

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 783 985**

51 Int. Cl.:

C03C 8/02	(2006.01)	C03C 8/18	(2006.01)
C03C 8/04	(2006.01)	C03C 8/22	(2006.01)
H01B 1/22	(2006.01)		
H05K 1/09	(2006.01)		
C04B 41/88	(2006.01)		
C04B 41/00	(2006.01)		
C04B 41/51	(2006.01)		
C04B 111/00	(2006.01)		
C03C 3/064	(2006.01)		
C03C 3/066	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2005 PCT/US2005/012743**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2006 WO06001882**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2005 E 05735324 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 1784367**

54 Título: **Pastas de película gruesa conductora libres de plomo y cadmio**

30 Prioridad:

09.06.2004 US 864304

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

21.09.2020

73 Titular/es:

**FERRO CORPORATION (100.0%)
6060 Parkland Boulevard, Suite 250
Mayfield Heights, OH 44124, US**

72 Inventor/es:

**SRIDHARAN, SRINIVASAN y
BROWN, ORVILLE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 783 985 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

Pastas de película gruesa conductora libres de plomo y cadmio

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a pastas de película gruesa conductoras libres de plomo y cadmio para uso en la producción de circuitos y dispositivos electrónicos.

10 Antecedentes

El circuito de película gruesa es una forma conocida de circuito microelectrónico integrado monolítico. Los circuitos de este tipo son particularmente útiles cuando se requiere una gran cantidad de componentes pasivos, o cuando se requiere una disipación de potencia moderadamente alta. Los circuitos de película gruesa son menos costosos de producir y pueden producir un intervalo más amplio de valores de resistencia que los circuitos de película delgada.

15 La fabricación de circuitos de película gruesa es un refinamiento de la técnica bien conocida de la serigrafía. Los circuitos de película gruesa consisten en patrones de conductores, resistencias y otros componentes de circuitos pasivos impresos en un sustrato particular. En los procesos más conocidos, se aplica una variedad de pastas sobre un sustrato o capas de circuitos sucesivos mediante una pantalla o un molde de un patrón impreso específico. Las capas sucesivas se secan después de la impresión y se tratan térmicamente en un horno de cinta para sinterizar el material.

20 En un circuito típico de película gruesa, el sustrato a menudo es un material cerámico, como alúmina. Sin embargo, para aplicaciones exigentes como electrónica automotriz donde se requiere protección contra roturas debido a vibraciones, se utilizan sustratos metálicos recubiertos de vidrio, como sustratos de acero inoxidable. En estas aplicaciones hay mucho margen de mejora. Las pastas de película gruesa son típicamente composiciones de partículas de vidrio, partículas de metal y/u óxido metálico, junto con disolventes orgánicos, resinas y agentes de control de viscosidad conocidos como tixótopos. Las composiciones de estas pastas de película gruesa dependen del tipo de componente eléctrico pasivo que se imprima.

25 Una variedad de composiciones de película gruesa que contienen metal (es decir, pastas, tintas, cintas, etc.) útiles en la formación de resistencias, dieléctricos y conductores que se emplean en componentes microelectrónicos híbridos se han desarrollado en el campo de la microelectrónica híbrida. Generalmente, tales composiciones, y particularmente composiciones de pasta o tinta, incluyen un conductor (por ejemplo, plata, paladio, cobre, aluminio, oro, platino y similares, así como aleaciones de cada uno de estos metales diferentes), componentes resistivos o dieléctricos, un aglutinante o un material fundente inorgánico, (por ejemplo, un vidrio u óxidos inorgánicos), y un portador o vehículo que comprende generalmente un disolvente con una resina y un tixótopo y/o un agente humectante.

30 Las composiciones de pasta o tinta descritas anteriormente se aplican en la configuración o patrón deseado sobre un sustrato adecuado para formar el circuito deseado para uso como un componente microelectrónico híbrido. Se han desarrollado varios materiales de sustrato para uso en estas aplicaciones. Por ejemplo, tales materiales de sustrato tradicionales pueden incluir alúmina (Al_2O_3), metal recubierto de vidrio, titanato de bario ($BaTiO_3$), berilia (BeO), nitruro de aluminio (AlN), y carburo de silicio (SiC).

35 La técnica anterior buscaba lograr propiedades deseables de película gruesa de varias maneras. La introducción de cadmio y plomo en las composiciones de vidrio de la técnica anterior proporcionó características importantes como un coeficiente de expansión lineal moderado, resistencia mejorada a la lixiviación por soldadura, y buena durabilidad química en comparación con vidrios que contienen altas concentraciones de óxidos alcalinos, y la capacidad de tratar térmicamente composiciones de pasta de película gruesa a temperaturas bastante bajas. Los materiales fundentes inorgánicos, especialmente las composiciones de vidrio en las pastas de película gruesa, imparten muchas características como adhesión a sustratos, resistencia a la lixiviación por soldadura para las composiciones de película gruesa. Se ilustra una composición vítrea que comprende PbO , por ejemplo, en la patente de Hormadaly, U.S. 5.114.885. Se sabe que el uso de PbO como ingrediente en un componente vítreo de una película conductora tiende a disminuir la temperatura de tratamiento térmico de estas composiciones de película gruesa y produce un recubrimiento que tiene un acabado superficial superior. Por esta y otras razones, PbO y CdO fueron componentes significativos en muchas composiciones de vidrio de película gruesa de la técnica anterior. Sin embargo, en vista de las preocupaciones ambientales, el uso de PbO y de CdO , en películas gruesas o composiciones de esmalte de vidrio ahora se evita en gran medida siempre que sea posible. Por lo tanto, en la industria electrónica existe una necesidad de composiciones de película gruesa, que proporcionen propiedades deseables utilizando vidrios libres de plomo y cadmio en pastas de película gruesa.

40 WO 99/32282 desvela esmaltes de porcelana para aplicaciones electrónicas que tienen una composición antes del tratamiento térmico que comprende una composición vítrea hecha mezclando dos fritas de vidrio.

