



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 199 35 677 B4 2005.07.07

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 199 35 677.7
(22) Anmelddetag: 29.07.1999
(43) Offenlegungstag: 08.02.2001
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 07.07.2005

(51) Int Cl.⁷: C09D 17/00
H01G 4/33, H01L 21/316, H01C 17/06

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 44 27 931 C1
DE 44 31 723 A1
DE 40 23 802 A1
US 43 73 013
EP 02 67 537 B1

(72) Erfinder:
**Beck, Walter, 88524 Uttenweiler, DE; Hennig,
Joachim, 72764 Reutlingen, DE; Krueger, Klaus,
Dr., 72762 Reutlingen, DE**

(54) Bezeichnung: **Paste für den Siebdruck von elektrischen Strukturen auf Trägersubstraten**

(57) Hauptanspruch: 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 Sintertemperatur der anorganischen Feststoffteilchen, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Feststoffteilchen mit hoher Sintertemperatur wenigstens teilweise in Form von Fasern vorliegen.

Beschreibung**Stand der Technik**

[0001] Die Erfindung betrifft eine Paste für den Siebdruck von elektrischen Strukturen auf keramischen Trägersubstraten mit den im Oberbegriff des unabhängigen Anspruchs 1 angegebenen Merkmalen.

[0002] Derartige Pasten werden in der Dickschichttechnik eingesetzt, um auf keramischen Trägersubstraten elektrische Bauelemente, wie Widerstände, Kondensatorsschichten und Isolierglasschichten zwischen Leiterbahnstrukturen, sowie Abdeck- oder Schutzschichten zu erzeugen, welche eine auf dem keramischen Trägersubstrat aufgebrachte elektronische Schaltung nach außen isolieren. Die Zusammensetzung der bekannten Dickschichtpasten ist beispielsweise beschrieben in „Herbert Reichl; Hybrideintegration: Technologie u. Entwurf von Dickschichtschaltungen; 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 organischen 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 pyrolyseren. Bei einer Temperatur unterhalb der Sintertemperatur der Feststoffteilchen aber oberhalb der Sintertemperatur des anorganischen Bindemittels wird letzteres erweicht 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 Isolationsschicht führen zu einem nachteiligen Eindringen von Schadstoffen beziehungsweise einem Kurzschluß der Leiterbahnen.

Vorteile der Erfindung

[0003] 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 Trägersubstrat 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 hochsinternen 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 fünffachen 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

[0004] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden in der nachfolgenden Beschreibung erläutert. Die für den Siebdruck von elektrischen Strukturen auf einem Trägersubstrat verwandte Paste umfaßt wenigstens folgende Bestandteile:

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

[0005] 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. Beispielsweise 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 Ausführungs-

beispiel 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.

[0006] 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 verwendet werden.

[0007] 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.

[0008] 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 Trägersubstrat, beispielsweise aus Al_2O_3 -Keramik, oder ein Multilayer-Substrat verwandt.

[0009] Für den Siebdruck von Widerständen auf dem Trägersubstrat werden der oben angegebenen Paste Leitmittel beigemischt. Hierfür kann beispielsweise Bleiruthenat $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ verwendet werden. Aber auch andere Leitmittelzusätze kommen in Frage, wie beispielsweise Beimischungen von Rutheniumdioxid oder Iridiumoxid/Platin und Palladiumoxid/Silber.

[0010] 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 pyrolyseren die organischen Bestandteile aus der Paste. Bei Temperaturen 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.

[0011] 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 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 Pastenzusätze Kondensatorsschichten 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.

Patentansprüche

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 Sintertemperatur der anorganischen Feststoffteilchen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die anorganischen Feststoffteilchen mit hoher Sintertemperatur wenigstens teilweise in Form von Fasern vorliegen.
2. Paste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Länge der Fasern den Faserdurchmesser wenigstens um einen Faktor fünf übersteigt.
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.
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, Aluminumsilikatglas oder Kieselglas hergestellt sind.
7. Paste nach Anspruch 6, dadurch gekennzeich-

net, daß die Paste außer den Fasern mit hoher Sintertemperatur zusätzlich nichtfaserartige keramische Partikel mit hoher Sintertemperatur aufweist.

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

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

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

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

12. sTrägersubstrat mit elektrischen Strukturen, welche durch Siebdruck auf dem Trägersubstrat mit einer Paste nach einem der Ansprüche 1 bis 8 und anschließendes Sintern hergestellt sind, wobei die Strukturen auf dem Trägersubstrat Abdeckschichten oder Isolierschichten bilden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen