductor previstos en la placa de circuito impreso. Tales contactos por agujero de paso metalizado o vías presentan, habitualmente, un diámetro de 100 a 300 μm .

10 Como material electroconductor son habituales hoy en día las pastas de plata u otros metales nobles comparativamente caros que están compuestos de uno o más polvos metálicos, eventualmente un porcentaje en peso de 1 - 10 %, por ejemplo PbO, B₂O₃, Bi₂O₃ o SiO₂ y un material orgánico de elevado punto de ebullición, incluyendo aglutinantes como la etilcelulosa o butiral de polivinilo, y disolventes como el terpineol o Texanol. Cuando el material de sustrato para las placas de circuito impreso se compone de AlN se pueden usar ZnO, SiO₂, CaO, TiO₂ y B₂O₃ como cristales de unión.

15 El documento US2004/070915 A1 da a conocer un procedimiento para la confección de agujeros de paso metalizados eléctricos en una placa de circuito impreso, incluyendo la mezcla de una pasta, introducción de la pasta en agujeros de una placa de circuito impreso y curado de la pasta bajo efectos de calor, incluyendo la pasta al menos un material electroconductor y aglutinantes, caracterizado porque los aglutinantes experimentan al curar un aumento de volumen, de manera que una contracción volumétrica del material electroconductor es compensada
20 mediante el curado bajo efectos de calor.

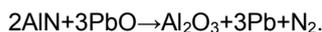
El documento US 4 020 206 A da a conocer pastas electroconductoras con una contracción menor que 2 a 4 %.

También se aplican, progresivamente, aleaciones de cobre como materiales electroconductores, usando para el relleno de vías frecuentemente pastas llenas de partículas de cobre con diámetros de más o menos 1 a 10 μm y un porcentaje de cristales de unión. A continuación, el material es cocido a temperaturas de 650 a 1200° C en una atmósfera de nitrógeno con una pequeña proporción de oxígeno (< 1 - 100 ppm). Con el uso de pastas de cobre
25 resulta el problema de que al secar se contraen, agrietan y/o se caen nuevamente de las vías - cuando solamente se componen de las sustancias habituales nombradas. Consecuentemente, durante la metalización o en el sector de entrada pueden producirse grandes espacios huecos y/o grietas. En el peor de los casos, las vías pueden sinterizar para formar una espiga y caer del agujero. En el caso en que se produzcan grietas o espacios huecos, los agujeros de paso metalizado presentan una resistencia eléctrica incrementada y tampoco estarán sellados herméticamente.
30

La hermeticidad respecto de la atmósfera circundante es particularmente importante cuando deban emplearse partes sensibles al oxígeno, por ejemplo circuitos (Si), LED u OLED. Hacia arriba, estos componentes están la mayoría de las veces protegidos mediante tapas, lentes o semejantes soldadas o pegadas. Tampoco desde abajo debe poder entrar aire o humedad, cosa que entre otras se consigue mediante ones selladas herméticamente de los agujeros de paso.
35

Al sinterizar se trata de contrarrestar la contracción del material electroconductor mediante la adición de cristales de unión. Sin embargo, pese a los cristales de unión contenidos en la pasta, los efectos negativos de la contracción frecuentemente no pueden ser evitados, al menos no lo suficiente.

40 Particularmente problemático es esta situación en cerámicas de AlN, ya que frente al calor son pocas las sustancias que dejan el AlN sin descomponer. El AlN es solamente metaestable y bajo ciertas circunstancias se descompone formando el compuesto de aluminio Al₂O₃ más pobre en energía. Algunos óxidos, por ejemplo el frecuentemente usado Bi₂O₃ o el antes habitual PbO atacan fuertemente el AlN, descomponiéndolo en óxido de aluminio, plomo o nitrógeno de acuerdo con la ecuación de reacción siguiente:



45 Otros óxidos tales como el ZnO descomponen el AlN sólo lentamente y, por consiguiente, son más apropiados para cerámica como aglutinantes de la metalización. Además, para que el compuesto no sea agriete debe observarse en el AlN un TCE (coeficiente de dilatación térmica) reducido.

