

(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
8. Februar 2001 (08.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/09060 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C04B 41/85, H01C 17/065 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECK, Walter [DE/DE]; Am Hang 2, D-88524 Uttenweiler (DE). HENNIG, Joachim [DE/DE]; Nelkenstrasse 41, D-72764 Reutlingen (DE). KRÜGER, Klaus [DE/DE]; Pestalozzistrasse 76, D-72762 Reutlingen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/02151 (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Juli 2000 (01.07.2000) (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 35 677.7 29. Juli 1999 (29.07.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, D-70442 Stuttgart (DE).
- Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PASTE FOR SCREENPRINTING ELECTRIC STRUCTURES ONTO CARRIER SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: PASTE FÜR DEN SIEBDRUCK VON ELEKTRISCHEN STRUKTUREN AUF TRÄGERSUBSTRATEN

(57) Abstract: A paste for screenprinting electric structures onto carrier substrates, especially ceramic substrates, containing a mixture of inorganic solid particles having a high sintering temperature which are dispersed in a vaporable organic binding agent and an inorganic binding agent having a low sintering temperature which is lower than the sintering temperature of the inorganic solid particles. The inorganic solid particles having a high sintering temperature exist at least partially in the form of fibers. The fiber components in the printing paste increase the solidity and toughness of the printed electric structures, such as resistances and covering layers, which are subsequently burnt.

(57) Zusammenfassung: Es wird eine Paste für den Siebdruck von elektrischen Strukturen auf Trägersubstraten, insbesondere keramischen Trägersubstraten vorgeschlagen, welche eine in einem verdampfbaren organischen Bindemittel dispergierte Mischung von anorganischen Feststoffteilchen mit hoher Sintertemperatur und einem anorganischen Bindemittel mit einer niedrigen Sintertemperatur unterhalb der Sintertemperatur der anorganischen Feststoffteilchen enthält, wobei die anorganischen Feststoffteilchen mit hoher Sintertemperatur wenigstens teilweise in Form von Fasern vorliegen. Durch die Faserbestandteile in der Druckpaste kann die Festigkeit und Bruchsicherheit der aufgedruckten und anschließend gebrannten elektrischen Strukturen, wie beispielsweise Widerstände und Abdeckschichten erhöht werden.



WO 01/09060 A1

5

10

Paste für den Siebdruck von elektrischen Strukturen auf Trä-
gersubstraten

Stand der Technik

15

Die Erfindung betrifft eine Paste für den Siebdruck von elek-
trischen Strukturen auf keramischen Trägersubstraten mit den
im Oberbegriff des unabhängigen Anspruchs 1 angegebenen Merk-
malen.

20

25

30

35

Derartige Pasten werden in der Dickschichttechnik eingesetzt,
um auf keramischen Trägersubstraten elektrische Bauelemente,
wie Widerstände, Kondensatorschichten und Isolierglasschich-
ten zwischen Leiterbahnstrukturen, sowie Abdeck- oder Schutz-
schichten zu erzeugen, welche eine auf dem keramischen Trä-
gersubstrat aufgebrachte elektronische Schaltung nach außen
isolieren. Die Zusammensetzung der bekannten Dickschichtpa-
sten ist beispielsweise beschrieben in „Herbert Reichl; Hy-
bridintegration: Technologie u. Entwurf von Dickschichtschal-
tungen; Hüthig Verlag, Heidelberg, 1988, Seiten 37 bis 63“.
Die Dickschichtpasten werden im Siebdruckverfahren auf ein
Keramiksubstrat aufgedruckt. Die bekannten Pasten bestehen
aus einer Mischung von kleinen Feststoffteilchen mit hohem
Erweichungspunkt beziehungsweise hoher Sintertemperatur und
einem anorganischen Binder, beispielsweise einem Glas mit
niedriger Sintertemperatur, welche in einem verdampfbaren or-
ganischen Bindemittel dispergiert sind. Die Feststoffteilchen

