



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 12 950 T2** 2007.03.01

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 377 986 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 12 950.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/10496**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 763 921.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/082465**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.04.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **17.10.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.01.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **05.07.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.03.2007**

(51) Int Cl.⁸: **H01B 1/16** (2006.01)

H05K 1/09 (2006.01)

H01C 17/28 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0108887 09.04.2001 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(72) Erfinder:

**MEARS, Jane, Sarah, Kingswood, Bristol BS15
4AW, GB**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **VERWENDUNG VON LEITERZUSAMMENSETZUNGEN IN ELEKTRONISCHEN SCHALTUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft Leiterzusammensetzungen, die Zink enthalten. Diese Zusammensetzungen sind von besonderem Nutzen bei der Herstellung von beheizten Fenstern, zum Beispiel bei der Kraftfahrzeugverglasung, besonders bei Kraftfahrzeugheckscheiben.

TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Die Verwendung von Dickschichtleitern als Komponenten in mikroelektronischen Hybridschaltungen ist auf dem Gebiet der Elektronik bekannt. Zusammensetzungen für die Herstellung derartiger Komponenten nehmen die Form einer pastenartigen Feststoff-Flüssigkeit-Dispersion an, wobei die Feststoffphase feinverteilte Teilchen eines Edelmetalls oder einer Edelmetalllegierung oder Gemische davon sowie ein anorganisches Bindemittel aufweist. Der flüssige Träger für die Dispersion ist typischerweise ein organisches flüssiges Medium, kann aber auch ein flüssiges Medium auf wässriger Basis sein. Weitere Materialien können in kleinen Mengen zugesetzt werden (im allgemeinen weniger als etwa 3 Gew.-% der Zusammensetzung), um die Eigenschaften der Zusammensetzung zu modifizieren, und dazu gehören Färbemittel, Viskositätsveränderer, Haftverstärker und Sinterungsmodifikatoren.

[0003] Die bei der Herstellung von Dickschichtleiterzusammensetzungen eingesetzten Metalle werden typischerweise unter Silber, Gold, Platin und Palladium ausgewählt. Das Metall kann entweder einzeln oder als Gemisch verwendet werden, das nach dem Brennen eine Legierung bildet. Gebräuchliche Metallgemische sind unter anderem Platin/Gold, Palladium/Silber, Platin/Silber, Platin/Palladium/Gold und Platin/Palladium/Silber. Die gebräuchlichsten Systeme, die bei der Herstellung von Heizelementen eingesetzt werden, sind Silber und Silber/Palladium. Das anorganische Bindemittel ist typischerweise ein Glas oder glasbildendes Material, wie z. B. ein Bleisilicat, und wirkt als Bindemittel sowohl innerhalb der Zusammensetzung als auch zwischen der Zusammensetzung und einem Substrat, auf das die Zusammensetzung aufgebracht wird. Wegen Umwelterwägungen wird der Einsatz von bleihaltigen Bindemitteln weniger gebräuchlich, und jetzt werden oft bleifreie Bindemittel eingesetzt, wie zum Beispiel Zink- oder Bismuthborsilicate. Die Rolle des organischen Mediums besteht darin, die teilchenförmigen Komponenten zu dispergieren und die Übertragung der Zusammensetzung auf das Substrat zu erleichtern.

[0004] US-A-4510179 offenbart eine Paste zur Herstellung einer Elektrode, die 0,05 bis 40 Gew.-% eines Metallmaterials aufweist, das eine Silberkomponente in einem Anteil von 0,5 bis 100 Gew.-% enthält, wobei der übrige Gewichtsanteil ein organischer Träger ist.

[0005] Die Konsistenz und die Rheologie der Zusammensetzung wird auf das jeweilige Auftragsverfahren eingestellt, das Siebdruck, Streichen, Tauchen, Extrusion, Sprühen und dergleichen aufweisen kann. Typischerweise wird zum Auftragen der Zusammensetzung Siebdruck angewandt. Die Pasten werden gewöhnlich auf ein inertes Substrat aufgebracht, wie z. B. Aluminiumoxid, Glas, Keramik, Emaille, emailliertes Glas- oder Metallsubstrat, um eine strukturierte Schicht zu bilden. Die Dickschichtleiterschicht wird normalerweise getrocknet und dann gebrannt, gewöhnlich bei Temperaturen zwischen etwa 600 und 900°C, um den flüssigen Träger zu verflüchtigen oder auszubrennen und das anorganische Bindemittel und die Metallkomponenten zu sintern oder zu schmelzen. Direktes Nassbrennen, wobei die Dickschichtlage vor dem Brennen nicht getrocknet wird, ist gleichfalls angewandt worden, um die strukturierte Schicht zu erzeugen.