Los agregados clásicos como el óxido de plomo o el óxido de bismuto deben, además, ser evitados por protección ambiental y reaccionan demasiado fuerte con el AlN. El nitrógeno producido del AlN debido a la reacción de descomposición, véase más arriba, hace que la metalización sea porosa y se hinche.
50

En consecuencia, el objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento mediante el cual se pueda fabricar contactos pasantes metalizados que se sean retenidos con seguridad en los agujeros de las placas de circuito impreso y presenten buenas características con referencia a la conducción de corriente. Para evitar reequipamientos, el procedimiento proporcionado debería parecerse lo más posible a procedimientos habituales.

Además, deberían proporcionarse materiales que permitan la confección de agujeros de paso metalizado de alta calidad con bajo coste.

El objetivo se consigue mediante un procedimiento según la reivindicación 1 y una metalización según la reivindicación 12. Las reivindicaciones secundarias definen formas de realización preferentes de la invención.

- 5 De acuerdo con ello, un procedimiento para la confección de agujeros de paso eléctrico metalizados que impida la contracción de las pastas durante el secado o, en lo esencial, la reducen fuertemente incluyen los pasos siguientes: mezclado de una pasta, inserción de la pasta en agujeros de una placa de circuito impreso y fraguado de la pasta bajo efectos de calor. De tal manera, la pasta incluye al menos un material electroconductor y aglutinantes, experimentando los aglutinantes un aumento de volumen al curar, de manera que la contracción volumétrica del material electroconductor sea compensado mediante el curado bajo efectos de calor.

10 La invención es básicamente apropiada para placas de circuito impreso de cualquier material, particularmente preferentes son, sin embargo, placas de circuito impreso de cerámica, en particular una cerámica sobre la base de AlN o Al₂O₃.

- 15 Como material electroconductor se pueden usar, preferentemente, partículas de cobre, en particular con una granulometría mediana d₅₀ entre 1 y 10 µm. Sin embargo, también pueden tener aplicación las sustancias conductoras, en particular metales o aleaciones metálicas habituales para estos propósitos.

- 20 Los aglutinantes según la invención pueden ser, por ejemplo, sustancias formadoras de nitruros que se agregan a la pasta. Durante el secado bajo una atmósfera de nitrógeno, dichas sustancias o aglutinantes se nitrifican y experimentan un aumento de volumen debido a la nitración. Este aumento de volumen nuevamente compensa ampliamente las reducciones de volumen del material conductor, por ejemplo mediante la sinterización.

Tales sustancias formadoras de nitruros pueden ser, en particular, aluminio, titanio, zirconio y/o mezclas de dichas sustancias. Preferentemente, dichos materiales se agregan en cantidades de 1 a 10 % en peso, preferentemente 2 a 5 % en peso de la mezcla para la producción de las pastas.

- 25 Otras sustancias que en el curado o modificación bajo efectos de calor experimentan un aumento del volumen pueden ser metaloides hinchantes, en particular arcillas. Según una forma preferente de realización de la invención, los metaloides hinchantes pueden ser entre 1 y 10 % en peso, preferentemente entre 2 y 5 % en peso de la mezcla para la producción de las pastas.

- 30 Las arcillas hinchantes incluyen, por ejemplo, bentonita o montmorilonita que, además de ello, presentan ventajosamente una alta afinidad con cerámicas de AlN o Al₂O₃. Una afinidad de los aglutinantes en general respecto de la cerámica usada es, en general, deseable para asegurar una retención segura de la metalización o bien del material electroconductor en los agujeros de la placa de circuito impreso. Respecto de la invención, la afinidad se entiende como sigue: la capacidad del material electroconductor para formar con el material de la cerámica una unión resistente que no se deshace inmediatamente incluso con una carga mecánica. Bajo el concepto "combinación" no solamente se entiende una combinación química sino, en general, también la unión duradera de sustancias.

Cada una de las sustancias o aglutinantes nombrados puede, por sí solo o en combinación con otros, compensar la contracción volumétrica del material electroconductor.

Los metales nombrados que se agregan como aglutinantes, muestran en la formación de nitruros lo mismo que en la arcilla un aumento de volumen que compensa la contracción del material electroconductor, en particular del cobre.

- 40 Según un perfeccionamiento de la invención, la unión entre la metalización y el sustrato de la placa de circuito impreso puede ser mejorada mediante óxidos que reaccionan sólo lentamente con el material de sustrato. Cuando el material de sustrato se compone por ejemplo de AlN, se pueden usar óxidos ZnO, SiO₂, CaO, TiO₂ y B₂O₃ que sólo reaccionan lentamente con el material de sustrato. Además de ello, como sustancia adherente también se puede usar el CuCl que bajo efectos de calor forma cobre elemental.