haben typischerweise einen Durchmesser von etwa 0,1 bis 3 μm . Die Dispersionen weisen die Konsistenz einer Paste auf und besitzen eine Rheologie, welche die Paste für den Siebdruck geeignet macht. Die organischen Bindemittel enthalten verschiedene Zusätze wie Lösungsmittel und rheologische Mittel, welche die Druckfähigkeit der Paste vergrößern. Für den Aufdruck von Widerständen werden der Paste außerdem Metalloxide beigemischt, welche die Leitfähigkeit der Widerstandselemente bestimmen. Nach dem Siebdruck werden die aufgedruckten Strukturen in einem Sintervorgang gebrannt, wobei die organischen Bestandteile vollständig aus der Paste verdampfen beziehungsweise pyrolyisieren. Bei einer Temperatur unterhalb der Sinter-
temperatur der Feststoffteilchen aber oberhalb der Sinter-
temperatur des anorganischen Bindemittels wird letzteres er-
weicht und umfließt die nicht sinternden Feststoffteilchen. Die nach dem Abkühlen fertiggestellten elektrischen Strukturen weisen ein anderes thermisches Ausdehnungsverhalten auf als das Trägersubstrat. Bei Temperaturschwankungen kommt es daher häufig zu einer Rißbildung in den Widerstandsstrukturen, wodurch die elektrischen Eigenschaften nachteilig beeinflusst werden. Im Extremfall fällt der Widerstand völlig aus. Risse in einer aufgedruckten Abdeckschicht oder Isolations-
schicht führen zu einem nachteiligen Eindringen von Schadstoffen beziehungsweise einem Kurzschluß der Leiterbahnen.

Vorteile der Erfindung

Mit der erfindungsgemäßen Paste für den Siebdruck von elektrischen Strukturen auf keramischen Trägersubstraten wird vorteilhaft die Zugfestigkeit der aufgedruckten Strukturen um einen Faktor Zehn erhöht und die Gefahr einer Rißbildung oder eines Bruchs der Strukturen vermindert. Die Wahrscheinlichkeit eines Ausfalls der auf dem Trägersubstrat erzeugten Schaltung kann hierdurch deutlich verringert werden, was insbesondere in solchen Fällen bedeutsam ist, in denen das Trä-

gersubstrat mit den aufgedruckten Strukturen im Betrieb sehr starken Temperaturwechselbelastungen oder starken beschleunigenden Kräften ausgesetzt wird, wie dies beispielsweise in der Kraftfahrzeugelektronik der Fall ist. Die Bruchzähigkeit und Festigkeit der Strukturen wird durch Fasern erhöht, welche den hochsinternden Feststoffanteil der Siebdruckpaste bilden. Die in die gebrannten Strukturen (Widerstände oder Isolierschichten) eingelagerten Fasern erhöhen dabei die Festigkeit der gebildeten Strukturen. Die Fasern sind aus einem Material gebildet, welches bei der Sintertemperatur des anorganischen Bindemittels nicht sintert. In Frage kommen beispielsweise Keramikfasern oder Fasern aus HT-Glas mit hohem Erweichungspunkt, beziehungsweise hoher Sintertemperatur. Vorteilhaft beträgt die Länge der Fasern wenigstens den fünf-fachen Wert ihres Durchmessers. Die faserhaltige Paste weist eine gute Druckfähigkeit im Siebdruckverfahren auf, so daß die Strukturen mit der bekannten Siebdrucktechnik auf das Trägersubstrat aufgebracht werden können.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden in der nachfolgenden Beschreibung erläutert. Die für den Siebdruck von elektrischen Strukturen auf einem Trägersubstrat verwandte Pasten umfaßt wenigstens folgende Bestandteile:

- a) anorganische Faserteilchen mit hoher Sintertemperatur,
- b) anorganisches Bindemittel,
- c) organische verdampfbare Bindemittel.

