

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
26. Januar 2017 (26.01.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2017/013075 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*B32B 5/12* (2006.01)      *B32B 9/04* (2006.01)  
*B32B 5/20* (2006.01)      *B32B 9/06* (2006.01)  
*B32B 7/12* (2006.01)      *B32B 29/08* (2006.01)  
*B32B 9/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/067074

(22) Internationales Anmeldedatum:  
18. Juli 2016 (18.07.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2015 111 667.7 17. Juli 2015 (17.07.2015) DE

(71) Anmelder: **ROGERS GERMANY GMBH** [DE/DE]; Am  
Stadtwald 2, 92676 Eschenbach (DE).

(72) Erfinder: **MEYER, Andreas**; Schützenheimweg 7, 93173  
Wenzenbach (DE). **SCHMIDT, Karsten**; Tachauer Straße  
12, 92676 Eschenbach (DE).

(74) Anwalt: **GLÜCK KRITZENBERGER**  
**PATENTANWÄLTE PARTGMBB**; Hermann-Köhl-  
Straße 2a, 93049 Regensburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,  
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,  
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,  
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,  
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: SUBSTRATE FOR ELECTRICAL CIRCUITS AND METHOD FOR PRODUCING SUCH A SUBSTRATE

(54) Bezeichnung : SUBSTRAT FÜR ELEKTRISCHE SCHALTKREISE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES  
DERARTIGEN SUBSTRATES

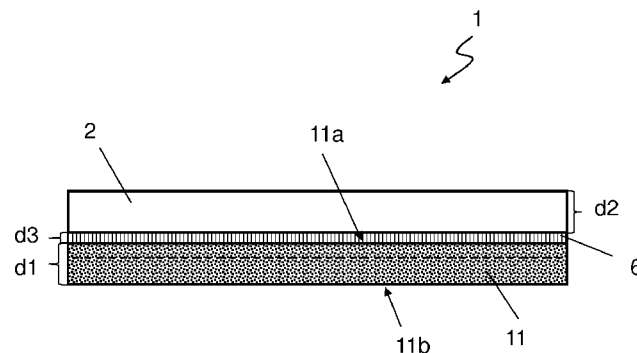


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a substrate (1, 10) for electrical circuits, comprising at least one metal layer (2, 3, 14) and a paper ceramic layer (11), which is joined face to face with the at least one metal layer (2, 3, 14) and has a top side and bottom side (11a, 11b), wherein the paper ceramic layer (11) has a large number of cavities in the form of pores. Especially advantageously, the at least one metal layer (2, 3, 14) is connected to the paper ceramic layer (11) by means of at least one glue layer (6, 6a, 6b), which is produced by applying at least one glue (6a', 6a'', 6b', 6b'') to the metal layer (2, 3, 14) and/or to the paper ceramic layer (11), wherein the cavities in the form of pores in the paper ceramic layer (11) are filled at least at the surface by means of the applied glue (6a', 6a'', 6b', 6b'').

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2017/013075 A1



---

Die Erfindung betrifft ein Substrat (1, 10) für elektrische Schaltkreise umfassend zumindest eine Metallschicht (2, 3, 14) und eine mit der zumindest einen Metallschicht (2, 3, 14) flächig verbundene Papierkeramikschrift (11) mit einer Ober- und Unterseite (11a, 11b), wobei die Papierkeramikschrift (11) eine Vielzahl von porenförmigen Hohlräumen aufweist. Besonders vorteilhaft ist die zumindest eine Metallschicht (2, 3, 14) über zumindest eine Klebstoffschicht (6, 6a, 6b) mit der Papierkeramikschrift (11) verbunden, die durch Auftragen zumindest eines Klebstoffes (6a', 6a'', 6b', 6b'') auf die Metallschicht (2, 3, 14) und/oder auf die Papierkeramikschrift (11) hergestellt ist, wobei mittels des aufgetragenen Klebstoffes (6a', 6a'', 6b', 6b'') die porenförmigen Hohlräume in der Papierkeramikschrift (11) zumindest oberflächenseitig verfüllt sind.

## **Substrat für elektrische Schaltkreise und Verfahren zur Herstellung eines derartigen Substrates**

- 5 Die Erfindung betrifft ein Substrat für elektrische Schaltkreise gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie ein Verfahren zum Herstellen eines derartigen Substrates gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 18.

10 Substrate für elektrische Schaltkreise in Form von Leiterplatten sind hinlänglich bekannt.

Derartige Substrate sind hierzu mehrschichtig ausgebildet und weisen zumindest eine Isolationsschicht und zumindest eine mit dieser Isolationsschicht verbundene Metallschicht oder Metallisierung auf. Die Metallschicht oder Metallisierung ist  
15 flächig mit der Isolationsschicht entweder direkt oder ggf. über weitere Metall- oder Isolationsschichten verbunden und ist zur Ausbildung von Leiterbahnen, Kontakten, Kontakt- und/oder Anschlussflächen in mehrere Metallisierungsflächenabschnitte strukturiert.

- 20 Insbesondere bei Verwendung derartiger Substrate im Bereich der Leistungselektronik, und zwar so genannte „low voltage“-Anwendungen, beispielsweise zum Aufbau von Leistungshalbleiter-Modulen in einem Spannungsbereich von kleiner 2,5 kV, ist es erforderlich, dass die Substrate bzw. deren Isolationsschicht eine hohe Isolationsfestigkeit, d.h. Spannungs- und  
25 Durchschlagfestigkeit aufweisen.

Im Bereich der Leistungselektronik kommen daher häufig Metall-Keramik-Substrate zum Einsatz, deren Isolationsschicht durch zumindest eine eine hohe Isolationsfestigkeit aufweisende Keramikschicht gebildet ist. Die Keramikschicht ist  
30 beispielsweise aus einer Oxid-, Nitrid- oder Karbidkeramik wie Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder Aluminiumnitrid ( $\text{AlN}$ ) oder Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) oder Siliziumkarbid ( $\text{SiC}$ ) oder aus Aluminiumoxid mit Zirkonoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ ) hergestellt.

Zur flächigen Verbindung der Keramikschicht mit zumindest einer eine Metallisierung bildenden Metallschicht finden abhängig vom verwendeten Keramikmaterial und/oder dem zu bondenden Metall der Metallschicht

- 5 unterschiedliche, an sich bekannte Herstellungsverfahren Verwendung, und zwar beispielsweise ein „Direct-Copper-Bonding“-Verfahren, ein „Direct-Aluminium-Bonding“-Verfahren und ein „Active-Metal-Bonding“-Verfahren. Nachteilig sind derartige Herstellungsverfahren prozesstechnisch aufwendig und kostenintensiv. Auch ist bei der Verwendung von herkömmlichen Keramikschichten die
- 10 Formgebung eingeschränkt.

- Ferner sind Verfahren zur Herstellung von hochgefüllten Papieren beispielsweise aus der DE 10 2006 022 598 A1, US 2009011208 A1 oder US 8608906 B2 bekannt, bei denen beim Papierherstellungsprozess das Papiergefüge bis zu 85 Gew.-% mit
- 15 funktionalen Füllstoffen angereichert wird, beispielsweise mit einem sinterfähigen keramischen Pulver, hoch adsorptiven Pulver oder Pulver mit guter Wärmespeicherkapazität. Diese keramischen Füllstoffe weisen die bekannten elektrischen Isolationseigenschaften auf. Als keramische Füllstoffe bzw. Hauptfüllstoffe für das Papiergefüge eignen sich beispielsweise vor allem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- 20  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiC}$  und  $\text{BeO}$  oder auch Kombination wie z.B. ZTA, in Korngrößen von  $< 5\mu\text{m}$  bevorzugt  $< 1\mu\text{m}$ . Als weitere keramische Füllstoffe bzw. Nebenfüllstoffe werden die Sinterhilfsmittel der jeweiligen Hauptfüllstoffe, und zwar  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  usw. in das Papiergefüge aufgenommen. Aus diesem mit sinterfähigen keramischen Füllstoffen angereicherten präkeramischen Papiergefüge
- 25 wird ggf. nach einem weiterer Verformungsprozess durch thermische Umsetzung, u.a. Durchführung einer zweistufigen thermischen Umsetzung ein so genanntes Sinterpapier bzw. eine Papierkeramik hergestellt. Im Rahmen der ersten Stufe der thermischen Umsetzung werden die organischen Komponenten der präkeramischen Papiere, beispielsweise Zellstoff, Stärke und Latex oxidativ entfernt, wodurch ein so
- 30 genannter „Braunling“ entsteht. Anschließend wird in einer zweiten Stufe der thermischen Umsetzung der „Braunling“ gesintert und es entsteht ein keramischer Werkstoff mit der typischen Biegefestigkeit einer Keramik. Die Mikrostruktur dieses Sinterpapiers bzw. der Papierkeramik zeigt u.a. die für Keramiken typische

Materialeigenschaften, beispielsweise auch eine hohe Isolationsfestigkeit. Bei derartigen Papierkeramiken können die Vorteile von keramischen Materialien mit den papiertechnischen Vorteilen, beispielsweise der einfachen Verformung und des geringen Gewichts miteinander verbunden werden. Nachteilig entstehen jedoch

5 durch die oxidative Entfernung der organischen Komponenten, insbesondere der Zellulosefasern als Bindemittel des Papiergefüges in der Papierkeramik porenförmige Hohlräume, die zu einer Porosität des Papierkeramikmaterials von kleiner 50% führen. Die Porosität des Papierkeramikmaterials führt insbesondere bei Verwendung des Papierkeramikmaterials in Substraten für elektrische Schaltungen zu

10 einer Verschlechterung deren Isolationsfestigkeit.

Ausgehend vom voranstehend genannten Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Substrat für elektrische Schaltkreise sowie ein zugehöriges Verfahren zur Herstellung eines derartigen Substrates aufzuzeigen, welches im

15 Vergleich zu den bekannten Substraten einfach und kostengünstig herstellbar ist und dessen aus einer Papierkeramik hergestellte Isolationsschicht eine verbesserte Isolationsfestigkeit aufweist. Die Aufgabe wird durch ein Substrat gemäß dem Patentanspruch 1 und ein Verfahren gemäß den Patentanspruch 18 gelöst.