- 45 Además de ello se pueden agregar, adicionalmente, cristales de unión. En un sustrato cerámico de Al₂O₃ se usan, preferentemente, cristales de unión con contenido de Bi₂O₃. Dichos cristales presentan un coeficiente de dilatación térmica (TCE) que al curar la pasta previene grietas debidas a tensiones. En su lugar o adicionalmente también se pueden agregar cristales de unión con contenido de ZnO.

- 50 En el caso de cerámicas de AlN como sustrato de placas de circuito impreso se adicionan, preferentemente, cristales de unión con contenido de ZnO. Contrariamente, los cristales de unión conteniendo Bi₂O₃, tales como se prefieren en sustratos cerámicos conteniendo Al₂O₃, no son apropiados particularmente para cerámicas de AlN, ya que dichos cristales se unen mal con el AlN y su esfuerzo de tracción puede producir grietas en las cerámicas de AlN.

Una formulación general para una metalización puede ser la siguiente:

	aceite, tixotrópico	5 - 20 % en peso, preferentemente 8 – 12 % en peso,
	aceite, medio serigráfico	5 - 20 % en peso, preferentemente 8 – 12 % en peso,
	materia electroconductor	10 – 89 % en peso, preferentemente 50 – 80 % en peso,
	Aglutinantes, total	2 - 25 % en peso, preferentemente 4 – 15 % en peso, de ello
5	sustancias formadoras de nitruros,	1 – 10 % en peso, preferentemente 2 – 5 % en peso, en cada caso
	metaloides hinchantes,	1 – 10 % en peso, preferentemente 2 – 5 % en peso, en cada caso,
	sustancias adherentes,	0,1 – 5 % en peso, en cada caso.

A continuación, la invención se explica en detalle mediante ejemplos. Los ejemplos sirven, meramente, para la explicación del invento y de ninguna manera deben interpretarse como restrictivas de la invención.

10 Una pasta para la metalización de agujeros de paso en un sustrato cerámico de AlN o de Al₂O₃ se elabora según la receta siguiente:

	ACEITE TIXOTRÓPICO	10 % en peso,
	aceite serigráfico	10 % en peso,
	polvo de cobre, d50 = 10 µm	1 – 90, preferentemente 50 % en peso,
15	polvo de cobre, d50 = 1 µm	0 – 50, preferentemente 12 % en peso,
	polvo de aluminio, d50 = 8 µm	0,1 – 10%, preferentemente 5 % en peso,
	bentonita, d50 = 12 µm	0,0 – 10%, preferentemente 5 % en peso,
	Óxido de zinc, d50 = 5 µm	0,1 – 5 %, preferentemente 2 % en peso,
	harina de cuarzo, d50 = 6 µm	0,1 – 5 %, preferentemente 1,5 % en peso,
20	óxido de boro, d50 = 10 µm	0,1 – 5%, preferentemente 1,5 % en peso,
	cloruro cuproso, d50 = 5 µm	0,1 – 5 %, preferentemente 3 % en peso.

Los componentes sólidos y ya pesados de la pasta se mezclan en una cuba mediante una espátula. A continuación se agregan los aceites ya pesados. Como aceite tixotrópico puede escogerse, preferentemente, HERAEUS 212/thix que es fluidificado mediante aceite HERAEUS 213. Las sustancias se mezclan someramente con la espátula y, a continuación, son pasados lentamente dos veces (más o menos 1 – 2 kg/min) a través de un laminador de tres cilindros (por ejemplo EXAKT o semejante).

Se usa un sustrato cerámico de AlN con un grosor de 0,5 mm; las vías a rellenar presentan un diámetro de 0,15 mm. La pasta se incorpora en un tamiz con aberturas directamente sobre las vías, es decir sobre los agujeros a rellenar en el sustrato cerámico sinterizado. Una raqueta de material sintético hace penetrar la pasta en las vías. Las vías pueden haber sido estampadas de capa verde o cocidas con láser. Los sustratos de cerámica vítrea de baja sinterización (más o menos 900 – 930° C) también pueden ser rellenados en estado todavía vítreo y ser vueltos cerámica con la pasta penetrada. La granulometría de los componentes de la pasta no deberían, preferentemente, superar 20 µm ya que, caso contrario, se obstruirían las telas serigráficas habituales y podrían presentar un reactividad insuficiente. Esto puede conducir a la formación de espacios huecos o a pocos reactivos en la proximidad.