[0006] Es ist natürlich notwendig, die leitfähige Struktur mit anderen Komponenten der elektronischen Schaltung zu verbinden, wie z. B. der Stromquelle, Widerstands- und Kondensatornetzwerken, Widerständen, Trimpotentiometern, Chipwiderständen und Chipträgern. Dies wird im allgemeinen durch Verwendung von Metallbügeln erreicht, die typischerweise Kupfer aufweisen und entweder direkt angrenzend an die leitfähige Schicht oder auf die Schicht angelötet werden. Falls die Bügel auf die leitfähige Schicht aufgelötet werden, erfolgt die Befestigung entweder direkt auf die leitfähige Schicht selbst oder auf eine lötbare Zusammensetzung, die über der Struktur aufgedruckt wird (einen "Aufdruck"). Ein Aufdruck wird im allgemeinen nur in dem Bereich der leitfähigen Schicht aufgebracht, an dem die Metallbügel durch Lötmetall befestigt werden und der allgemein als "Bügelbereich" bezeichnet wird. Die Lötbarkeit auf der elektrisch leitenden Schicht ist ein wichtiger Parameter bei der Herstellung von Heizelementen, da sie den Bedarf für einen Aufdruck beseitigt. Das anorganische Bindemittel, das für die Bindung der Paste an das Substrat wichtig ist, kann jedoch die Benetzung mit Lötmetall stören und zu schlechtem Haftvermögen der gelöteten Metallbügel an der leitfähigen Schicht führen. Die Anforderungen eines hohen Haftvermögens am Substrat und guter Lötbarkeit (oder gutem Haftver-

mögen der Metallbügel an der leitfähigen Schicht) sind oft schwer gleichzeitig zu erfüllen. US-A-5518663 bietet eine Lösung für dieses Problem durch Beimengen eines kristallinen Materials aus der Feldspatgruppe zu der Zusammensetzung.

[0007] Eine wichtige Anwendung finden strukturierte elektrisch leitfähige Schichten in der Kraftfahrzeugindustrie und besonders bei der Herstellung von Fenstern, die durch ein dauernd an dem Fenster angebrachtes, elektrisch leitendes Gitternetz, das bei Anschluss an eine Spannungsquelle Wärme erzeugen kann, abgetaut und/oder entnebelt werden können. Um das Fenster schnell abzutauen, muss die Schaltung imstande sein, große Energiemengen aus einer Niederspannungs-Stromquelle, typischerweise von 12 Volt, einzuspeisen. Für derartige Stromquellen liegt der erforderliche spezifische Widerstand der leitfähigen Schicht im allgemeinen im Bereich von etwa 2 bis etwa 5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (5 $\text{m}\Omega/\square$ bei 10 μm nach dem Brennen). Diese Anforderung wird leicht durch Leiter erfüllt, die Edelmetalle enthalten, besonders Silber, das am häufigsten für diese Anwendung eingesetzte Material.

[0008] In bestimmten Anwendungen ist eine leitfähige Zusammensetzung mit höherem spezifischem Widerstand erforderlich. Insbesondere wird erwartet, dass sich die Widerstandsanforderungen an Fensterheizelemente in Kraftfahrzeugen in Kürze ändern müssen, da erwartet wird, dass die Kraftfahrzeugindustrie in naher Zukunft eine 42- und 48 Volt-Stromversorgung einführen wird. Als Ergebnis wird die leitfähige Zusammensetzung, die zur Herstellung der Fensterheizelemente verwendet wird, höhere spezifische Widerstandswerte aufweisen müssen, typischerweise mehr als etwa 10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, vorzugsweise mehr als etwa 12 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ und insbesondere im Bereich von etwa 20 bis etwa 70 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$.

[0009] Zur Einstellung des spezifischen Widerstands einer leitfähigen Zusammensetzung können eine Reihe verschiedener Materialien zugesetzt werden. Zum Beispiel sind Metallresinate, wie z. B. Rhodium- und Manganresinate, zur Erhöhung des spezifischen Widerstands verwendet worden, wie in US-A-5162062 und US-A-5378408 offenbart. Außerdem ist auch eine Erhöhung des Gehalts an Edelmetallen, besonders von Metallen der Platingruppe, wie z. B. Platin und Palladium, zur Erhöhung des spezifischen Widerstands benutzt worden. Silber/Palladium- und Silber/Platin-Zusammensetzungen können Werte des spezifischen Widerstands von etwa 2 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (dem Wert einer Zusammensetzung, die nur Silber und Bindemittel enthält) bis etwa 100 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (für ein 70:30 Pd:Ag-Gemisch) erreichen. Systeme, die Platin und/oder Palladium aufweisen, sind jedoch erheblich teurer, und ihre Verwendung wäre bei Anwendungen unerschwinglich, die eine Bedeckung einer großen Oberfläche erfordern, wie z. B. den Fensterheizelementen in der Kraftfahrzeugindustrie. Außerdem ist für bestimmte Metallgemische, wie z. B. Zusammensetzungen, die hohe Palladiumkonzentrationen enthalten, zum Erreichen eines hinreichenden Haftvermögens des Lötmetalls im allgemeinen ein Aufdruck einer Zusammensetzung erforderlich, die einen hohen Silberanteil (und typischerweise niedrige Füllstoffanteile) enthält. Herkömmliche leitfähige Zusammensetzungen, die typischerweise bei spezifischen Widerstandswerten von 2 bis 5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ arbeiten und überwiegend aus Silber bestehen, erfordern keinen Aufdruck, da akzeptierbare Werte des Lötmetallhaftvermögens durch Einstellen der Konzentration des anorganischen Bindemittels erreicht werden können.