20 Der wesentliche Aspekt des erfindungsgemäßen Substrates für elektrische Schaltkreise ist darin zu sehen, dass die zumindest eine Metallschicht über zumindest eine Klebstoffschicht mit der Papierkeramikschrift verbunden ist, die durch Auftragen zumindest eines Klebstoffes auf die Metallschicht und/oder auf die Papierkeramikschrift hergestellt ist, wobei mittels des aufgetragenen Klebstoffes die

25 porenförmigen Hohlräume in der Papierkeramikschrift zumindest oberflächenseitig verfüllt sind. Besonders vorteilhaft wird neben der Herstellung der Klebeverbindung zwischen der zumindest einen Metallschicht und der Papierkeramikschrift die Restporosität der Papierkeramikschrift durch zumindest oberflächenseitiges Verfüllen deren porenförmigen Hohlräume deutlich reduziert und damit die

30 Isolationseigenschaften des Substrates wesentlich verbessert. Besonders vorteilhaft weist die Papierkeramikschrift nach dem Verfüllen mit Klebstoff eine Porosität unter 10%, vorzugsweise unter 5% auf.

Unter einer erfindungsgemäßen Papierkeramikschiicht wird hierbei ein bei der Papierherstellung mit einem sinterfähigen keramischen Füllstoff, vorzugsweise Aluminiumoxid-Pulver angereichertes Papiergefüge verstanden, aus dem ein präkeramisches Papiergefüge erzeugt wird. Das präkeramische Papiergefüge wird einem zweistufigen thermischen Umsetzungsprozess unterzogen und in erster Stufe aus dem präkeramischen Papiergefüge („Grünling“) zunächst ein „Braunling“ erzeugt, bei dem die organischen Komponenten des präkeramischen Papiergefüges, beispielsweise Zellstoff, Stärke und Latex oxidativ entfernt sind. Anschließend wird in der zweiten Stufe der „Braunling“ einem Sinterprozess zugeführt, wodurch ein keramischer Werkstoff, und zwar die Papierkeramik erzeugt wird. Vorteilhaft weist die Papierkeramikschiicht die typischen Materialeigenschaften eines Keramikmaterials auf, und zwar eine hohe Biege- und Isolationsfestigkeit. Die Papierkeramikschiicht ersetzt somit die bekannte Keramikschiicht bei Metall-Keramik-Substraten. Durch das unterschiedliche Herstellungsverfahren ergeben sich enorme Vorteile im Herstellungsprozess sowie in der Formgestaltung der Papierkeramikschiicht. Die Papierkeramikschiicht ist im Vergleich zu einer herkömmlichen Keramikschiicht leichter und vor der Durchführung des thermischen Umsetzungsprozesses individuell verformbar. Auch kann vorteilhaft das Ausgangsmaterial der Papierkeramikschiicht aufgrund der Verformbarkeit als Rollenware gelagert und weiterverarbeitet werden.

Die Papierkeramikschiicht ist besonders vorteilhaft aus einem mit einem sinterfähigen keramischen Füllstoffen angereicherten Papiergefüge mittels thermischer Umsetzung hergestellt ist, bei dem der Anteil des sinterfähigen keramischen Füllstoffe des angereicherten Papiergefüges größer 80 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 80 und 90 Gew.-% beträgt. Als keramische Füllstoffe des Papiergefüges werden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{BeO}$  oder eine Kombination dessen sowie zugehörige typische Sinterhilfsmittel wie beispielsweise  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  vorgesehen.

In einer bevorzugten Ausführungsvariante ist die Metallschiicht oder die Verbundschicht über zumindest eine Klebstoffschicht oder eine Lotschiicht mit der Papierkeramikschiicht verbunden, und zwar abhängig von der jeweiligen Ausbildung der Metallschiicht bzw. Verbundschicht.

In einer alternativen Ausführungsvariante ist die zumindest eine Metallschicht mit zumindest einer weiteren Metallschicht zu einer Verbundschicht verbunden. Die Verbundschicht ist erfindungsgemäß wiederum über eine Klebstoffschicht mit der Papierkeramikschrift verbunden. Es versteht sich, dass das Substrat auch mehrere

5 Verbundschichten umfassen kann, beispielsweise eine erste und zweite Verbundschicht, die an der Ober- bzw. Unterseite der Papierkeramikschrift jeweils über eine Klebstoffschicht flächig angebunden sind.

Vorteilhaft weist die Papierkeramikschrift eine Schichtdicke zwischen 50  $\mu\text{m}$  und

10 600  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 80  $\mu\text{m}$  und 150  $\mu\text{m}$  und ein E-Modul zwischen 90 GPa und 150 GPa auf.

In einer bevorzugten Ausführungsvariante weist die Papierkeramikschrift eine Ober- und Unterseite auf, wobei die Oberseite mittels einer Klebstoffschicht mit einer

15 ersten Metallschicht und die Unterseite mittels einer weiteren Klebstoffschicht mit einer zweiten Metallschicht flächig verbunden sind. Ein derartiges drei Schichten umfassendes Substrat weist gute Isolationseigenschaften für den Einsatz im „low-voltage“ Bereich und eine hohe mechanische Stabilität bei geringer Substratstärke auf.

20 Besonders vorteilhaft wird zur Herstellung der Klebstoffschicht ein Klebstoff mit einer Viskosität kleiner 30 Pas verwendet, und zwar zur Herstellung einer Klebstoffschicht mit einer Schichtdicke zwischen 1 und 30  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 1 und 10  $\mu\text{m}$ . Die Schichtdicke gibt hierbei den Abstand zwischen der Ober- und/oder Unterseite

25 der Papierkeramikschrift und der Oberfläche der daran anschließenden Schicht, insbesondere Metall- oder Verbundschicht an.

Die Klebstoffschicht ist aus einem chemisch und/oder physikalisch aushärtbaren Klebstoff aus der Gruppe der Polyurethane, Epoxidharze, Polyimide oder

30 Methylmetacrylat hergestellt, wobei die Eindringtiefe des Klebstoffes in die Papierkeramikschrift bzw. deren porenförmigen Hohlräume vorzugsweise zumindest ein Drittel der an die Klebstoffschicht anschließenden Schichtdicke der Papierkeramikschrift beträgt. Vorteilhaft wird damit oberflächenseitig zumindest ein

Drittel der porenförmigen Hohlräume der Papierkeramikschrift mit Klebstoff verfüllt, und zwar vorzugsweise sowohl von der Ober- als auch von der Unterseite der Papierkeramikschrift, d.h. in Summe mindestens zwei Drittel der porenförmigen Hohlräume. In einer alternativen Ausführungsvariante sind die porenförmigen

5 Hohlräume in der Papierkeramikschrift nahezu vollständig mit Klebstoff gefüllt, um optimale Isolationseigenschaften zu erhalten. Die Klebstoffschicht kann beispielsweise auch aus zumindest zwei unterschiedlichen Klebstoffen mit ggf. einer unterschiedlichen Viskosität hergestellt werden.

10 Weiterhin vorteilhaft ist die zumindest eine Metallschicht aus Kupfer, Aluminium, Gold, Silber Zinn, Zink, Molybdän, Wolfram, Cr oder deren Legierungen hergestellt. Beispielsweise kann die Verbundschicht eine Metallschicht und zumindest eine Aluminiumschicht oder Aluminiumlegierungsschicht aufweisen, wobei in dieser Ausführungsvariante die Metallschicht vorzugsweise in Form einer Kupferschicht

15 oder Kupferlegierungsschicht realisiert ist. Die Schichtdicke der Kupferschicht oder Kupferlegierungsschicht beträgt dann beispielsweise zwischen 35  $\mu\text{m}$  und 2 mm und die Schichtdicke der Aluminiumschicht oder Aluminiumlegierungsschicht zwischen 10  $\mu\text{m}$  und 300  $\mu\text{m}$ . Weiterhin vorteilhaft kann die Aluminiumschicht der Verbundschicht zur Erzeugung einer Eloxalschicht an der der Metallschicht

20 gegenüberliegenden Oberfläche eloxiert sein, um eine Haftverbesserung zu erreichen. In einer vorteilhaften Ausführungsvariante weist die Aluminiumschicht der Verbundschicht eine Aluminium-Silizium-Schicht auf.

Ebenfalls ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Substrates

25 für elektrische Schaltkreise umfassend zumindest eine Metallschicht und zumindest eine Papierkeramikschrift mit einer Ober- und Unterseite, bei dem zumindest die Ober- oder Unterseite mit der zumindest einen Metallschicht flächig verbunden werden, wobei die Papierkeramikschrift eine Vielzahl von porenförmigen Hohlräumen aufweist. Ein wesentlicher Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens ist

30 darin zu sehen, dass auf die zumindest eine Metallschicht und/oder auf die Ober- und/oder Unterseite der Papierkeramikschrift Klebstoff zur Herstellung zumindest einer Klebstoffschicht flächig aufgetragen wird, und zwar derart, dass mittels des aufgetragenen Klebstoffes die porenförmigen Hohlräume in der Papierkeramikschrift

zumindest oberflächenseitig verfüllt werden. Der in einer entsprechend bemessenen Menge flächig aufgetragene Klebstoff dringt zumindest oberflächlich in porenförmigen Hohlräume ein und verschließt diese zumindest teilweise, so dass zumindest in den an die Klebstoffschicht anschließenden oberflächenseitigen

- 5 Abschnitt der Papierkeramikschrift die Porosität bzw. Restporosität der Papierkeramikschrift reduziert ist. Hierbei sind beispielhaft unterschiedliche Klebevarianten möglich.

10 In einer ersten Ausführungsvariante wird beispielsweise der Klebstoff ausschließlich auf die Oberflächenseite der zumindest einen Metallschicht flächig aufgebracht und anschließend mit der Ober- oder Unterseite der Papierkeramikschrift verklebt. Hierbei kommt der Klebstoff erst nach dem Fügen der Metallschicht mit der Papierkeramikschrift in Kontakt.

- 15 In einer zweiten Ausführungsvariante wird der Klebstoff ausschließlich auf die Ober- und/oder Unterseite der Papierkeramikschrift flächig aufgebracht und anschließend mit der zumindest einen Metallschicht verklebt. Hier erfolgt vorteilhaft ein zumindest teilweises Verfüllen der porenförmigen Hohlräume bereits beim Klebstoffauftrag, d.h. vor dem eigentlichen Fügeprozess.

20

In einer dritten Ausführungsvariante wird der Klebstoff sowohl auf die Oberflächenseite der zumindest einen Metallschicht als auch auf die Ober- und/oder Unterseite der Papierkeramikschrift flächig aufgebracht und anschließend beide miteinander verklebt. Dadurch ist sowohl ein optimales Verfüllen der porenförmigen

- 25 Hohlräume als auch die Herstellung einer Klebverbindung mit hoher Verbindungsstärke möglich, insbesondere bei einem zumindest teilweisen Aushärten des Klebstoffauftrages vor dem eigentlichen Fügeprozess. In einer weiteren Ausführungsvariante werden auf die zumindest eine Metallschicht und die Ober- und/oder Unterseite der Papierkeramikschrift zumindest zwei unterschiedliche
- 30 Klebstoffe aufgetragen, wobei die Viskosität des auf die Papierkeramikschrift aufgetragenen Klebstoffes vorzugsweise geringer als die Viskosität des auf die Metallschicht aufgetragenen Klebstoffes ist. Vorteilhaft kann hierbei zum Verfüllen

der porenförmigen Hohlräume ein dünnflüssigerer Klebstoff als zur Herstellung der Klebeverbindung mit der Metallschicht Verwendung finden.