45 JP 06 349314 también describe pasta conductora que contiene dos fritas de vidrio.

Sumario de la invención

5 En general, la presente invención proporciona una pasta de película gruesa conductora libre de plomo y cadmio que tiene un componente metálico y un componente vítreo. El componente metálico comprende cobre. El componente vítreo comprende un primer vidrio y un segundo vidrio y una tercera composición vítrea, en donde la tercera composición vítrea comprende de 5 a 80 % en moles de Bi_2O_3

10 La primera composición vítrea comprende de 25 a 67 % en moles de BaO , de 33 a 70 % en moles de $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$, de 0,1 a 20 % en moles de TiO_2 . La segunda composición vítrea comprende de 27 a 65 % en moles de ZnO , y de 33 a 70 % en moles de $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$. El primer y segundo vidrios pueden estar presentes en el componente vítreo en una relación en peso de 1:40 a 20:1. Cuando se encuentra en un estado verde, sin tratamiento térmico, la composición de pasta de la invención tiene una viscosidad de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 kilocentipoises (kcps) a 10 rpm cuando se mide a 25 °C usando un viscosímetro Brookfield HBT tipo SC4 14/5R y un conjunto de husillo 14.

15 Las pastas de película gruesa libres de plomo y cadmio de la presente invención poseen propiedades deseables, incluyendo reología adecuada, buena vida útil, coeficiente de expansión lineal moderado, buena adherencia a los sustratos, buena resistencia química y durabilidad mecánica, excelente resistencia a la lixiviación por soldadura, excelente humectación de soldadura y baja resistividad, todo ello con una pasta libre de plomo y cadmio que se puede tratar térmicamente a temperaturas relativamente bajas con una amplia ventana de procesamiento.

20 Las características anteriores y otras de la invención se describen más por completo en lo sucesivo en el presente documento y se señalan en particular en las reivindicaciones, exponiendo la siguiente descripción con detalle determinadas realizaciones ilustrativas de la invención, siendo estas indicativas, sin embargo, de algunas de las diversas formas en que pueden emplearse los principios de la presente invención.

25 Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una pasta de película gruesa conductora libre de plomo y cadmio, que contiene cobre, para uso en la producción de componentes microelectrónicos híbridos. Esta pasta de película gruesa incluye un componente vítreo que fluye a temperaturas de tratamiento térmico relativamente bajas.

30 La industria automotriz requiere sistemas electrónicos de película gruesa con pistas más gruesas y anchas para aumentar las características de manipulación de baja potencia con baja caída de voltaje en las pistas para minimizar la disipación de potencia no deseada. Dichos sistemas de película gruesa se fabrican sobre sustratos metálicos rígidos recubiertos de vidrio, como acero inoxidable, para protección contra rotura por vibración, así como sobre sustratos de alúmina para aplicaciones de radiofrecuencia (RF) de baja pérdida en el intervalo de 1-3 GHz.

35 Para minimizar la interacción con resistencias pretratadas térmicamente a 900 °C o más, minimizando así los cambios en el coeficiente térmico de resistencia (TCR) y resistividad, es preferente tratar térmicamente estos nuevos conductores a una temperatura más baja, por ejemplo aproximadamente 750 °C, aproximadamente 700 °C, o lo más preferentemente aproximadamente 650 °C. Otras aplicaciones requerirán tratamiento térmico a aproximadamente 800 °C o aproximadamente 850 °C. Por tanto, las películas gruesas de la invención con una amplia ventana de procesamiento (650-850 °C) tienen una ventaja sobre la técnica anterior. Las películas gruesas de la invención poseen características deseables adicionales como buena soldabilidad (es decir, excelente humectación de la soldadura), buena capacidad de unión del alambre, baja resistividad y proporcionan una excelente adhesión a una variedad de sustratos, incluyendo alúmina al 96 % y sustratos de acero inoxidable recubiertos de vidrio, así como baja resistividad y una microestructura después del tratamiento térmico que es densa y sustancialmente libre de poros.

40 El cobre es un material conductor ideal para películas gruesas y aplicaciones electrónicas de potencia porque tiene una alta conductividad eléctrica, alta conductividad térmica, resiste la lixiviación por soldadura, y resiste la migración eléctrica mucho mejor que otros conductores como plata, y se puede manipular a una alta densidad de corriente. Los sistemas de película gruesa de cobre de baja temperatura de la técnica anterior exhiben una adhesión mínima a sustratos comunes, soldabilidad deficiente y, a menudo, contienen metales indeseables, como plomo o cadmio.

45 Como se ha mencionado, las composiciones de pasta de la invención son conductoras. Aunque la línea entre conductores y resistencias a menudo no está clara, las composiciones de pasta de la presente invención tienen una resistividad máxima de aproximadamente 20 miliOhms por cuadrado (mOhm/cuadrado).

50 La presente invención también proporciona un dispositivo electrónico que tiene una composición vítrea libre de plomo y cadmio aplicada al mismo y tratada térmicamente para formar un circuito eléctrico. Los dispositivos electrónicos sobre los que se puede aplicar y tratar térmicamente la composición vítrea libre de plomo y cadmio incluyen película gruesa y/o dispositivos híbridos de película gruesa como, por ejemplo, resistencias de sobretensión (resistencias de película gruesa impresas en sustratos de alúmina que se utilizan para proteger las líneas telefónicas de rayos u otras condiciones de sobretensión eléctrica), alta corriente, electrónica automotriz de alta potencia (por ejemplo, sensores de despliegue de airbag, sensores de peso, sistemas de frenos antibloqueo y una variedad de otros sensores automotrices), descongeladores y circuitos de película gruesa en parabrisas de automóviles y celdas solares en

paneles solares, como alambres conductores de dichos dispositivos. A lo largo de la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, la expresión "dispositivo electrónico" se refiere a cualquier dispositivo electrónico que incluye una película gruesa y/o un circuito híbrido de película gruesa que sobreviviría al menos a las temperaturas de tratamiento térmico descritas en este documento y se beneficiaría de la protección proporcionada por la composición de pasta de película gruesa libre de plomo y cadmio.