[0010] Andere, kostengünstigere Methoden zum Erzielen eines hohen spezifischen Widerstands erfordern das Vermischen großer Füllstoffanteile mit einer silberhaltigen leitfähigen Zusammensetzung, um den Leitweg zu blockieren. Füllstoffe sind typischerweise anorganische Materialien, und die gewöhnlich verwendeten Füllstoffe sind Glas (welches das gleiche wie das für das Bindemittel verwendete oder davon verschieden sein kann) und Aluminiumoxid (oder andere Metalloxide). Derartige Methoden führen jedoch zu einem Verlust an Lötmetallaufnahme oder Lötmetallhaftvermögen. Zum Beispiel kann ein hinreichendes Lötmetallhaftvermögen nur bis zu einer Konzentration von 10 Gew.-% Aluminiumoxid der Zusammensetzung aufrechterhalten werden, aber diese Konzentration ist im allgemeinen zu niedrig für einen merklichen Anstieg des spezifischen Widerstands. Für glasartige Fasern tritt der Verlust an Lötmetallhaftvermögen bei noch niedrigeren Konzentrationen auf, und wieder ist diese Konzentration zu niedrig für einen merklichen Anstieg des spezifischen Widerstands. Außerdem kann dieses Problem wegen der Glaswanderung zwischen den Schichten während des Brennens, besonders aus der leitfähigen Beschichtung in den Aufdruck, normalerweise nicht durch die Verwendung von Silberaufdrucken verbessert werden.

[0011] Eine weitere vorteilhafte Eigenschaft der Leiterzusammensetzungen ist die chemische Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Einwirkung wechselnder Umgebungsbedingungen, wie z. B. Temperatur, Feuchtigkeit, Säure und Salz. Zusammensetzungen, die große Anteile Glasfüllstoff aufweisen, besonders bleifreien Glasfüllstoff, sind oft gegenüber derartigen Faktoren relativ instabil.

[0012] Eine zusätzliche Überlegung ist, dass es wünschenswert ist, wenn der Widerstand der Beschichtungs-

zusammensetzung weitgehend unabhängig von der Brenntemperatur ist, die bei der Herstellung der strukturierten leitfähigen Schicht angewandt wird. Zum Beispiel sollte im Fall des Aufbringens einer leitfähigen Zusammensetzung auf ein Glassubstrat das Verhalten der Zusammensetzung beim Sintern und Schmelzen zwischen den Temperaturen von etwa 620 und 680°C im wesentlichen konstant sein. Trotzdem wird eine Änderung des Widerstands bis zu etwa 10% zwischen diesen beiden Temperaturen, die dem Verhalten einer reinen Silberzusammensetzung entspricht, im allgemeinen toleriert. Die Verwendung großer Füllstoffanteile zur wesentlichen Erhöhung des spezifischen Widerstands führt zu Zusammensetzungen, die im allgemeinen diese Bedingung nicht erfüllen.

[0013] Eine weitere zusätzliche Überlegung ist, dass es wünschenswert ist, wenn die Beziehung zwischen dem spezifischen Widerstand und dem Anteil des der Zusammensetzung zugesetzten Modifikators für den spezifischen Widerstand innerhalb des Zielbereichs der gewünschten spezifischen Widerstände relativ voraus-sagbar und/oder im wesentlichen linear ist. Der spezifische Widerstand von Zusammensetzungen, die hohe Füllstoffanteile aufweisen, nimmt im allgemeinen nahezu linear zu, bis eine kritische Konzentration erreicht wird. Bei dieser kritischen Konzentration kann der spezifische Widerstand sehr schnell ansteigen, oft um eine Größenordnung, wenn die Konzentration des Modifikators für den spezifischen Widerstand nur um einen Bruchteil eines Gewichtsprozent erhöht wird. Als Ergebnis ist es für derartige Zusammensetzungen schwierig, bestimmte Werte des spezifischen Widerstands anzustreben.