In einer vierten Ausführungsvariante wird der Klebstoff ausschließlich über die Ober-  
5 oder Unterseite der Papierkeramikschrift flächig aufgebracht, wobei die Klebstoffmenge derart bemessen ist, dass die porenförmigen Hohlräume vollständig verfüllt sind. Das Auffüllen der porenförmigen Hohlräume erfolgt somit über eine Seite der Papierkeramikschrift.

10 Besonders vorteilhaft ist die verwendete Klebstoffmenge derart eingestellt dass im verbundenen Zustand eine Klebstoffschicht mit einer Schichtdicke im Bereich zwischen 1 und 30  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 1 und 10  $\mu\text{m}$  entsteht.

Die porenförmigen Hohlräume der Papierkeramikschrift werden vorteilhaft derart  
15 mit Klebstoff verfüllt, dass die Papierkeramikschrift nach dem Verfüllen eine Porosität unter 10%, vorzugsweise unter 5% aufweist.

Weiterhin vorteilhaft werden mittels des aufgetragenen Klebstoffes die porenförmigen Hohlräume entlang mindestens eines Drittels der Schichtdicke der  
20 Papierkeramikschrift verfüllt.

Die Ausdrücke „näherungsweise“, „im Wesentlichen“ oder „etwa“ bedeuten im Sinne der Erfindung Abweichungen vom jeweils exakten Wert um +/- 10%, bevorzugt um +/- 5% und/oder Abweichungen in Form von für die Funktion  
25 unbedeutenden Änderungen.

Weiterbildungen, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich auch aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen und aus den Figuren. Dabei sind alle beschriebenen und/oder bildlich dargestellten  
30 Merkmale für sich oder in beliebiger Kombination grundsätzlich Gegenstand der Erfindung, unabhängig von ihrer Zusammenfassung in den Ansprüchen oder deren Rückbeziehung. Auch wird der Inhalt der Ansprüche zu einem Bestandteil der Beschreibung gemacht.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand der Figuren an Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

- 5    Fig. 1        eine vereinfachte schematische Schnittdarstellung durch ein  
                  erfindungsgemäßes Substrat umfassend eine erste Metallschicht und eine  
                  über eine Klebstoffschicht mit dieser verbundene Papierkeramikschrift,
- 10    Fig. 2a-c      eine vereinfachte Darstellung ausgewählter Schritte des Verfahrens zur  
                  Herstellung eines erfindungsgemäßen Substrates umfassend eine erste  
                  und zweite Metallschicht und eine dazwischen aufgenommene und  
                  mittels Klebstoffschichten verbundene Papierkeramikschrift und
- 15    Fig. 3        eine vereinfachte schematische Schnittdarstellung durch ein  
                  erfindungsgemäßes Substrat umfassend eine Verbundschicht und eine  
                  über eine Klebstoffschicht mit dieser verbundene Papierkeramikschrift.

Figur 1 zeigt in vereinfachter schematischer Darstellung einen Schnitt durch ein  
erfindungsgemäß ausgebildetes Substrat 1 für elektrische Schaltkreise, welches einen  
20    plattenförmigen und mehrschichten Aufbau aufweist, d.h. in der Form einer  
Leiterplatte ausgebildet ist. Das erfindungsgemäße Substrat 1 ist besonders für so  
genannte „low voltage“-Anwendungen geeignet, d.h. zum Aufbau von elektrischen  
Schaltkreisen in einem Spannungsbereich kleiner 2,5 kV

- 25    Das erfindungsgemäße Substrat 1 für elektrische Schaltkreise umfasst hierbei  
                  zumindest eine erste Metallisierungs- bzw. Metallschicht 2 und eine mit der  
                  zumindest einen ersten Metallisierungs- und Metallschicht 2 flächig verbundene  
                  Papierkeramikschrift 11, wobei die Papierkeramikschrift 11 herstellungsbedingt  
                  eine Vielzahl von porenförmigen Hohlräumen aufweist. Im Nachgang zur
- 30    Herstellung von sehr dünnen Papierkeramikschriften 11 können bei deren  
                  Weiterverarbeitung zusätzlich auch noch Fehlstellen in Form von Rissen entstehen,  
                  die ebenfalls zu einer Verschlechterung der Isolationseigenschaften führen könnten.

Im vorliegenden Ausführungsbeispiel gemäß Figur 1 weist die Papierkeramikschi-  
11 eine Ober- und Unterseite 11a, 11b auf und die erste Metallisierungsschicht bzw.  
Metallschicht 2 ist mit der Oberseite 11a der Papierkeramikschi-11 flächig  
verbunden. In einer alternativen, bevorzugten Ausführungsvariante weist das Substrat  
5 1 zusätzlich zur ersten Metallschicht 2 eine zweite Metallschicht 3 auf, welche mit  
der Unterseite 11b der Papierkeramikschi-11 flächig verbunden ist. Hierbei  
weisen die Papierkeramikschi-11 beispielhaft eine erste Schichtdicke d1 und die  
erste bzw. eine ggf. vorhandene zweite Metallschicht 2, 3 eine zweite Schichtdicke  
d2 auf.

10

Unter einer Papierkeramikschi-11 bzw. einer papiertechnisch hergestellten  
Keramik wird im erfindungsgemäßen Sinne eine bei der Papierherstellung mit  
sinterfähigen keramischen, vorzugsweise pulverförmigen Füllstoffen angereichertes  
Papiergefüge verstanden, aus dem in einem Zwischenschritt ein präkeramisches  
15 Papiergefüge erzeugt wird. Vorzugsweise beträgt der Anteil des sinterfähigen  
keramischen Füllstoffes des präkeramischen Papiergefüges größer 80 Gew.-%,  
vorzugsweise zwischen 80 und 90 Gew.-%. Die Herstellung derartiger  
„Papierkeramiken“ bzw. Papierkeramikschi-11 ist prinzipiell bekannt.

20 Als keramische Füllstoffe bzw. Hauptfüllstoffe des Papiergefüges eignen sich vor  
allem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiC}$  und  $\text{BeO}$  oder auch Kombination wie  
beispielsweise ZTA, in Korngrößen von  $< 5\mu\text{m}$  bevorzugt  $< 1\mu\text{m}$ . Als weitere  
keramische Füllstoffe bzw. Nebenfüllstoffe werden die jeweiligen typischen  
Sinterhilfsmittel der Hauptfüllstoffe, und zwar beispielsweise  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  
25  $\text{SiO}_2$  etc. in das Papiergefüge mit aufgenommen. Das entsprechende präkeramische  
Papiergefüge wird dann einem zweistufigen thermischen Umsetzungsprozess  
unterzogen und in erster Stufe aus dem präkeramischen Papiergefüge („Grünling“)  
zunächst ein „Braunling“ erzeugt, bei dem die organischen Komponenten des  
präkeramischen Papiergefüges, beispielsweise Zellstoff, Stärke und Latex oxidativ  
30 entfernt sind. Anschließend wird in der zweiten Stufe der „Braunling“ einem  
Sinterprozess zugeführt, wodurch ein keramischer Werkstoff, und zwar die  
Papierkeramik mit den typischen Materialeigenschaften eines Keramikmaterials  
entsteht, wie beispielsweise einer hohen Biege- und Isolationsfestigkeit. Die

Papierkeramikschrift 11 ist jedoch im Vergleich zu einer herkömmlichen Keramikschicht leichter und vor der Durchführung des thermischen Umsetzungsprozesses individuell verformbar. Auch kann das Ausgangsmaterial der Papierkeramikschrift 11, und zwar das präkeramischen Papiergefüge aufgrund der Verformbarkeit als Rollenware gelagert und weiterverarbeitet wird. Die erfindungsgemäß verwendete Papierkeramikschrift 11 weist beispielsweise eine Schichtdicke  $d_1$  zwischen  $50\text{ }\mu\text{m}$  und  $600\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise  $80\text{ }\mu\text{m}$  und  $150\text{ }\mu\text{m}$  auf und besitzt ein E-Modul zwischen 90 GPa und 150 GPa.

- 10 Im Rahmen des beschriebenen Herstellungsverfahrens der Papierkeramikschrift 11 entsteht durch die oxidative Entfernung der organischen Komponenten im Papiergefüge eine Vielzahl von porenförmigen Hohlräumen. Die porenförmigen Hohlräume können oberflächenseitig geöffnet oder vollständig in der Papierkeramikschrift 11 aufgenommen sind, d.h. sich innerhalb der
- 15 Papierkeramikschrift 11 erstrecken. Die porenförmigen Hohlräume weisen hierbei häufig die Form der oxidativ entfernten Zellulosefasern auf und sind über die gesamte Papierkeramikschrift 11 annähernd gleichmäßig verteilt. Die Papierkeramikschrift 11 weist aufgrund der Vielzahl der porenförmigen Hohlräume beispielsweise eine Porosität bzw. Restporosität kleiner als 50%, vorzugsweise
- 20 kleiner als 30% auf, durch welche die Isolationsfestigkeit der Papierkeramikschrift 11, insbesondere bei Verwendung dessen in einem Substrat 1 für elektrische Schaltkreise beeinträchtigt ist. Hier setzt die Erfindung an.