En general, la presente invención proporciona una pasta de película gruesa libre de plomo y cadmio que tiene un componente metálico y un componente vítreo. El componente metálico comprende cobre. El componente vítreo comprende un primer vidrio y un segundo vidrio, y está libre de plomo, cadmio y compuestos de plomo y cadmio.

La pasta libre de plomo y cadmio de la presente invención se aplica generalmente a una superficie de un dispositivo electrónico sobre el que se ha formado uno o más circuitos u otros componentes electrónicos (por ejemplo, condensadores y resistencias). La pasta de película gruesa preferentemente se seca y se trata térmicamente, como se describe más detalladamente a continuación, para formar un circuito eléctrico libre de plomo y cadmio. Como se usa a lo largo de la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, la expresión "libre de plomo y cadmio" significa que no se ha añadido intencionadamente plomo, ni PbO, cadmio, o CdO, a la composición, y que la composición comprende menos de aproximadamente el 0,1 % en peso de Pb o Cd después del tratamiento térmico.

En particular, la pasta inventiva puede aplicarse a un sustrato por medio de serigrafía. La pasta puede contener un adyuvante o vehículo orgánico, proporcionando viscosidad adecuada para pasar a través del tamiz. La pasta también puede contener un material tixotrópico para establecerse rápidamente después de ser tamizado para dar una buena resolución. Aunque las propiedades reológicas son de importancia primordial, el vehículo se formula también preferentemente para proporcionar humectabilidad apropiada de los sólidos y el sustrato, buena velocidad de secado, resistencia de la película seca suficiente para soportar una manipulación brusca y buenas propiedades de tratamiento térmico. La apariencia satisfactoria de la composición tratada térmicamente también es importante.

En vista de todos los criterios anteriores, en el vehículo se puede usar una amplia variedad de líquidos inertes. El vehículo para la mayoría de las composiciones conductoras es típicamente una solución de una resina disuelta en un disolvente y, frecuentemente, una solución disolvente que contiene resina y un agente tixotrópico. El disolvente generalmente hierve dentro del intervalo de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 350 °C. La resina más utilizada para esta finalidad es etilcelulosa. Sin embargo, también se pueden usar resinas como etil hidroxietil celulosa, colofonia de madera, mezclas de celulosa de etilo y resinas fenólicas, polimetacrilatos de alcoholes inferiores y monobutil éter de monoacetato de etilenglicol. Los disolventes más utilizados para aplicaciones de película gruesa son terpenos como alfa o el beta-terpineol o sus mezclas con otros disolventes como queroseno, ftalato de dibutilo, butil carbitol, acetato de butil carbitol, hexilenglicol, texanol y alcoholes y ésteres alcohólicos de alto punto de ebullición. Varias combinaciones de estos y otros disolventes formulados para obtener los requisitos de viscosidad y volatilidad deseados para cada aplicación.

Entre los agentes tixotrópicos de uso común se encuentran los tixotropos de base orgánica como, por ejemplo, aceite de ricino hidrogenado y sus derivados. Por supuesto, no siempre es necesario incorporar un agente tixotrópico porque las propiedades del disolvente/resina junto con el adelgazamiento puro inherente a cualquier suspensión pueden ser adecuadas por sí solas. Además, se puede emplear un agente humectante como ésteres de ácidos grasos, p. ej., dioleato de N-sebo-1,3-diaminopropano, N-diacetato de trimetilenodiamina de sebo, N-trimetilenodiamina de coco, beta diaminas, N-oleilo trimetilenodiamina, trimetilenodiamina de N-sebo y/o dioleato de trimetilenodiamina de N-sebo.

La relación de vehículo a sólidos en las composiciones conductoras de la invención puede variar considerablemente y depende de la manera en que se aplicarán las composiciones conductoras y del tipo de vehículo utilizado. Normalmente para lograr una buena cobertura, la composición conductora puede contener en peso 60-90 % de sólidos y 40-10 % de un vehículo líquido. Dichas composiciones conductoras son generalmente de consistencia semifluida y se denominan comúnmente "pastas".

Para los fines de la presente invención, la pasta de cobre contiene preferentemente de aproximadamente 70 % a aproximadamente 90 % en peso de sólidos y de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 % en peso del vehículo líquido. Además, los intervalos precedentes de componentes en la parte de sólidos para la composición de pasta según la presente invención son los siguientes: a) un componente metálico que comprende cobre o una aleación de cobre, de aproximadamente 65 a aproximadamente 99 por ciento, preferentemente de aproximadamente 80 a aproximadamente 98 en peso de los sólidos; b) un componente vítreo de aproximadamente 1 a aproximadamente 35 por ciento, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 por ciento en peso de los sólidos. Con respecto al vehículo, se encuentra que la composición preferente según la presente invención es la siguiente: 1) al menos aproximadamente 90 por ciento en peso de disolvente orgánico; 2) hasta aproximadamente 15 por ciento en peso de resina; 3) hasta aproximadamente 4 por ciento en peso de agente tixotrópico; y 4) hasta aproximadamente 2 por ciento en peso de agente humectante. Los vehículos ejemplares son 2752 y 308-5V, ambos disponibles en Ferro Corporation, que consisten en etilcelulosa y elvacita disueltos en terpineol. El cobre metálico se proporciona ventajosamente en forma de polvos y/o escamas. Los polvos de cobre adecuados para usar en la presente invención incluyen productos de cobre comercializados con el nombre Cu-015, Cu-030, Cu-10K, todos disponibles en Ferro Corporation, Cleveland, Ohio.