Die in der Paste enthaltenen anorganischen Faserteilchen, weisen eine Sintertemperatur auf, die deutlich oberhalb der Sintertemperatur des anorganischen Bindemittels liegt und sintern während des Brennprozesses nicht. Materialien, die hierfür in Frage kommen sind Fasern aus keramischen Feststoffen oder HT-Gläsern mit hohem Erweichungspunkt. Beispielswei-

se können die Fasern aus BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 , CaZrO_3 , BaZrO_3 , CaSnO_3 , BaSnO_3 , einem Metallcarbid oder einem Metallnitrid, Zirkoniumdioxid oder Siliciumdioxid hergestellt werden. Als HT-Gläser kommen Quarzglas, Borsilikatglas, Aluminiumsilikatglas, Kieselglas und andere Gläser in Frage. In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel werden die Fasern aus Al_2O_3 -Keramik hergestellt. Derartige Fasern werden im Handel beispielsweise zur Verwendung in Schneidwerkzeugen angeboten. Der Faserdurchmesser sollte zwischen 3 und 10 Mikrometern, die Länge der Fasern zwischen 15 und 100 Mikrometer betragen. Die Länge der Fasern sollte um einen Faktor 5 den Durchmesser übersteigen. Gute Ergebnisse wurden mit Fasern erzielt, deren Länge das fünf- bis zehnfache des Durchmessers beträgt. Der Füllfaktor der Fasern in der Siebdruckpaste sollte bei etwa 2 bis 10 Volumenprozenten liegen. Gegebenenfalls kann die Paste weitere hochsinternde, nicht faserförmige Keramikpartikel oder Partikel aus HT-Glas mit unterschiedlicher Geometrie enthalten.

Als anorganisches Bindemittel werden bekannte Gläser verwandt, deren Sintertemperatur deutlich unterhalb der Sintertemperatur der Fasern liegt und die beim Brennen der gedruckten Strukturen einem viskosen Phasensintern unterliegen. Die Teilchengröße liegt zwischen 0,5 und 20 Mikrometern. In Frage kommen amorphe verglasbare oder amorphe kristallisierbare Gläser, wie sie typischerweise als anorganisches Bindemittel in Dickschichtpasten verwandt werden.

Die organischen Bindemittel umfassen den Druckträger und verschiedene Zusätze, wie Weichmacher, beispielsweise Glycerin, und Lösungsmittel, beispielsweise Äthylcellulose oder Terpineol. In Frage kommen im Stand der Technik bekannte polymere Bindemittel für Dickschichtpasten.

Für den Siebdruck der Paste wird ein Sieb mit einer Stegbreite und einem Öffnungsdurchmesser von etwa 20 bis 120 Mikrometern verwandt. Natürlich können auch Druckschablonen eingesetzt werden. Als Trägersubstrat wird ein keramisches Träger-

5 substrat, beispielsweise aus Al_2O_3 -Keramik, oder ein Multilayer-Substrat verwandt.

Für den Siebdruck von Widerständen auf dem Trägersubstrat werden der oben angegebenen Paste Leitmittel beigemischt.

10 Hierfür kann beispielsweise Bleiruthenat $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ verwandt werden. Aber auch andere Leitmittelzusätze kommen in Frage, wie beispielsweise Beimischungen von Rutheniumdioxid oder Iridiumoxid/Platin und Palladiumoxid/Silber.

15 Die Strukturen werden in einer Dicke von 5 bis 50 Mikrometern auf das keramische Trägersubstrat aufgedruckt, getrocknet und anschließend in einem Sinterofen gebrannt. Bei Temperaturen von 400 bis 600°C verdampfen, beziehungsweise pyrolyisieren die organischen Bestandteile aus der Paste. Bei Temperaturen

20 zwischen 750 und 1000°C beginnt das anorganische Bindemittel zu erweichen und sintert, wodurch sich die nicht sinternden Faserteilchen mit einem Erweichungspunkt deutlich oberhalb von 1000°C enger anordnen.

25 Mit der oben angegebenen Zusammensetzung der Siebdruckpaste können verschiedene elektrische Strukturen auf das Trägersubstrat aufgedruckt werden. So können beispielsweise Abdeckschichten auf die Oberseite des keramischen Trägersubstrats aufgebracht werden. Auch ist es möglich, Isolierschichten auf

30 Leiterbahnen aufzudrucken, welche anschließend mit weiteren Leiterbahnen überdeckt werden. Durch die Verwendung von speziellen Zusätzen, wie beispielsweise den oben angegebenen Leitmittelzusätzen können Widerstandselemente aufgedruckt werden. Weiterhin ist es möglich, durch spezielle Pastenzu-

35 sätze Kondensatorschichten auf dem Trägersubstrat mit der

hier vorgestellten Paste aufzudrucken. Der Volumenanteil der Fasern in den gebrannten Strukturen liegt nach dem Abkühlen zwischen 6 und 20 %. Die in den gebrannten Strukturen enthaltenen Fasern bilden quasi ein inneres Gerüst, durch welches die Festigkeit der Strukturen erhöht wird.