- Erfindungsgemäß ist die zumindest eine Metallschicht 2, 3 über zumindest eine
- 25 Klebstoffschicht 6, 6a, 6b mit der Papierkeramikschrift 11 verbunden, und zwar wird die zumindest eine Klebstoffschicht 6, 6a, 6b durch Auftragen zumindest eines Klebstoffes 6a', 6a'', 6b', 6b'' auf die zumindest eine Metallschicht 2, 3 und/oder auf die Ober – und/oder Unterseite 11a, 11b der Papierkeramikschrift 11 derart erzeugt, dass mittels des aufgetragenen Klebstoffes 6a', 6a'', 6b', 6b'' die porenförmigen
- 30 Hohlräume in der Papierkeramikschrift 11 zumindest an deren Oberfläche, d.h. im Bereich der Ober- und/oder Unterseite 11a, 11b der Papierkeramikschrift 11 zumindest teilweise verfüllt sind. Damit werden zumindest die oberflächenseitig geöffneten porenförmigen Hohlräume in der Papierkeramikschrift 11 mittels des

Klebstoffes 6a', 6a'', 6b', 6b'' verschlossen. Der Klebstoff wird bevorzugt zumindest teilweise in an die Ober- und/oder Unterseite 11a, 11b der Papierkeramikschi-  
11 anschließenden bzw. in dessen Bereich angeordneten porenförmigen Hohlräume und ggf. ebenfalls vorhandenen Risse der Papierkeramikschi-  
5 Herstellung der Klebeverbindung zwischen der zumindest einen Metallschicht 2, 3 und der Papierkeramikschi-  
11 eingebracht, d.h. der Klebstoff 6a', 6a'', 6b', 6b'' dringt in die porenförmigen Hohlräume ein und verschließt diese vollständig in dem  
10 sich an die Ober- und/oder Unterseite 11a, 11b der Papierkeramikschi-  
11 anschließenden Abschnitt der Papierkeramikschi-  
11 die bestehende Porosität der Papierkeramikschi-  
11 auf unter 10% reduziert und damit dessen Isolationsfestigkeit deutlich verbessert. Vorzugsweise werden mehr als  
11 die Hälfte der porenförmigen Hohlräume in der Papierkeramikschi-  
11 teilweise mit dem Klebstoff verfüllt, und zwar im Anschluss an die durch den  
11 Klebstoffauftrag 6a', 6a'', 6b', 6b'' erzeugten Klebstoffschichten 6, 6a, 6b. In den  
15 Figuren 1 ist die Eindringtiefe des Klebstoffauftrags 6a', 6b' in die porenförmigen  
11 Hohlräume der Papierkeramikschi-  
11 mittels einer strichliert gezeichneten Linie angedeutet, d.h. der Klebstoff 6a', 6b' ist zumindest bis zu einem Drittel der an die  
11 Klebstoffschicht 6 anschließenden Schichtdicke d1 in die Papierkeramikschi-  
11 eingedrungen. Die Eindringtiefe des Klebstoffes 6a', 6b' beträgt damit beispielsweise  
20 mindestens ein Drittel der Schichtdicke d1 der Papierkeramikschi-  
11.

Ausgehend von der eine Vielzahl von porenförmigen Hohlräumen aufweisenden,  
d.h. porösen Papierkeramikschi-  
11 und der zumindest einen Metallschicht 2, 3 werden diese derart mit einem Klebstoffauftrag 6a, 6b versehen, so dass im  
25 verbundenen Zustand eine Klebstoffschicht 6, 6a, 6b mit einer Schichtdicke d3 im  
Bereich zwischen 1 und 30  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 1 und 10  $\mu\text{m}$  entsteht. Die  
hierzu erforderliche Klebstoffmenge wird derart bemessen, dass diese durch die  
gewünschte Schichtdicke d3 und den Abmessungen der Metallschicht 2,3 bzw.  
Papierkeramikschi-  
der Klebstoffschicht 6, 6a, 6b vorgegebene Volumen  
30 überschreitet, und zwar derart, dass mit der zusätzlichen Klebstoffmenge nicht nur  
die porenförmigen Hohlräume zumindest teilweise verfüllt werden können, sondern  
auch ggf. noch ein Ausgleich der Oberflächenrauheit der jeweiligen Metallschicht 2,  
3 bzw. der Ober- und/oder Unterseite 11a, 11b der Papierkeramikschi-  
11 erfolgt.

Der Klebstoffauftrag kann unter Verwendung von bekannten Verfahren erfolgen, wobei insbesondere auch eine Vorhärtung des aufgetragenen Klebers, insbesondere eine Temperaturbehandlung dessen erfolgen kann, um ggf. im Klebstoff enthalten flüchtige Bestandteile wie beispielsweise Lösemittel oder Reaktionsprodukte zu entfernen.

Bei der Herstellung eines erfindungsgemäßen Substrates 1 kann der Klebstoffauftrag auf unterschiedliche Varianten erfolgen. Prinzipiell werden zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Substrates 1 für elektrische Schaltkreise beispielsweise  
10 zumindest eine Papierkeramikschrift 11 und zumindest eine Metall- bzw. Metallisierungsschicht 2, 3 und der zur Herstellung der Klebeverbindungen erforderliche Klebstoff 6a', 6b', 6a'', 6b'' bereitgestellt. Mittels eines vorzugsweise automatisierten Herstellungsverfahrens werden ausgehend hiervon in den nachfolgenden Schritten eine Klebeverbindung über zumindest eine Klebstoffschicht  
15 6, 6a, 6b zwischen der zumindest eine Papierkeramikschrift 11 und zumindest eine Metall- bzw. Metallisierungsschicht 2, 3 erzeugt. Die Erzeugung der Klebstoffschicht 6, 6a, 6b bzw. der hierzu erforderliche Klebstoffauftrag 6a', 6a'', 6b', 6b'' und damit auch das Verfüllen der porenförmigen Hohlräume der Papierkeramikschrift 11 kann mittels unterschiedlicher Verfahrensvarianten erfolgen.

20 Beispielsweise kann in einer ersten Ausführungsvariante der Klebstoff 6a'', 6b'' ausschließlich auf die jeweilige Oberflächenseite der Metallschicht 2, 3 aufgebracht werden und im Anschluss daran diese dann mit der Ober- bzw. Unterseite 11a, 11b der Papierkeramikschrift 11 verklebt werden. Alternativ hierzu kann der Klebstoff  
25 6a', 6b' ausschließlich auf der Ober- und/oder Unterseite 11a, 11b der Papierkeramikschrift 11 aufgetragen werden und dann darauf die jeweilige Metallschicht 2, 3 hiermit verklebt werden. Analog hierzu kann der Klebstoff 6a', 6b', 6a'', 6b'' gemäß der in den Figuren 2a bis 2c dargestellten Ausführungsvariante sowohl auf der Ober- und/oder Unterseite 11a, 11b der Papierkeramikschrift 11 als  
30 auch auf der Metallschicht 2, 3 aufgetragen werden.

Durch entsprechendes Fügen der mit dem jeweiligen Klebstoffauftrag 6a', 6b', 6a'', 6b'' versehenen Papierkeramikschrift 11 mit den Metallschichten 2, 3 entstehen

dann die gewünschten Klebstoffschichten 6a, 6b, welche sich aus den Klebstoffaufträgen 6a', 6b', 6a'', 6b'' zusammensetzen und neben der Herstellung der mechanischen Verbindung zwischen der Papierkeramikschrift 11 und der jeweiligen Metallschicht 2, 3 darüber hinaus ein zumindest oberflächiges Verfüllen  
5 der porenförmigen Hohlräume in der Papierkeramikschrift 11 gewährleisten.

Schließlich ist auch denkbar den Klebstoff 6a', 6b' nur über die Oberseite 11a oder die Unterseite 11b der Papierkeramikschrift 11 aufzubringen und diesen über die porenförmigen Hohlräume auf die jeweils gegenüberliegende Unter- bzw. Oberseite  
10 11b, 11a zu transportieren, d.h. die Papierkeramikschrift 11 mittels eines einseitigen Klebstoffauftrags 6a', 6b' zu übersättigen. Bei dieser Ausführungsvariante ist ein nahezu vollständiges Verfüllen der porenförmigen Hohlräume der Papierkeramikschrift 11 erforderlich.

15 Die mit dem jeweiligen Klebstoffauftrag versehenen Schichten, insbesondere der Papierkeramikschrift 11 und/oder der Metallschichten 2, 3 werden vorzugsweise unter Verwendung eines Laminationsprozess gefügt, und zwar unter einem vorgegebenen Druck und/oder Temperatur. Der Druck ist hierbei derart bemessen, dass eine flächenmäßig homogene und blasenfreie Anbindung der Metallschichten 2,  
20 3 an der Papierkeramikschrift 11 gewährleistet ist. Vorzugsweise wird hierbei die Durchbiegung des Substrats 1 auf ein Minimum reduziert. Beispielsweise können Rollen- und/oder Flachlaminatoren beim Laminationsprozess zum Einsatz kommen.

Als Klebstoffe zur Erzeugung der Klebstoffschicht 6, 6' können unterschiedliche  
25 Klebstoffe Verwendung finden, die nach dem Aushärten eine Temperaturstabilität von mindestens 100°C aufweisen. Beispielsweise können chemisch und/oder physikalisch aushärtbare Klebstoffe aus der Gruppe der Polyurethane, Epoxidharze, Polyimide und Methylmetacrylat verwendet werden, die als ein oder zwei Komponentenkleber aufgetragen werden und unter Temperaturerhöhung und/oder  
30 Druckerhöhung aushärten. Die entsprechend ausgehärteten Klebstoffschichten 6, 6a, 6b zwischen den Metallschichten 2, 3 und der Papierkeramikschrift 11 weisen dann vorzugsweise eine Temperaturstabilität von 100°C bis 350 °C auf. Ferner können zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit der Klebstoffschicht 6, 6a, 6b dem jeweils

verwendeten Klebstoff feindisperse Partikel, die zwar elektrisch nicht-leitend ausgebildet sind, jedoch eine gute Wärmeleitfähigkeit aufweisen, und zwar beispielsweise  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ALN oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , beigemischt werden. Bevorzugt finden jedoch Kleber bzw. Klebstoffe niedriger Viskosität Anwendung, und zwar

5 vorzugsweise kleiner 30 Pas, um die poröse Ober- und Unterseite 11a, 11b der Papierkeramikschrift 5 zu verfüllen und damit die Isolationsfestigkeit des Substrates 1 zu erhöhen. Auch können zur Herstellung der Klebstoffschichten 6, 6a, 6b unterschiedliche Klebstoffe verwendet werden, welche beispielsweise ein unterschiedliche Viskosität aufweisen. So sollten vorzugsweise die zum Verfüllen der

10 porenförmigen Hohlräume und Herstellen der Klebeverbindung vorgesehenen Klebstoffe 6a', 6b', die direkt auf die Ober- und/oder Unterseite 11a, 11b der Papierkeramikschrift 11 aufgetragen werden, eine niedrige Viskosität aufweisen, um ein einfaches Eindringen in die porenförmigen Hohlräume zu gewährleisten. Beim Aufbringen eines zusätzlichen Klebstoffes 6a'', 6b'' auf die Metallschichten 2, 3 zur

15 Herstellung der Klebstoffschichten 6a, 6b können dann unterschiedliche und/oder dickflüssigere Klebstoffe mit einer höheren Viskosität Anwendung finden.