El componente vítreo comprende uno o más vidrios, normalmente se proporciona inicialmente en forma de uno o más polvos de vidrio. En una realización, la invención proporciona una pasta conductora de película gruesa, incluyendo dicha pasta un componente vítreo libre de Pb y Cd, comprendiendo dicho componente vítreo: una primera composición vítrea, que comprende en % en moles: de 25 a 67 % de BaO, de 33 a 70 % de SiO₂ + B₂O₃, de 0,1 a 20 % de TiO₂, y una segunda composición vítrea, que comprende en % en moles: de 27 a 65 % de ZnO, de 33 a 70 % de SiO₂ + B₂O₃, en donde el primer y segundo vidrios están presentes en una relación en peso de 1:40 a 20:1; y una tercera composición vítrea, en donde la tercera composición vítrea comprende de 5 a 80 % en moles de Bi₂O₃. El primer vidrio puede comprender además SrO, en donde el total de BaO + SrO presente en la primera composición vítrea es de 10 a 70 % en moles. La primera composición vítrea puede comprender además CaO, en donde el total de BaO + CaO presente en el primer vidrio es de 10 a 70 % en moles

En una variación de esta realización, la segunda composición vítrea comprende además de 0,1 a 10 % en moles de TiO₂+ ZrO₂. En esta realización, la segunda composición vítrea comprende además de 0,1 a 15 % en moles de Li₂O + Na₂O + K₂O. El segundo vidrio puede comprender además de 0,1 a 10 % en moles de Al₂O₃. El segundo vidrio también puede comprender de 0,1 a 20 % en moles de Nb₂O₅.

Además, el segundo vidrio puede comprender además CuO, en donde el total de ZnO + CuO en el segundo vidrio es de 0,1 a 65 % en moles.

El tercer vidrio puede comprender opcionalmente de aproximadamente 10 a aproximadamente 65 % en moles de Bi₂O₃ o más preferentemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 50 % en moles de Bi₂O₃. El tercer componente vítreo puede comprender además de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25 % en moles de CuO, y además puede comprender de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 % en moles de NiO.

En otra realización más, la invención proporciona una pasta de película gruesa, incluyendo dicha pasta un componente vítreo libre de Pb y Cd, comprendiendo dicho componente vítreo un primer vidrio que comprende 35 a 65 % en moles de BaO, de 35 a 66 % en moles de SiO₂+ B₂O₃, y de 0,1 a 10 % en moles de TiO₂, y un segundo vidrio que comprende de 30 a 60 % en moles de ZnO, de 40 a 60 % en moles de SiO₂ + B₂O₃, y de 0,1 a 10 % en moles de ZrO₂ en donde el primer y segundo vidrios están presentes en la proporción de 1:40 a 20:1; y que comprende además una tercera composición vítrea en donde el tercer vidrio comprende de 15 a 65 % en moles de Bi₂O₃. El primer vidrio puede comprender además SrO, en donde el total de BaO + SrO es de aproximadamente 25 a aproximadamente 75 % en moles. El primer vidrio puede comprender además de aproximadamente 15 a aproximadamente 30 % en moles de ZnO.

En otra realización, el tercer vidrio comprende de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 % en moles de Bi₂O₃. El componente vítreo comprende de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 80 % en peso del primer vidrio y de aproximadamente 2 a aproximadamente 97,5 % en peso del segundo vidrio. Cuando el tercer vidrio está presente, el componente vítreo comprende de aproximadamente 2 a aproximadamente 80 % en peso de la tercera composición vítrea.

La pasta según la presente invención puede prepararse convenientemente en un molino de tres rodillos. La cantidad y el tipo de vehículo utilizado se determinan principalmente por la viscosidad de formulación final deseada, finura de molido de la pasta y grosor de impresión húmeda. En la preparación de composiciones según la presente invención, Los sólidos inorgánicos en partículas se mezclan con el vehículo y se dispersan con un equipo adecuado, como un molino de tres rodillos, para formar una suspensión, dando como resultado una composición para la cual la viscosidad estará en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 kcps, preferentemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 400 kcps, a una velocidad de cizallamiento de 9,6 s⁻¹ según lo determinado en un viscosímetro Brookfield HBT, husillo 14, medido a 25 °C.

Los sustratos de circuito según la presente invención se producen preferentemente aplicando una pasta conductora de la presente invención a un sustrato, generalmente mediante el proceso de serigrafía, hasta un grosor húmedo deseado, p. ej., de aproximadamente 60 a aproximadamente 80 micrómetros. Se pueden emplear técnicas automáticas de serigrafía utilizando un tamiz de malla 200-325. El patrón impreso se seca luego a menos de 200 °C, p. ej., preferentemente a aproximadamente 120 °C durante aproximadamente 5-15 minutos antes de tratamiento térmico. El vidrio se funde y el metal se sinteriza en un horno de cinta transportadora en atmósfera controlada, no oxidante. El tratamiento térmico generalmente se realiza según un perfil de temperatura que permitirá el agotamiento de la materia orgánica de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 550 °C, un periodo de temperatura máxima de aproximadamente 650 °C a aproximadamente 850 °C, que dura aproximadamente 5-15 minutos, seguido de un ciclo de enfriamiento controlado para evitar sobre-sinterización, reacciones químicas no deseadas a temperaturas intermedias o fractura de sustrato, que pueden producirse cuando el sustrato se enfría demasiado rápido. Una atmósfera no oxidante como nitrógeno, argón o sus mezclas se usan para prevenir la oxidación del metal, especialmente cobre, que tiende a oxidarse en el aire incluso a temperatura ambiente. Para los fines de la presente invención, se prefiere una atmósfera de nitrógeno. El procedimiento de tratamiento térmico general se extenderá preferentemente durante un periodo de aproximadamente 30 minutos, con unos 8 a 12 minutos para alcanzar la temperatura de tratamiento térmico, aproximadamente 5 a 10 minutos a la temperatura de tratamiento térmico, y

aproximadamente 8 a 12 minutos en enfriamiento. En algunos casos, se pueden usar tiempos de ciclo totales de hasta 75 minutos, con unos 20 a 25 minutos para alcanzar la temperatura de tratamiento térmico, aproximadamente 10 minutos a la temperatura de tratamiento térmico, y aproximadamente 30 a 40 minutos en enfriamiento.

5 Un ciclo de tratamiento térmico ejemplar es, suponiendo una temperatura ambiente de 20 °C, aumentar a 22,5 °C/min durante 28 minutos a una temperatura máxima de 650 °C, mantener a 650 °C durante 12 minutos y enfriar a 15,5 °C/min durante 38 minutos para salir del horno a aproximadamente 60 °C. Otro ciclo de tratamiento térmico ejemplar es aumentar a 29,6 °C/min durante 28 minutos hasta una temperatura máxima de 850 °C, mantener a 850 °C durante 12 minutos y enfriar a 20,8 °C/min durante 38 minutos para salir del horno a aproximadamente 60 °C.