5

Ansprüche

- 10 1. Paste für den Siebdruck von elektrischen Strukturen auf Trägersubstraten, insbesondere keramischen Trägersubstraten, enthaltend eine in einem verdampfbaren organischen Bindemittel dispergierte Mischung von anorganischen Feststoffteilchen mit hoher Sintertemperatur und einem anorganischen Bindemittel mit einer niedrigen Sintertemperatur unterhalb der
- 15 Sintertemperatur der anorganischen Feststoffteilchen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die anorganischen Feststoffteilchen mit hoher Sintertemperatur wenigstens teilweise in Form von Fasern vorliegen.
- 20 2. Paste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Länge der Fasern den Faserdurchmesser wenigstens um einen Faktor fünf übersteigt.
- 25 3. Paste nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern Keramikfasern sind.
4. Paste nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramikfasern aus Al_2O_3 -Keramik hergestellt sind.
- 30 5. Paste nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern Glasfasern sind, welche aus einem hochsinternden Glas mit einem Erweichungspunkt oberhalb der Sintertemperatur des anorganischen Bindemittels hergestellt sind.

6. Paste nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasfasern aus Borsilikatglas, Aluminiumsilikatglas oder Kieselglas hergestellt sind.

5 7. Paste nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Paste außer den Fasern mit hoher Sintertemperatur zusätzlich nichtfaserartige keramische Partikel mit hoher Sintertemperatur aufweist.

10 8. Paste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Volumenanteil der Fasern in der Paste zwischen 2 und 10 Prozent liegt.

15 9. Paste nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Paste Leitmittelzusätze enthält.

9. Paste nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Leitmittel ein Metalloxid umfassen.

20 10. Trägersubstrat mit elektrischen Strukturen, welche durch Siebdruck auf dem Trägersubstrat mit einer Paste nach einem der Ansprüche 8 oder 9 und durch anschließendes Sintern hergestellt sind, wobei die Strukturen elektrische Widerstände bilden.

25 11. Trägersubstrat mit elektrischen Strukturen, welche durch Siebdruck auf dem Trägersubstrat mit einer Paste nach einem der Ansprüche 1 bis 7 und anschließendes Sintern hergestellt sind, wobei die Strukturen auf dem Trägersubstrat Abdeck-
30 schichten oder Isolierschichten bilden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/02151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B41/85 H01C17/065

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B H01C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 2, 9 July 1990 (1990-07-09) Columbus, Ohio, US; abstract no. 11008m, XP000180805 abstract & JP 01 257182 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO LTD) 13 October 1989 (1989-10-13) ---	1,9,10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 February 1997 (1997-02-28) & JP 08 268782 A (TOSHIBA CORP), 15 October 1996 (1996-10-15) abstract -----	1,2,8-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"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

"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

"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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 November 2000

Date of mailing of the international search report

08/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rosenberger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: al Application No

PCT/DE 00/02151

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 1257182 A	13-10-1989	NONE	
JP 08268782 A	15-10-1996	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/DE 00/02151

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C04B41/85 H01C17/065

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B H01C

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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 2, 9. Juli 1990 (1990-07-09) Columbus, Ohio, US; abstract no. 11008m, XP000180805 Zusammenfassung & JP 01 257182 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO LTD) 13. Oktober 1989 (1989-10-13) ----	1,9,10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28. Februar 1997 (1997-02-28) & JP 08 268782 A (TOSHIBA CORP), 15. Oktober 1996 (1996-10-15) Zusammenfassung -----	1,2,8-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"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)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"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

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rosenberger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen

PCT/DE 00/02151

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 1257182 A	13-10-1989	KEINE	
JP 08268782 A	15-10-1996	KEINE	