Die Metallschichten bzw. Metallisierungsschichten 2, 3 sind beispielsweise unter Verwendung von dünnen Metallblechen oder Metallfolien hergestellt. Als

20 Ausgangsmaterialien können beispielsweise Kupfer, Aluminium, Gold, Silber Zinn, Zink, Molybdän, Wolfram, Cr oder deren Legierungen verwendet werden. Auch ist die Verwendung von Kompositen, d.h. Laminaten oder pulvermetallurgische Mischungen aus verschiedenen Metallen möglich. Die verwendeten Metallschichten 2, 3 weisen abhängig vom jeweils verwendeten Material Schichtdicken  $d_2$  zwischen

25  $10\mu\text{m}$  bis 5mm auf. Auch können an sich bekannte Widerstandslegierungsmaterialien, die unter den Produktbezeichnungen Manganin, Ceranin oder Isohm vertrieben werden, zur Herstellung der Metallschichten 2, 3 Anwendung finden.

30 Die Ober- und Unterseite 11a, 11b der Papierkeramikschrift 5 können mit aus unterschiedlichen Metallen hergestellten Metallschichten 2, 3 oder Laminat- oder Kompositschichten verklebt werden, beispielsweise eine Kombination aus einer Kupferschicht und einer Aluminiumschicht oder eine Kombination aus einer

Manganinschicht und einer Aluminiumschicht. Die Schichtdicken  $d_2$  der Metallschichten 2, 3 können gleich oder unterschiedlich sein, und zwar unabhängig von Schichtdicke  $d_1$  der papiertechnisch hergestellten Keramik bzw. Papierkeramiksicht 11.

5

Beispielsweise kann die zweite Metallschicht 3 oder Verbund- bzw. Kompositschicht einen Kühlkörper ausbilden oder aufweisen, wobei die den Kühlkörper bildende Metallschicht auf ihrer der Klebstoffschicht 6' gegenüberliegenden Oberflächenseite eine Profilierung zur Oberflächenvergrößerung aufweisen kann, die

10 unterschiedlichster Gestalt, insbesondere im Hinblick auf Form, Anordnung und Tiefe vorhandener Ausnehmungen ausgebildet sein kann.

15

Die erfindungsgemäßen Substrate 1 dienen als Leiterplatten für elektrische oder elektronische Schaltkreise oder Schaltungsmodule, insbesondere für elektronische Leistungsschaltungen. Hierzu wird zumindest die erste Metallschicht 2 mittels an sich bekannter Maskierungs- und Ätztechnologien in mehrere

20 Metallisierungsabschnitte strukturiert, die beispielsweise Leiterbahnen, Kontakt- und/oder Anschlussflächen ausbilden. Vorzugsweise erfolgt die Strukturierung der ersten Metallschicht 2 nach der Herstellung des Substrates 1. Aufgrund der sehr dünnen Papierkeramiksicht 11 wird vorzugsweise nur eine der Metallisierungen bzw. Metallschicht 2, 3 des Substrates 1 strukturiert, um eine ausreichende Stabilität des Substrates 1 zu gewährleisten. Bei einer entsprechenden, stabilitätsverstärkenden Zwischenschicht ist jedoch auch eine Strukturierung beider Metallisierungen bzw. Metallschichten 2, 3 des Substrates 1 möglich.

25

Diese Art des Strukturierens zählt zu den subtraktiven Verfahren beim dem in einem nasschemischen Prozess ein Teil der Metallisierung entfernt oder geschwächt wird. Demgegenüber können für o.g. Substrate 1 auch durch additive Verfahren wie beispielsweise eine galvanische Abscheidung zum Einsatz kommen um lokal oder

30 ganzflächig die Schichtdicke der Metallisierung zu erhöhen. Dies kann z.B. auch durch Auflöten von Formteilen an definierten Stellen des strukturierten Substrats erfolgen.

Auch ist eine Herstellung der erfindungsgemäßen Substrate 1 in Form von Mehrfachsubstraten möglich, welche nach erfolgter Fertigung zu den gewünschten Substraten 1 vereinzelt werden. Die Vereinzelung erfolgt bei den erfindungsgemäßen Substraten 1 beispielsweise mittels mechanischer Bearbeitungsvorgänge wie

5 beispielsweise Sägen, Schneiden oder Stanzen oder unter Verwendung einer Lasereinheit oder einer Wasserstrahlschneide. Demnach erstreckt sich die unstrukturierte Metallschicht 7 unterschiedlich zum Stand der Technik vorzugsweise auch bis zum Rand der Schnittkante des jeweiligen Substrates 1.

10 Bei einer alternativen Ausführungsform der erfindungsgemäß verbesserten Substrate 10 gemäß der Fig. 2 weist das Substrat 10 zumindest eine Verbundschicht 12 mit einer Metallschicht 13 und zumindest einer Aluminiumschicht 14 auf, die mittels einer Klebstoffschicht 6 mit der Papierkeramikschi

15 Die Aluminiumschicht 14 der Verbundschicht 12 kann zumindest teilweise eloxiert ausgebildet sein, so dass eine Eloxalschicht 15 entsteht, die über die Klebstoffschicht 16 mit der Papierkeramikschi

20 Klebeverbindung zwischen der Papierkeramikschi

gewährleistet. Hierzu weist die Eloxalschicht 15 eine Schichtdicke zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 15  $\mu\text{m}$  auf.

Auch können durch Verwendung einer entsprechenden Prozesstemperatur von

25 120°C bis zu 160°C bestehende Risse und/oder porenförmige Hohlräume in der Papierkeramikschi

Klebstoff 6a', 6b' verfüllt werden. Die Temperaturerhöhung kann hierbei stufenartig oder kontinuierlich über einen vorgegebenen Zeitraum erfolgen. Vorteilhaft erfolgt bei einer stufenartigen Temperaturerhöhung ein Ausdampfen von im Kleber

30 eventuell enthaltener Lösemittel bzw. Verdünner. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit der verwendeten Klebstoffe können dieser in einer Ausführungsvariante der Erfindung auch mit Nanofasern angereicht sein.

In einer weiteren Ausführungsvariante weist die jeweilige Klebstoffschicht 6 zumindest zwei unterschiedliche Klebstoffe auf, die vorzugsweise schichtartig hintereinander aufgetragen werden. Beispielsweise können Klebstoffe unterschiedlicher Viskosität Verwendung finden, wobei der eine Klebstoff mit

5 geringer Viskosität zum Verfüllen der porenförmigen Hohlräume in der Papierkeramikschiht 11 und der weitere Klebstoff mit höher Viskosität zur Herstellung der Klebeverbindung des Schichtenverbundes vorgesehen wird.

Es versteht sich, dass mittels des beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens auch

10 die Herstellung von Substraten 1 mit unterschiedlichsten Schichtaufbauten und insbesondere der Aufbau von Modulen umfassend mehrere Einzel-Substrate 1 möglich ist.

Neben dem beschriebenen zwei- oder dreischichtigen Substraten 1, die über

15 entsprechende Klebstoffverbindungen miteinander verbunden sind, können auch mehrere Lagen aus abwechselnden Metallschichten und papiertechnisch hergestellten Keramiksichten vorgesehen werden. Dadurch können beispielsweise innerhalb des Substrates 1 befindliche Leiterbahnen geschaffen werden, die mit elektrischer Durchkontaktierungen, so genannten Via's mit der äußeren elektrischen

20 Beschaltung des Substrates 1 verbunden sind.

Auch können mehrschichtige Verbundschichten 12 zum Einsatz kommen, die unterschiedliche Metallschichten aufweisen und über weitere, an sich bekannte Verbindungstechnologien wie beispielsweise eine DCB- oder AMB-Verbindung

25 miteinander flächig verbunden sind.

Auch können beispielsweise ein Metallschicht 2 und eine Papierkeramikschiht 11 aufweisende erfindungsgemäße Substrate 1 direkt auf einen Kühlkörper geklebt, gefügt oder gelötet werden, und zwar unter Verwendung einer

30 hochtemperaturstabilen Verbindungsschicht bzw. einer entsprechenden Verbindungstechnologie.

Zur Minimierung der Porosität der Papierkeramikschrift 11 vor der Herstellung des erfindungsgemäßen Substrates 1 können weitere Vorbehandlungen durchgeführt werden, und zwar kann dies noch im Papierzustand und/oder auch an der bereits erzeugten Keramik erfolgen.

5

Im Papierzustand kann ein dem Papierherstellungsprozess nachgeschaltetes Pressen, beispielsweise mittels Kalandrieren oder eine Beschichtung des Papier zu einer Verringerung der porenförmigen Hohlräume beitragen.

- 10 Zur Reduzierung der Restporosität kann die bereits gesinterte Papierkeramikschrift 11 beispielsweise noch ein- oder beidseitig beschichtet werden, beispielsweise mittels Sol-Gel-Technologie, Tauchen, Sprühen oder Streichen. Im Anschluss daran ist jedoch ein erneutes Sintern der beschichteten Papierkeramikschrift erforderlich. Auch können die porenförmigen Hohlräume zumindest teilweise mit artgleichen
- 15 oder anderen keramischen Materialien verfüllt werden, und zwar beispielsweise mittels Suspensionen aus feinen keramischen Pulvern oder auch Glaspulver an mit Korngrößen die deutlich unter der durch die Zellulosefasern verursachten Porengröße von  $> 5\mu\text{m}$  liegen. Alternativ bieten sich auch Materialien wie Wasserglas oder organische, aushärtbare Materialien an.

20

Die Erfindung wurde voranstehend an Ausführungsbeispielen beschrieben. Es versteht sich, dass zahlreiche Änderungen sowie Abwandlungen möglich sind, ohne dass dadurch der der Erfindung zugrunde liegend Erfindungsgedanke verlassen wird.