10 Los inventores descubrieron que los sistemas de vidrio basados en Bi₂O₃ solo ("vidrio de Bi") proporciona un sistema que exhibe buena soldabilidad, resistencia a la lixiviación y densificación de cobre, después de tratamiento térmico a 650 °C, pero la unión de la película gruesa de cobre al sustrato varió de no óptima a ninguna. Los inventores de la presente invención también descubrieron que los sistemas de vidrio basados en ZnO solo ("vidrio de Zn") proporcionan una mejor adhesión pero exhiben poca capacidad de soldadura y resistencia a la lixiviación. En el esfuerzo por superar estos desafíos, Los inventores en este documento han combinado un vidrio Zn junto con un vidrio Bi en un sistema de cobre de película gruesa para proporcionar una buena adhesión del sustrato, así como resistencia a la lixiviación y soldabilidad. También se puede incorporar óxido de cobre (Cu₂O), ya sea por separado de los vidrios o como parte de una de las fritas de vidrio, para favorecer una adhesión aún mejor. Se cree que el óxido de cobre se disuelve en el vidrio e interactúa con el sustrato de alúmina formando así aluminato de cobre para proporcionar una buena adhesión al sustrato de alúmina. Los inventores creen que el vidrio de Zn en el componente vítreo puede adherirse a recubrimientos de vidrio que contienen Mg en sustratos de acero inoxidable, ya sea a través de la fusión parcial y la mezcla con el componente vítreo en pasta, y la solidificación de las capas superiores del revestimiento de vidrio del sustrato o mediante la interdifusión de Zn²⁺ y Mg²⁺ iones en los recubrimientos de vidrio, o ambos mecanismos. Se pueden introducir otros óxidos a las pastas de película gruesa de la invención, separado de una composición vítrea, incluyendo cualquier óxido desvelado en este documento, por ejemplo, Bi₂O₃, MgO, TiO₂, ZrO₂, Li₂O, Na₂O, K₂O, BaO, SrO, CaO, Nb₂O₅, y NiO.

30 Pueden usarse vidrios de mayor expansión basados en BaO y SrO, o BaO y CaO, junto con vidrios de Bi y Zn para proporcionar composiciones de película gruesa tratada térmicamente que tienen coeficientes de expansión térmica (CTE) que son suficientemente compatibles con sustratos de acero inoxidable. De manera similar, se cree que estos vidrios alcalinotérreos proporcionan estabilidad al tratamiento térmico debido a sus características de temperatura de tratamiento térmico más altas. Se cree que los vidrios que contienen Bi y Zn, porque incorporan fácilmente grandes cantidades de cationes alcalinotérreos, incluyendo Ba, Sr, y Ca, exhiben las propiedades deseadas como se discutió anteriormente: buena adherencia al sustrato, buena densificación de metales, y una amplia ventana de procesamiento.

40 Los siguientes ejemplos están destinados únicamente a ilustrar la invención como ejemplos comparativos. Los siguientes métodos experimentales, condiciones e instrumentos se emplearon para preparar los vidrios ejemplares detallados a continuación en el presente documento.

45 Pastas Verdes: Las pastas de película gruesa de cobre se prepararon mezclando polvos de cobre, óxidos aditivos, y polvos de vidrio con un vehículo orgánico, primero en un mezclador planetario para homogeneización, y luego en un molino de tres rodillos para lograr una finura de molienda de menos de 14 µm. La viscosidad de las pastas verdes se midió con un viscosímetro Brookfield HBT, 10 rpm a 25 °C con husillo 14. La vida útil de las pastas verdes es buena.

Vidrios: Se usaron diversas combinaciones de los vidrios líderes de Pb y Cd de la Tabla 1 como ejemplos comparativos en formulaciones de pasta de película gruesa de cobre, como se muestra en la Tabla 2 como ejemplos comparativos.

50 Polvo de cobre: El componente metálico comprende cobre metálico. El metal de cobre se proporciona típicamente en forma de al menos un polvo y/o escamas. Los polvos de cobre pueden tener tamaños de partícula que varían de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 30 micrómetros. En particular, se puede usar más de un intervalo de tamaños de partículas de cobre. Por ejemplo, un primer polvo de cobre, más fino, puede tener una distribución de tamaño de d10 = 0,1-0,3 micrómetros, d50 = 0,6-1,1 micrómetros y d90 = 1,5 - 3,5 micrómetros. Un segundo polvo de cobre, más grueso, puede tener un intervalo de distribución de tamaño de d10 = 2-5 micrómetros; d50 = 3-8 micrómetros; y d90 = 15-25 micrómetros. Todos los polvos de cobre, óxidos y vehículos orgánicos mencionados en los ejemplos están disponibles comercialmente en Ferro Corporation, Cleveland, Ohio, EE. UU.

Tabla 1. Composiciones de vidrio comparativas para pastas de película gruesa de cobre

	1	2	3
	% en moles	% en moles	% en moles
SiO ₂	22,5	21,0	43,9
B ₂ O ₃	33,8	20,9	10,0
Al ₂ O ₃		1,9	
Bi ₂ O ₃			21,6
ZrO ₂		2,6	
ZnO		26,1	9,7
TiO ₂	10,0	3,2	
BaO	33,8		
CaO			
MgO			
Li ₂ O			10,5
Na ₂ O		10,4	2,5
K ₂ O		0,8	
Nb ₂ O ₅			1,9
F*		13,1	
* - por lotes			