Para introducir la pasta en los agujeros del sustrato cerámico se prefieren los procesos serigráficos, ya que la impresión de las placas de circuitos impresos se produce, frecuentemente, mediante el proceso serigráfico y, por consiguiente, este tipo de aplicación es posible de realizar económicamente en términos de proceso y de manera sencilla. Sin embargo, básicamente también son posibles todos los demás procedimientos mediante los cuales pueden ser rellenados los agujeros de la placa de circuito impreso.

El secado se produce a temperaturas entre 800 y 1000° C, preferentemente a 900° C bajo atmósfera de nitrógeno con una reducida presión parcial de oxígeno y fue realizado en el presente ejemplo a 900° C durante 10 min a temperatura máxima; en el ejemplo mencionado anteriormente, la presión parcial de oxígeno fue de 10 ppm.

45 El resultado demuestra que las vías o los agujeros de paso están bien rellenos, ligeramente porosos, y que el cobre está adherido a la cerámica de AlN. La metalización obstruye, sellado herméticamente, un agujero en la placa de circuito impreso. La prueba de derrames de comprobación integral mediante helio según DIN EN 1779:1999 da como resultado 10⁻⁸ mbar/l*seg.

En comparación con ello se introdujo en las vías y se coció una pasta sin agregados, sólo con cobre, o sea sin aluminio y bentonita.

5 La metalización mostró grandes espacios huecos y en algunos lugares no se adhería a la pared. La resistencia eléctrica es, condicionada a la formación de grietas, un 30 % mayor que en el ejemplo de más arriba y las vías no están selladas herméticamente (prueba de derrame con helio $>10^{-6}$ mbar/l*seg).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la confección de agujeros de paso metalizado eléctricos en una placa de circuito impreso, incluyendo la mezcla de una pasta, introducción de la pasta en agujeros de una placa de circuito impreso y curado de la pasta bajo efectos de calor, incluyendo la pasta al menos un material electroconductor y aglutinantes, caracterizado porque los aglutinantes experimentan al curar un aumento de volumen, de manera que una contracción volumétrica del material electroconductor es compensada mediante el curado bajo efectos de calor, y porque como aglutinantes se usan materiales que son nitrurables y durante la nitruración experimentan un aumento de volumen y/o porque los aglutinantes incluyen arcillas que se hinchan bajo efectos de calor y experimentan así un aumento de volumen al curar.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como placa de circuito impreso se usa una placa de circuito impreso de cerámica, en particular de una cerámica sobre la base de AlN o Al₂O₃.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los aglutinantes importan 2 a 25 % en peso, preferentemente 4 a 15 % en peso, de la masa total de la pasta.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los aglutinantes incluyen aluminio y/o titanio y/o circonio.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las arcillas son escogidas de manera que presentan una afinidad con la cerámica de la placa de circuito impreso.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las arcillas incluyen bentonita y/o montmorilonita.
- 20 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se agregan adicionalmente sustancias adherentes que mejoran la afinidad de la pasta o de la metalización respecto del sustrato de la placa de circuito impreso.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque como sustancia adherente se aplican óxidos que reaccionan lentamente con el material de sustrato, en particular ZnO, SiO₂, CaO, TiO₂ y B₂O₃.
- 25 9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque como sustancia adherente se agrega CuCl que bajo efectos de calor produce cobre elemental.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la pasta es introducida mediante un procedimiento serigráfico.
- 30 11. Placa de circuito impreso con agujeros de paso metalizados, confeccionada según uno de los procedimientos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, incluyendo al menos un material electroconductor y aglutinantes, caracterizada porque la metalización obtura mediante sellado hermético un agujero en una placa de circuito impreso.
12. Placa de circuito impreso según la reivindicación 11, caracterizada porque para los agujeros de paso metalizados, la prueba de derrames de comprobación integral mediante helio según DIN EN 1779:1999 da como resultado 10⁻⁷ mbar/l*seg.

35