**Bezugszeichenliste**

|    |                      |                                                  |
|----|----------------------|--------------------------------------------------|
|    | 1, 10                | Substrat                                         |
| 5  | 2                    | erste Metallschicht bzw. Metallisierungsschicht  |
|    | 3                    | zweite Metallschicht bzw. Metallisierungsschicht |
|    | 6, 6a, 6b            | Klebstoffschicht                                 |
|    | 6a', 6a'', 6b', 6b'' | Klebstoff bzw. Klebstoffauftrag                  |
|    | 11                   | Papierkeramikschrift                             |
| 10 | 12                   | Verbundschicht                                   |
|    | 13                   | Metallschicht                                    |
|    | 14                   | Aluminiumschicht                                 |
|    | 15                   | Eloxalschicht                                    |
| 15 | d1 – d3              | Schichtdicken                                    |

### Patentansprüche

1. Substrat (1, 10) für elektrische Schaltkreise umfassend zumindest eine  
5 Metallschicht (2, 3, 14) und eine mit der zumindest einen Metallschicht (2, 3, 14) flächig verbundene Papierkeramikschi-  
14 chicht (11) mit einer Ober- und Unterseite (11a, 11b), wobei die Papierkeramikschi-  
15 chicht (11) eine Vielzahl von porenförmigen Hohlräumen aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die  
zumindest eine Metallschicht (2, 3, 14) über zumindest eine Klebstoffschicht  
(6, 6a, 6b) mit der Papierkeramikschi-  
10 chicht (11) verbunden ist, die durch Auftragen zumindest eines Klebstoffes (6a', 6a'', 6b', 6b'') auf die  
Metallschicht (2, 3, 14) und/oder auf die Papierkeramikschi-  
15 chicht (11) hergestellt ist, wobei mittels des aufgetragenen Klebstoffes (6a', 6a'', 6b', 6b'') die  
porenförmigen Hohlräume in der Papierkeramikschi-  
20 chicht (11) zumindest oberflächenseitig verfüllt sind.
2. Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Papierkeramikschi-  
25 chicht nach dem Verfüllen mit Klebstoff (6a', 6a'', 6b', 6b'') eine Porosität unter 10%, vorzugsweise unter 5% aufweist.
3. Substrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die  
zumindest eine Metallschicht (14) mit zumindest einer weiteren Metallschicht  
(13) zu einer Verbundschicht (12) verbunden ist.
4. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die  
25 Papierkeramikschi-  
chicht (11) eine Schichtdicke (d1) zwischen 50  $\mu\text{m}$  und 600  
 $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 80  $\mu\text{m}$  und 150  $\mu\text{m}$ .
5. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die  
30 Papierkeramikschi-  
chicht (11) ein E-Modul zwischen 90 GPa und 150 GPa aufweist.

6. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Papierkeramikschrift (11) aus einem mit einem sinterfähigen keramischen Füllstoffen angereicherten Papiergefüge mittels thermischer Umsetzung hergestellt ist, wobei der Anteil des sinterfähigen keramischen Füllstoffe des angereicherten Papiergefüges größer 80 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 80 und 90 Gew.-% beträgt.
7. Substrat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als keramische Füllstoffe des Papiergefüges  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{BeO}$  oder eine Kombination dessen sowie zugehörige typische Sinterhilfsmittel, beispielsweise  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  vorgesehen sind.
8. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Papierkeramikschrift (11) eine Ober- und Unterseite (11a, 11b) aufweist und die Oberseite (11a) mittels einer Klebstoffschicht (6a) mit einer ersten Metallschicht (2) und die Unterseite (11b) mittels einer weiteren Klebstoffschicht (6b) mit einer zweiten Metallschicht (3) flächig verbunden sind.
9. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Herstellung der Klebstoffschicht (6, 6a, 6b) verwendete Klebstoff (6a', 6a'', 6b', 6b'') eine Viskosität kleiner 30 Pas aufweist.
10. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke (d3) der Klebstoffschicht (6, 6a, 6b) zwischen 1 und 30  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 1 und 10  $\mu\text{m}$  beträgt.
11. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Klebstoffschicht (6, 6a, 6b) aus einem chemisch und/oder physikalisch aushärtbaren Klebstoff aus der Gruppe der Polyurethane, Epoxidharze, Polyimide oder Methacrylat hergestellt ist und/oder dass die Klebstoffschicht (6, 6a, 6b) aus zumindest zwei unterschiedlichen Klebstoffen mit ggf. einer unterschiedlichen Viskosität hergestellt ist.

12. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Eindringtiefe des Klebstoffes (6a', 6b') in die Papierkeramikschi-  
5 chicht (11) zumindest ein Drittel der an die Klebstoffschicht (6a, 6b) anschließenden Schichtdicke (d1) der Papierkeramikschi-  
chicht (11) beträgt.

13. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die porenförmigen Hohlräume in der Papierkeramikschi-  
10 chicht (11) nahezu vollständig mit Klebstoff (6a', 6b') gefüllt sind.

14. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine Metallschicht (2, 3, 13, 14) aus Kupfer, Aluminium, Gold, Silber Zinn, Zink, Molybdän, Wolfram, Cr oder deren Legierungen hergestellt ist.

15. Substrat nach einem der Ansprüche 3 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbundschicht (12) eine Metallschicht (13) und zumindest einer Aluminiumschicht oder Aluminiumlegierungsschicht (14) aufweist.

16. Substrat nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht (13) als Kupferschicht oder Kupferlegierungsschicht (13) mit einer Schichtdicke zwischen 35  $\mu\text{m}$  und 2 mm und die Aluminiumschicht oder Aluminiumlegierungsschicht (14) eine Schichtdicke zwischen 10  $\mu\text{m}$  und 300  $\mu\text{m}$  aufweist.

17. Substrat nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumschicht (14) der Verbundschicht (12) zur Erzeugung einer Eloxalschicht (15) an der der Metallschicht (13) gegenüberliegenden Oberfläche eloxiert ist.

18. Verfahren zur Herstellung eines Substrates für elektrische Schaltkreise umfassend zumindest eine Metallschicht (2, 3, 13) und zumindest eine Papierkeramikschi-  
30 chicht (11) mit einer Ober- und Unterseite (11a, 11b), bei dem

zumindest die Ober- oder Unterseite (11a, 11b) mit der zumindest einen Metallschicht (13) flächig verbunden werden, wobei die Papierkeramikschi-  
cht (11) eine Vielzahl von porenförmigen Hohlräumen aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass auf die zumindest eine Metallschicht (2, 3, 14) und/oder  
auf die Ober- und/oder Unterseite (11a, 11b) der Papierkeramikschi-  
cht (11) Klebstoff (6a', 6a'', 6b', 6b'') zur Herstellung zumindest einer Klebstoffschicht  
(6, 6a, 6b) flächig aufgetragen wird, und zwar derart, dass mittels des  
aufgetragenen Klebstoffes (6a', 6a'', 6b', 6b'') die porenförmigen Hohlräume  
in der Papierkeramikschi-  
cht (11) zumindest oberflächenseitig verfüllt werden.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff  
(6a'', 6b'') ausschließlich auf die Oberflächenseite der zumindest einen  
Metallschicht (2, 3) flächig aufgebracht und anschließend mit der Ober- oder  
Unterseite (11a, 11b) der Papierkeramikschi-  
cht (11) verklebt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff (6a',  
6b') ausschließlich auf die Ober- und/oder Unterseite (11a, 11b) der  
Papierkeramikschi-  
cht (11) flächig aufgebracht und anschließend mit der  
zumindest einen Metallschicht (2, 3) verklebt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff (6a',  
6a'', 6b', 6b'') sowohl auf die Oberflächenseite der zumindest einen  
Metallschicht (2, 3) als auch auf die Ober- und/oder Unterseite (11a, 11b) der  
Papierkeramikschi-  
cht (11) flächig aufgebracht und anschließend beide  
miteinander verklebt werden.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass auf die  
zumindest eine Metallschicht (2, 3) und die Ober- und/oder Unterseite (11a,  
11b) der Papierkeramikschi-  
cht (11) zumindest zwei unterschiedliche  
Klebstoffe aufgetragen werden, wobei die Viskosität des auf die  
Papierkeramikschi-  
cht (11) aufgetragenen Klebstoffes (6a', 6b') vorzugsweise

geringer als die Viskosität des auf die Metallschicht (2, 3) aufgetragenen Klebstoffes (6a'', 6b'') ist.

- 5 23. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass ausschließlich über die Ober- oder Unterseite (11a, 11b) der Papierkeramikschrift (11) flächig Klebstoff (6a', 6b') aufgebracht wird, wobei die Klebstoffmenge derart bemessen ist, dass die porenförmigen Hohlräume nahezu vollständig verfüllt sind.
- 10 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendete Klebstoffmenge derart eingestellt wird, dass im verbundenen Zustand eine Klebstoffschicht (6, 6a, 6b) mit einer Schichtdicke (d3) im Bereich zwischen 1 und 30  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 1 und 10  $\mu\text{m}$  entsteht.
- 15 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die porenförmigen Hohlräume der Papierkeramikschrift (11) derart mit Klebstoff (6a', 6a'', 6b', 6b'') verfüllt werden, dass die Papierkeramikschrift (11) nach dem Verfüllen eine Porosität unter 10%, vorzugsweise unter 5% aufweist.
- 20 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass mittels des aufgetragenen Klebstoffes (6a', 6b') die porenförmigen Hohlräume entlang mindestens eines Drittels der Schichtdicke (d1) der Papierkeramikschrift 11 verfüllt werden.
- 25