Tabla 2. Ingredientes de composiciones de pasta, cobre, vidrio, aglutinante, etc

Ingredientes	Pastas		
	A	B	C
Polvo de cobre Cu-015	23,3	24,2	24,5
Polvo de cobre Cu-030	19,8	19,8	20,9
Polvo de cobre Cu-10K	30,7	30,7	34,6
Bi ₂ O ₃	2,9	2,9	0,0
Cu ₂ O	4,9	4,9	0,0
Vidrio 1	1,9	2,4	2,0
Vidrio 2	2,9	2,9	3,0
Vidrio 3	1,5	0,0	1,5
Vehículo R2752	5,8	5,8	8,0
Vehículo 308-5V	5,8	5,8	6,0
Propiedades			
Resistividad, /cuadrado@25,4 μ	0,5	0,46	0,48
Adhesión (inicial), lb	6,3	4,0	3,04
Adhesión (envejecido, 48 h, 150 °C)	5,5	2,88	1,50
Humectación de soldadura, %	> 95	> 95	> 95
Resistencia a lixiviación por soldadura	excelente	excelente	excelente

5

Tabla 3

Propiedades de los vidrios ejemplares 1 - 3			
Propiedad/Vidrio	1	2	3
CTE (x 10 ⁻⁷)	89	87	92
Tv (°C)	603	413	415

Sustratos: Los sustratos utilizados fueron: (1) acero inoxidable serie 400 esmaltado con vidrio de silicato de Ca-Mg; y (2) 96 % de alúmina.

10 Impresión de tamiz: Las pastas se imprimieron en tamiz sobre los sustratos utilizando tamices de malla 200-325 y un patrón apropiado para el ensayo. El grosor de la pasta verde serigrafiada era de aproximadamente 60-80 μm y después del tratamiento térmico disminuyó a 25-40 μm.

15 Perfil de tratamiento térmico y condiciones: Se usó un horno de cinta, con una velocidad de cinta de 1,88 pulgadas (4,78 cm) por minuto. La muestra se calentó a temperatura máxima durante 28 minutos. La muestra se mantuvo a la temperatura máxima durante 12 minutos. La muestra se enfrió a una velocidad controlada a aproximadamente 60 °C, este enfriamiento requiere aproximadamente 38 minutos. Las muestras se trataron térmicamente en una atmósfera

de nitrógeno que tenía menos de 10 ppm de O₂. La temperatura máxima fue de 650 °C, u 850 °C, u otros valores intermedios.

5 Los ensayos realizados incluyeron características eléctricas, adhesión inicial al sustrato, adhesión envejecida al sustrato, humectación de soldadura, resistencia a lixiviación por soldadura, unión de alambres, ampollas y cosméticas. Los ensayos eléctricos incluyeron determinación de resistividad, expresada en mOhm/cuadrado, calculada a partir de la resistencia medida de un patrón serpentino que tiene 0,020 pulgadas (50,8 μm) de ancho que tiene 200 cuadrados y un grosor por tratamiento térmico de aproximadamente 30 μm, luego normalizado a 25,4 μm.

10 La adhesión se midió mediante soldadura por inmersión, en donde un alambre de Cu-Sn de 22 AWG se soldó a una almohadilla cuadrada de 0,080" por 0,080" usando una soldadura 62Sn/36Pb/2Ag y un flujo de soldadura KESTER® RMA 197. KESTER® es la marca registrada de Kester Solder, Des Plaines, Ill. 60018-2675. Los alambres se estiraron hasta 90° hasta fallo utilizando el método Shepard Crook. La fuerza de adhesión se expresó como libras de fuerza necesarias para romper el alambre. La adhesión envejecida se midió después de someter la unión soldada a una temperatura de 150 °C durante 48 horas.

15 La humectación de la soldadura se midió mediante inspección visual del porcentaje de cobertura de una almohadilla cuadrada de 0,080" X 0,080" después de soldar con soldadura de 62Sn/36Pb/2Ag usando flujo 197 de RMA. La resistencia a lixiviación por soldadura se midió mediante inspección visual del porcentaje de pérdida de área de una línea de cobre de impresión de 0,020" de grosor después de inmersiones de 10 segundos repetidas tres veces en soldadura de 62Sn/36Pb/2Ag usando flujo 197 RMA. La unión del alambre se probó usando un encuadernador Orthodyne 20 con alambre de aluminio de 0,010". Los estiramientos del alambre se registraron con un comprobador de estiramiento Dage 22.

25 Ensayo de ampolla: Para probar la formación de ampollas se usó un patrón cuadrado de 0,3" x 0,3". Un total de tres capas de impresión en seco, impresas a través de una malla 200 se aplicaron, dando un grosor de tratamiento térmico total superior a 70 μm. Las muestras se inspeccionaron visualmente bajo un microscopio óptico en busca de ampollas. Productos cosméticos: Observación visual bajo un microscopio óptico para rugosidad superficial, resolución de línea, ondulación y contracción de una línea impresa.

30 Ejemplo 1

35 La pasta de película gruesa, pasta A en la Tabla 2, contiene, en % en peso, los siguientes polvos de cobre, Cu-015 (23,3 %), Cu-030 (19,8 %), Cu-10K (30,7 %), más Bi₂O₃ (2,9 %), Cu₂O (4,9 %), vidrio 1 (1,9 %) y vidrio 2 (2,9 %) y vidrio 3 (1,5 %), así como 5,8 % de cada uno de los dos vehículos orgánicos, R2752 y 308-5V. La composición de pasta se trató térmicamente en una atmósfera de N₂ en un acero inoxidable de la serie 400 con recubrimiento de vidrio a 650 °C. Las propiedades seleccionadas de las composiciones de vidrio utilizadas en las pastas se encuentran en la Tabla 3. Las propiedades seleccionadas de la pasta, después de tratamiento térmico sobre acero inoxidable recubierto de vidrio, están en la Tabla 4. Se observó una superficie lisa de una almohadilla de adhesión después del tratamiento térmico, demostrando buenas propiedades de nivelación. Una sección transversal de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la pasta de película gruesa de cobre mencionada anteriormente, reveló una excelente humectación del vidrio y difusión en granos de cobre, cristales y la fase vítrea sin deslaminación ni grietas en la interfaz de cobre de película gruesa/vidrio. La Tabla 4 a continuación muestra que la adhesión de la pasta de cobre de película gruesa inventiva sobre sustrato de acero inoxidable recubierto de vidrio es muy buena. Se observó una buena humectación de la película gruesa inventiva tratada térmicamente respecto a la soldadura 62Sn/36Pb/2Ag.