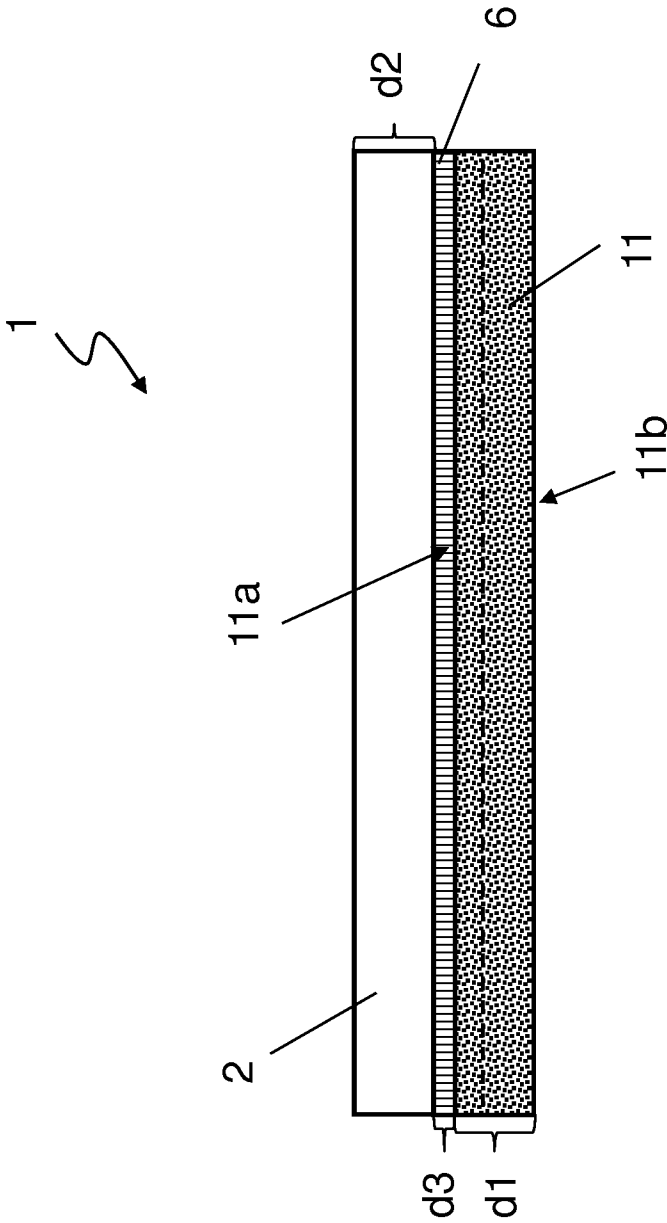


Fig. 1

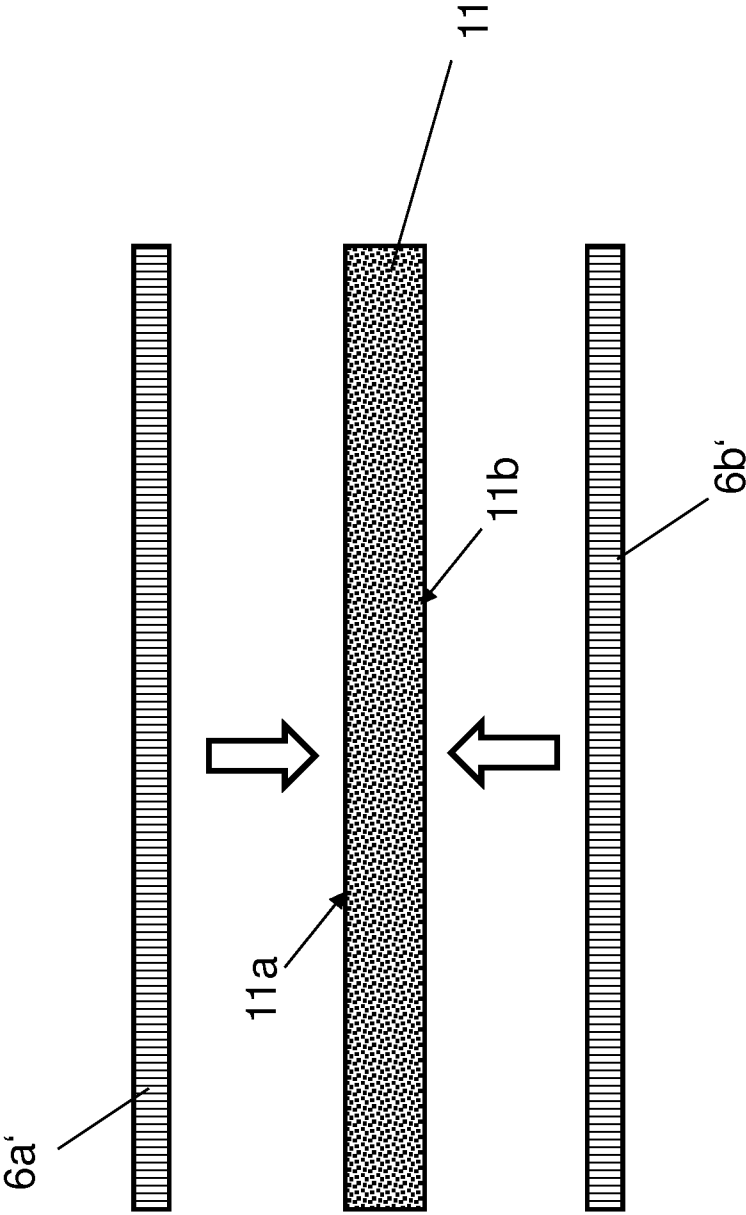


Fig. 2a

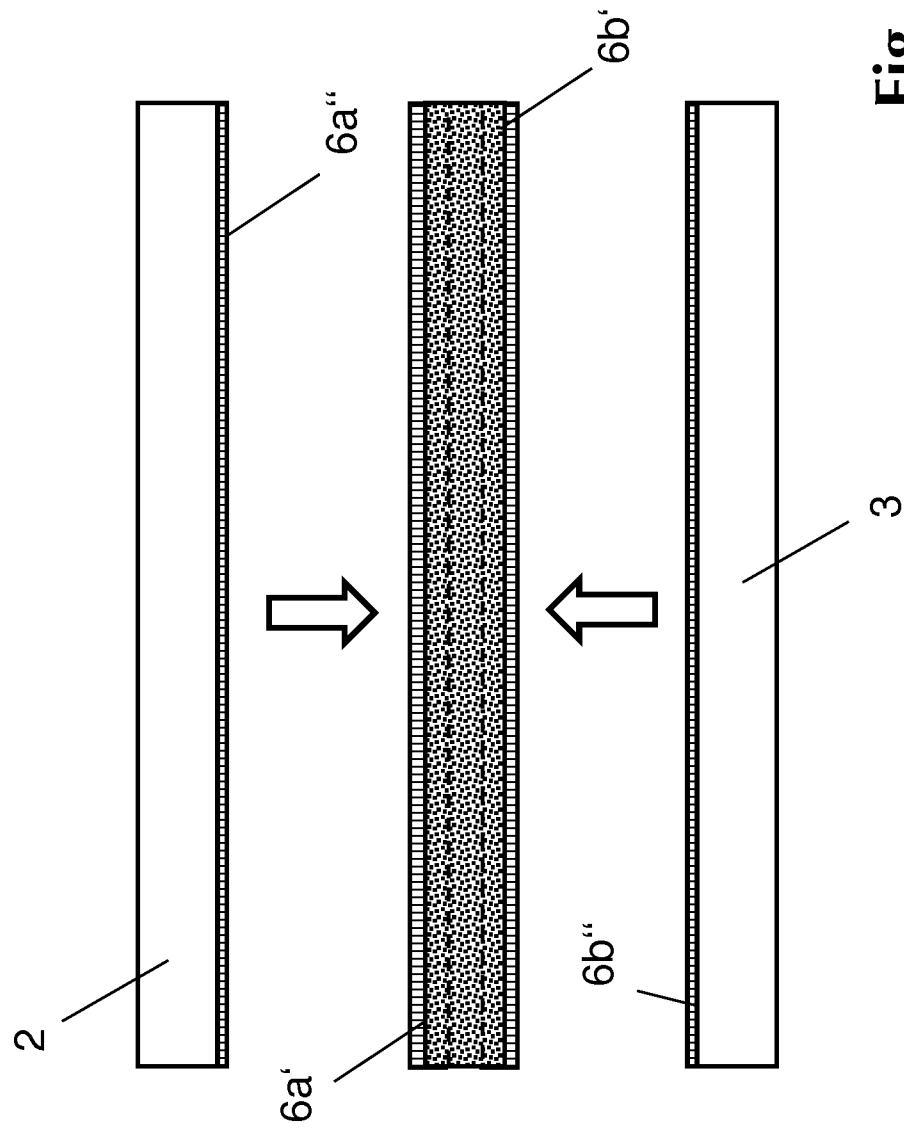


Fig. 2b

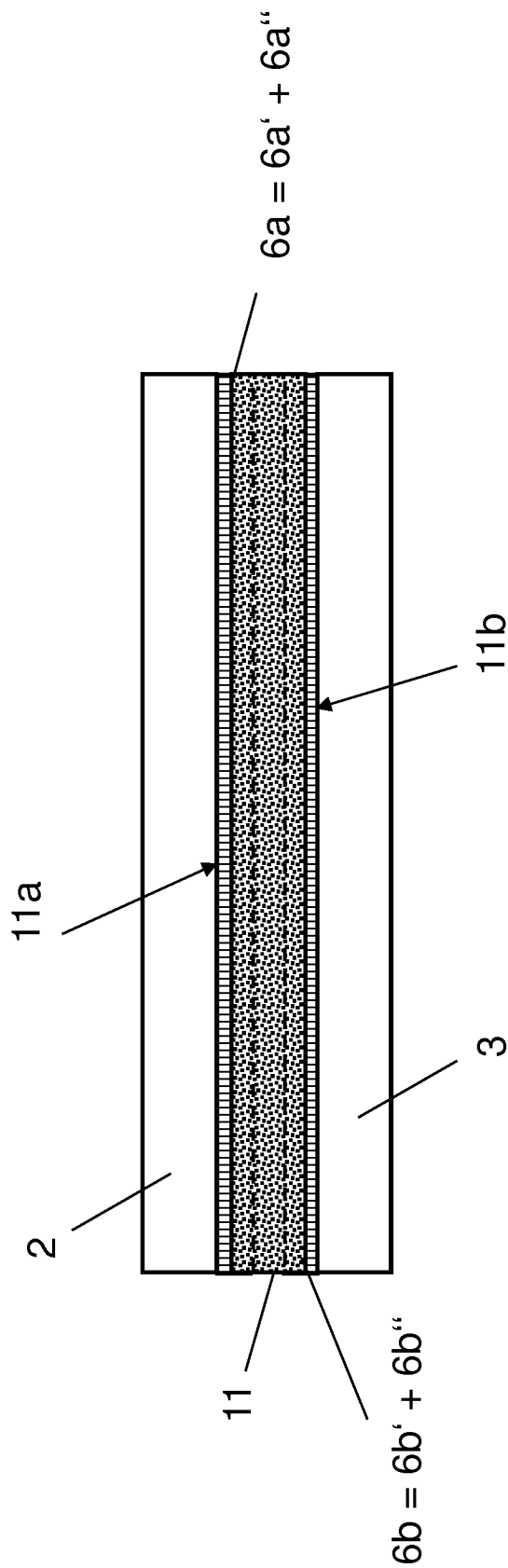


Fig. 2c

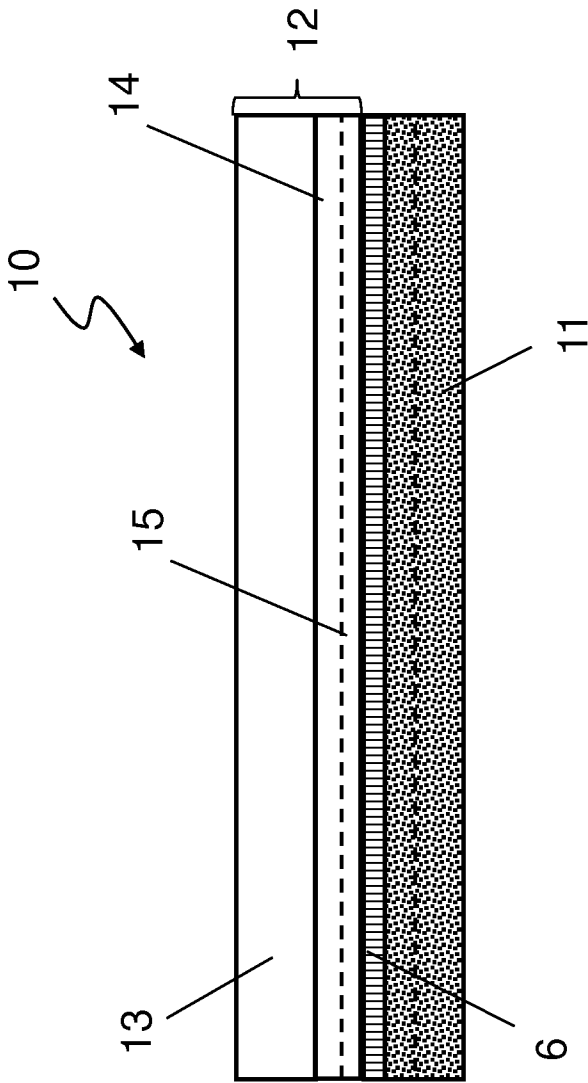


Fig. 3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/067074

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. B32B5/12 B32B5/20 B32B7/12 B32B9/00 B32B9/04<br>B32B9/06 B32B29/08<br>ADD.<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                       |   |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                              |   |                                                                                                                                                                                                             |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>B32B H05K H01L C25D<br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                       |   |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                              |   |                                                                                                                                                                                                             |      |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td style="vertical-align: top;">           EP 0 786 505 A2 (GORE &amp; ASS [US])<br/>           30 July 1997 (1997-07-30)<br/><br/>           page 2, lines 14-19<br/>           page 4, line 6 - page 5, line 17<br/>           page 5, line 40 - page 6, line 7<br/>           page 7, lines 50-54<br/>           page 9, lines 19-24<br/>           figures 1-5; examples 5-7<br/>           page 3, lines 9-14<br/>           -----         </td> <td style="vertical-align: top;">           1-3,8,<br/>           11,14,<br/>           18-21,25         </td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td style="vertical-align: top;">           EP 0 217 311 A2 (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND [JP]) 8 April 1987 (1987-04-08)<br/>           page 1, line 5 - page 13, line 9<br/>           page 23, line 23 - page 29, line 14<br/>           page 37, line 3 - page 43, line 11<br/>           -----<br/>           -/--         </td> <td style="vertical-align: top;">           1-26         </td> </tr> </tbody> </table>                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                               | Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Relevant to claim No. | X | EP 0 786 505 A2 (GORE & ASS [US])<br>30 July 1997 (1997-07-30)<br><br>page 2, lines 14-19<br>page 4, line 6 - page 5, line 17<br>page 5, line 40 - page 6, line 7<br>page 7, lines 50-54<br>page 9, lines 19-24<br>figures 1-5; examples 5-7<br>page 3, lines 9-14<br>----- | 1-3,8,<br>11,14,<br>18-21,25 | X | EP 0 217 311 A2 (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND [JP]) 8 April 1987 (1987-04-08)<br>page 1, line 5 - page 13, line 9<br>page 23, line 23 - page 29, line 14<br>page 37, line 3 - page 43, line 11<br>-----<br>-/-- | 1-26 |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Relevant to claim No.                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                       |   |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                              |   |                                                                                                                                                                                                             |      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | EP 0 786 505 A2 (GORE & ASS [US])<br>30 July 1997 (1997-07-30)<br><br>page 2, lines 14-19<br>page 4, line 6 - page 5, line 17<br>page 5, line 40 - page 6, line 7<br>page 7, lines 50-54<br>page 9, lines 19-24<br>figures 1-5; examples 5-7<br>page 3, lines 9-14<br>-----                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 1-3,8,<br>11,14,<br>18-21,25                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                       |   |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                              |   |                                                                                                                                                                                                             |      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | EP 0 217 311 A2 (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND [JP]) 8 April 1987 (1987-04-08)<br>page 1, line 5 - page 13, line 9<br>page 23, line 23 - page 29, line 14<br>page 37, line 3 - page 43, line 11<br>-----<br>-/--                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 1-26                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                       |   |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                              |   |                                                                                                                                                                                                             |      |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.         </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                       |   |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                              |   |                                                                                                                                                                                                             |      |
| <table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">           * Special categories of cited documents :<br/><br/>           "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br/>           "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br/>           "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br/>           "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br/>           "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed         </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">           "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br/><br/>           "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br/>           "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br/><br/>           "&amp;" document member of the same patent family         </td> </tr> </table> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                               | * Special categories of cited documents :<br><br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br><br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br><br>"&" document member of the same patent family |                       |   |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                              |   |                                                                                                                                                                                                             |      |
| * Special categories of cited documents :<br><br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br><br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br><br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                       |   |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                              |   |                                                                                                                                                                                                             |      |
| Date of the actual completion of the international search<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">18 August 2016</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Date of mailing of the international search report<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">26/08/2016</div> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                       |   |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                              |   |                                                                                                                                                                                                             |      |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Authorized officer<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Joly, Florence</div>                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                       |   |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                              |   |                                                                                                                                                                                                             |      |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/067074

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                         |                       |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                      | Relevant to claim No. |
| A                                                    | US 2009/011208 A1 (HOFENAUER ANDREAS [DE] ET AL) 8 January 2009 (2009-01-08)<br>cited in the application<br>the whole document<br>----- | 1-26                  |
| A                                                    | US 2014/345914 A1 (MEYER ANDREAS [DE] ET AL) 27 November 2014 (2014-11-27)<br>the whole document<br>-----                               | 1-26                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/067074

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date           |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|-------------------------------|
| EP 0786505                                | A2                  | 30-07-1997                 | EP 0786505 A2 30-07-1997      |
|                                           |                     | JP H1017838 A              | 20-01-1998                    |
|                                           |                     | US 5879794 A               | 09-03-1999                    |
| -----                                     |                     |                            |                               |
| EP 0217311                                | A2                  | 08-04-1987                 | CA 1284089 C 14-05-1991       |
|                                           |                     | DE 3689501 D1              | 17-02-1994                    |
|                                           |                     | DE 3689501 T2              | 11-08-1994                    |
|                                           |                     | EP 0217311 A2              | 08-04-1987                    |
|                                           |                     | US 4803115 A               | 07-02-1989                    |
| -----                                     |                     |                            |                               |
| US 2009011208                             | A1                  | 08-01-2009                 | DE 102006022598 A1 19-04-2007 |
|                                           |                     | EP 1934156 A1              | 25-06-2008                    |
|                                           |                     | US 2009011208 A1           | 08-01-2009                    |
|                                           |                     | WO 2007042105 A1           | 19-04-2007                    |
| -----                                     |                     |                            |                               |
| US 2014345914                             | A1                  | 27-11-2014                 | CN 103889927 A 25-06-2014     |
|                                           |                     | DE 102012102611 A1         | 22-08-2013                    |
|                                           |                     | EP 2814788 A1              | 24-12-2014                    |
|                                           |                     | JP 2014534946 A            | 25-12-2014                    |
|                                           |                     | KR 20140096074 A           | 04-08-2014                    |
|                                           |                     | US 2014345914 A1           | 27-11-2014                    |
|                                           |                     | WO 2013120486 A1           | 22-08-2013                    |
| -----                                     |                     |                            |                               |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                     |
| INV.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | B32B5/12<br>B32B9/06                                                                                                                                                                                                                                                                              | B32B5/20<br>B32B29/08                               |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | B32B7/12                                                                                                                                                                                                                                                                                          | B32B9/00                                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | B32B9/04                                            |
| ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                     |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                     |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                     |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br>B32B H05K H01L C25D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                     |
| Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                     |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                     |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                     |
| Kategorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                                                                | Betr. Anspruch Nr.                                  |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | EP 0 786 505 A2 (GORE & ASS [US])<br>30. Juli 1997 (1997-07-30)<br><br>Seite 2, Zeilen 14-19<br>Seite 4, Zeile 6 - Seite 5, Zeile 17<br>Seite 5, Zeile 40 - Seite 6, Zeile 7<br>Seite 7, Zeilen 50-54<br>Seite 9, Zeilen 19-24<br>Abbildungen 1-5; Beispiele 5-7<br>Seite 3, Zeilen 9-14<br>----- | 1-3,8,<br>11,14,<br>18-21,25                        |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | EP 0 217 311 A2 (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND [JP]) 8. April 1987 (1987-04-08)<br>Seite 1, Zeile 5 - Seite 13, Zeile 9<br>Seite 23, Zeile 23 - Seite 29, Zeile 14<br>Seite 37, Zeile 3 - Seite 43, Zeile 11<br>-----<br>-/-                                                                           | 1-26                                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                     |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                     |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
| 18. August 2016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 26/08/2016                                          |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Joly, Florence |

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |                                                                                                                                |                    |
|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Kategorie*                                            | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                             | Betr. Anspruch Nr. |
| A                                                     | US 2009/011208 A1 (HOFENAUER ANDREAS [DE] ET AL) 8. Januar 2009 (2009-01-08)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument | 1-26               |
| A                                                     | US 2014/345914 A1 (MEYER ANDREAS [DE] ET AL) 27. November 2014 (2014-11-27)<br>das ganze Dokument                              | 1-26               |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/067074

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0786505                                         | A2                            | 30-07-1997                        | EP 0786505 A2 30-07-1997      |
|                                                    |                               | JP H1017838 A                     | 20-01-1998                    |
|                                                    |                               | US 5879794 A                      | 09-03-1999                    |
| EP 0217311                                         | A2                            | 08-04-1987                        | CA 1284089 C 14-05-1991       |
|                                                    |                               | DE 3689501 D1                     | 17-02-1994                    |
|                                                    |                               | DE 3689501 T2                     | 11-08-1994                    |
|                                                    |                               | EP 0217311 A2                     | 08-04-1987                    |
|                                                    |                               | US 4803115 A                      | 07-02-1989                    |
| US 2009011208                                      | A1                            | 08-01-2009                        | DE 102006022598 A1 19-04-2007 |
|                                                    |                               | EP 1934156 A1                     | 25-06-2008                    |
|                                                    |                               | US 2009011208 A1                  | 08-01-2009                    |
|                                                    |                               | WO 2007042105 A1                  | 19-04-2007                    |
| US 2014345914                                      | A1                            | 27-11-2014                        | CN 103889927 A 25-06-2014     |
|                                                    |                               | DE 102012102611 A1                | 22-08-2013                    |
|                                                    |                               | EP 2814788 A1                     | 24-12-2014                    |
|                                                    |                               | JP 2014534946 A                   | 25-12-2014                    |
|                                                    |                               | KR 20140096074 A                  | 04-08-2014                    |
|                                                    |                               | US 2014345914 A1                  | 27-11-2014                    |
|                                                    |                               | WO 2013120486 A1                  | 22-08-2013                    |