Ejemplo 2

50 La pasta de película gruesa del Ejemplo 1 se trató térmicamente en una atmósfera de N₂ sobre un sustrato de alúmina al 96 % a 650 °C. Las propiedades seleccionadas de la primera pasta después del tratamiento térmico se enumeran en la Tabla 4. Una sección transversal SEM de la interfaz cobre-alúmina reveló que una capa de vidrio interfacial fina (~1 μm) se forma entre el cobre y el sustrato. Parece que el vidrio interfacial, derivado de la pasta, se moja y se extiende bien tanto en granos de Cu como en granos de Al₂O₃ sin agrietarse. El análisis de rayos X dispersivos de energía (EDAX) muestra una ligera disolución del sustrato de alúmina en el vidrio en la interfaz vidrio/alúmina, que puede conducir a una unión química superior con el sustrato. No se observó intrusión de soldadura en el cobre, mostrando buena densificación de cobre, después de tratamiento térmico. No se observaron ampollas después de tres ciclos de impresión/secado/tratamiento térmico. Se experimentó una lixiviación mínima después de sumergir una pista de cobre soldada tres veces en soldadura caliente. Estos factores pueden explicar la buena adhesión del cobre de impresión gruesa sobre el sustrato de alúmina observado después del tratamiento térmico a solo 650 °C.

60 Ejemplo 3

65 La pasta de película gruesa del Ejemplo 1 se trató térmicamente en una atmósfera de N₂ sobre un sustrato de alúmina al 96 % a 850 °C. Las propiedades seleccionadas de la pasta después del tratamiento térmico se enumeran en la Tabla 4. Una ligera disminución de la adhesión después del tratamiento térmico de 850 °C en comparación con 650 °C puede deberse a una capa de vidrio interfacial más gruesa (6 μm contra 1 μm) que se observó. Como en el

tratamiento térmico a 650 °C, se forma una capa de vidrio interfacial entre cobre y alúmina después del tratamiento térmico a 850 °C. De nuevo, el vidrio muestra una excelente humectación y dispersión sobre los granos de cobre y alúmina sin deslaminación ni agrietamiento. Se cree que la disolución de Al₂O₃ en el vidrio en la interfaz vidrio/alúmina saturará la capa interfacial con Al₂O₃, y la viscosidad de esta capa aumenta en la medida en que la disolución adicional de Al₂O₃ se reduce hasta que el exceso de Al₂O₃ se difunde en la capa interfacial lejos de la interfaz. Los vidrios del sistema de impresión gruesa están diseñados para limitar la formación de una capa de vidrio interfacial gruesa que puede degradar la adhesión cuando se trata térmicamente a altas temperaturas, p. ej., 850 °C. Se experimentó una buena humectación del cobre por la soldadura 62Sn/36Pb/2Ag. La capa de cobre parece muy densa.

5

10 Ejemplo 4

La pasta de película gruesa del Ejemplo 1 se usó para la aplicación de unión de alambre de aluminio. La Tabla 4 muestra las propiedades después del tratamiento térmico a 850 °C en un sustrato de alúmina al 96 %. Este cobre también tiene buenas propiedades humectantes de soldadura. Se investigaron alambres de aluminio de 0,010" y se descubrió que se debían a la rotura del alambre pero no a la película gruesa de cobre/interfaz de Al₂O₃ confirmando la buena adhesión entre el cobre de impresión gruesa y el sustrato de alúmina. La pasta también exhibe una buena adhesión cuando se suelda con alambre de cobre estañado de 22 AWG. El fallo se manifiesta cuando la soldadura deja una gran área de cobre de impresión gruesa en el sustrato de alúmina. Tabla 4, específicamente las columnas 2 y 4 revelan que una pasta de cobre se puede tratar térmicamente sobre sustrato de alúmina en los extremos de 650 °C u 850 °C, y en cualquier caso ofrece muy buenas propiedades mecánicas y eléctricas.

15

20

Tabla 4. Propiedades de pastas de cobre tratadas térmicamente

Realización del tratamiento térmico N.º	1	2	3	4
Pasta	A	A	A	A
Temperatura de tratamiento térmico, °C	650	650	850	850
Sustrato	Vidrio recubierto de acero inoxidable serie 400	96 % Al ₂ O ₃	96 % Al ₂ O ₃	96 % Al ₂ O ₃
Propiedad				
Viscosidad (kcps)	300-400	300-400	300-400	300-400
Contenido sólido (% en peso)	86-88	86-88	86-88	86-88
Resistividad, mOhm/cuadrado @ 25,4 µm de grosor de tratamiento térmico	0,5	0,5	0,6	0,4
Adhesión (inicial), lb	6,3	6,8	5,8	7,5
Adhesión (envejecido, 48 horas 150 °C), lb	5,5	5,5	5,3	6,3
Humectación de soldadura, %	> 95	> 95	> 90	> 95
Resistencia a lixiviación por soldadura	excelente	excelente	excelente	excelente
Resistencia de unión de alambres del alambre de Al de 0,010" inicial	n/d	n/d	n/d	600 g
Resistencia de unión de alambres del alambre de Al de 0,010", Envejecido, 300 °C, 1 horas	n/d	n/d	n/d	420 g

Se observa que, aunque en los ejemplos anteriores los sustratos empleados se limitaron a acero inoxidable recubierto con vidrio y alúmina, las pastas de película gruesa de la presente invención se pueden utilizar junto con una variedad de sustratos, incluyendo, entre otros, acero con revestimiento de esmalte de porcelana, sustratos de berilia, sustratos de vidrio, sustratos de titanato de bario, sustratos de nitruro de aluminio y sustratos de carburo de silicio. Adicionalmente, se observará que, además de la técnica de serigrafía utilizada en los ejemplos anteriores, las pastas de película gruesa de la presente invención se pueden aplicar usando una variedad de técnicas adicionales conocidas en la técnica, incluyendo pulverización, cepillado, inmersión, chorro de tinta o rasqueta.

25

30

También se observará que el término "vidrio", como se usa en el presente documento, pretende tener una interpretación amplia y, por tanto, incluye tanto vidrios como vitrocerámicas que muestran cierto grado de cristalización.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una pasta de película gruesa conductora libre de plomo y cadmio que comprende una parte sólida que comprende un componente vítreo y un componente metálico, comprendiendo dicho componente vítreo:
- 10 a. una primera composición vítrea que comprende en % en moles:
- 10 i. de 25 a 67 % de BaO,
ii. de 33 a 70 % de SiO₂ + B₂O₃,
iii. de 0,1 a 20 % de TiO₂,
- 15 b. una segunda composición vítrea que comprende en % en moles:
- 15 iv. de 27 a 65 % de ZnO,
v. de 33 a 70 % de SiO₂ + B₂O₃,
- 20 c. en donde la primera y segunda composiciones de vidrio están presentes en una relación en peso de 1:40 a 20:1; y que comprende además una tercera composición vítrea, en donde la tercera composición vítrea comprende de 5 a 80 % en moles de Bi₂O₃.
- 25 2. La pasta de película gruesa de la reivindicación 1 en donde la segunda composición vítrea comprende además de 0,1 a 10 % en moles de TiO₂+ ZrO₂ y de 0,1 a 15 % en moles de Li₂O + Na₂O + K₂O.
- 30 3. La pasta de película gruesa de la reivindicación 1 en donde dicho componente metálico comprende cobre.
- 35 4. La pasta de película gruesa de la reivindicación 1 en donde la segunda composición vítrea comprende además de 0,1 a 10 % en moles de Al₂O₃.
- 40 5. La pasta de película gruesa de la reivindicación 1, en donde la primera composición vítrea comprende además SrO, en donde el total de BaO + SrO presente en la primera composición vítrea es de 10 a 70 % en moles.
- 45 6. La pasta de película gruesa de la reivindicación 1, en donde la primera composición vítrea comprende además CaO, en donde el BaO + CaO total presente en la primera composición vítrea es de 10 a 70 % en moles.
- 50 7. La pasta de película gruesa de la reivindicación 5 en donde la segunda composición vítrea comprende además de 0,1 a 10 % en moles de ZrO₂.
- 55 8. La pasta de película gruesa de la reivindicación 1, en donde la segunda composición vítrea comprende además TiO₂, en donde el total de TiO₂ + ZrO₂ en la segunda composición vítrea es de 0,1 a 10 % en moles.
- 60 9. La pasta de película gruesa de la reivindicación 8 en donde la segunda composición vítrea comprende además de 0,1 a 20 % en moles de Nb₂O₅.
- 65 10. La pasta de película gruesa de la reivindicación 9, en donde la segunda composición vítrea comprende además de 0,1 a 15 % en moles de Li₂O + Na₂O + K₂O.
11. La pasta de película gruesa de la reivindicación 1, en donde la segunda composición vítrea comprende además CuO, en donde el total de ZnO + CuO en el segundo vidrio es de 0,1 a 65 % en moles.
12. La pasta de película gruesa de la reivindicación 1 en donde la tercera composición vítrea comprende además del 0,1 al 25 % en moles de CuO.
13. La pasta de película gruesa de la reivindicación 12, en donde el tercer componente vítreo comprende además de 0,1 a 10 % en moles de NiO.
14. La pasta de película gruesa de la reivindicación 1 en donde el componente vítreo comprende:
- 60 a. una primera composición vítrea que comprende en % en moles:
- 65 vi. de 35 a 65 % de BaO,
vii. de 35 a 66 % de SiO₂ + B₂O₃,
viii. de 0,1 a 10 % de TiO₂
- b. una segunda composición vítrea que comprende en % en moles:

- ix. de 30 a 60 % en moles de ZnO,
x. de 40 a 60 % de SiO₂ + B₂O₃,
xi. de 0,1 a 10 % de ZrO₂
- 5 c. en donde la primera y segunda composición vítrea están presentes en una relación en peso de 1:40 a 20:1; y que comprende además una tercera composición vítrea en donde el tercer vidrio comprende de 15 a 65 % en moles de Bi₂O₃.
- 10 15. Un dispositivo electrónico que tiene una ruta conductora, dicha ruta formada por tratamiento térmico de una pasta de película gruesa conductora libre de plomo y cadmio, dicha pasta incluyendo un componente vítreo y un componente metálico, comprendiendo dicho componente vítreo:
- a. una primera composición vítrea que comprende en % en moles:
- 15 xii. de 25 a 67 % de BaO,
xiii. de 33 a 70 % de SiO₂ + B₂O₃,
xiv. de 0,1 a 26 % de TiO₂
- 20 b. una segunda composición vítrea que comprende en % en moles:
- xv. de 27 a 65 % de ZnO,
xvi. de 33 a 70 % de SiO₂ + B₂O₃,
- 25 c. en donde el primer y segundo vidrios están presentes en una relación de peso de 1:40 a 20:1, y que además comprende una tercera composición vítrea, en donde la tercera composición vítrea comprende de 5 a 80 % en moles de Bi₂O₃.
- 30 16. Un dispositivo electrónico como se establece en la reivindicación 15 en donde dicho dispositivo electrónico comprende un producto seleccionado del grupo que consiste en un panel solar, un calentador y un panel parabrisas.
- 35 17. Un método para preparar un dispositivo electrónico que comprende las etapas de: i. proporcionar la pasta de película gruesa conductora de la reivindicación 1 y un sustrato; ii. aplicar dicha pasta sobre dicho sustrato; iii) tratar térmicamente dicho sustrato de dicha etapa (ii) a una temperatura de 650 ° a 850 °C.
18. Método según la reivindicación 17, en donde dicho sustrato se selecciona del grupo que consiste en un sustrato de alúmina, un sustrato de acero con revestimiento de esmalte de porcelana, un sustrato de berilia, un sustrato de titanato de bario, un sustrato de nitruro de aluminio y un sustrato de carburo de silicio.