[0014] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, elektrisch leitfähige Zusammensetzungen mit höherem spezifischem Widerstand bereitzustellen, die nicht unter den oben erwähnten Nachteilen leiden. Insbesondere besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, eine wirtschaftliche, elektrisch leitfähige Zusammensetzung mit erhöhtem spezifischem Widerstand bereitzustellen, die gleichzeitig eine gute Lötbarkeit aufweist.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0015] Erfindungsgemäß wird die Verwendung einer Zusammensetzung, die feinverteilte Teilchen aus (a) einem elektrisch leitenden Material, das in Anteilen von 50 bis 98 Gew.-% des Gesamtfeststoffgehalts in der Zusammensetzung vorhanden ist; (b) einem oder mehreren anorganischen Bindemitteln; und (c) Zink aufweist, wobei die Komponenten (a), (b) und (c) in einer flüssigen Trägersubstanz dispergiert sind, vorzugsweise ein organisches Mittel, bei der Herstellung einer elektrisch leitenden Struktur auf einem Substrat bereitgestellt.

[0016] Nach einem weiteren Aspekt der Erfindung wird die Verwendung feinverteilter Zinkteilchen in einer Zusammensetzung, die ferner feinverteilte Teilchen aus (a) einem elektrisch leitenden Material in Anteilen von 50 bis 98 Gew.-% des in der Zusammensetzung vorhandenen Gesamtfeststoffgehalts und (b) einem oder mehreren anorganischen Bindemitteln in einer flüssigen Trägersubstanz aufweist, zum Zweck einer Erhöhung des spezifischen Widerstands einer aus der Zusammensetzung hergestellten elektrisch leitenden Struktur bereitgestellt.

[0017] Nach einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Erhöhung des spezifischen Widerstands einer elektrisch leitenden Struktur bereitgestellt, die aus einer Zusammensetzung hergestellt wird, die feinverteilte Teilchen aus (a) einem elektrisch leitenden Material und (b) einem oder mehreren anorganischen Bindemitteln aufweist, die in einer flüssigen Trägersubstanz dispergiert sind, wobei das Verfahren das Beimengen feinverteilter Teilchen aus (c) Zink in die Zusammensetzung aufweist, so dass das elektrisch leitende Material (a) in Anteilen von 50 bis 98 Gew.-% des Gesamtfeststoffgehalts der Zusammensetzung enthalten ist.

[0018] Nach einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer elektrisch leitenden Struktur bereitgestellt, das eine Zusammensetzung nutzt, die feinverteilte Teilchen aus (a) einem elektrisch leitenden Material, das in Anteilen von 50 bis 98 Gew.-% des Gesamtfeststoffgehalts der Zusammensetzung enthalten ist; (b) einem oder mehreren anorganischen Bindemitteln; und (c) Zink aufweist, wobei die Komponenten (a), (b) und (c) in einer flüssigen Trägersubstanz dispergiert sind, vorzugsweise einem organischen Medium, und das beschichtete Substrat gebrannt wird, um ein Ansintern der feinverteilten Teilchen an das Substrat zu bewirken. Das Verfahren ist vorzugsweise ein Siebdruckverfahren.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0019] Die hierin beschriebenen Zusammensetzungen eignen sich zur Verwendung als Pastenzusammensetzungen zur Ausbildung von leitfähigen Dickschichtstrukturen auf einem Substrat, z. B. durch das Siebdruckverfahren. Diese Zusammensetzungen sind von besonderem Nutzen als Komponenten bei der Herstellung

von Fenstern, die durch ein am Fenster angebrachtes, elektrisch leitendes Gitternetz abgetaut und/oder entnebelt werden können, besonders zur Verwendung in der Kraftfahrzeugindustrie.

[0020] Die Zusammensetzung weist vorzugsweise Werte des spezifischen Widerstands von mehr als etwa $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ auf, vorzugsweise von mehr als etwa $12 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, stärker bevorzugt im Bereich von etwa 20 bis etwa $70 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ und noch stärker bevorzugt im Bereich von etwa 20 bis etwa $50 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Der Begriff "Erhöhung des spezifischen Widerstands", wie er hierin gebraucht wird, bedeutet daher die Erhöhung des spezifischen Widerstands vorzugsweise auf einen spezifischen Widerstandswert von mehr als etwa $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, vorzugsweise von mehr als $12 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, stärker bevorzugt im Bereich von etwa 20 bis etwa $70 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ und noch stärker bevorzugt im Bereich von etwa 20 bis etwa $50 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. In einer Ausführungsform liegt der spezifische Widerstand im Bereich von etwa 30 bis etwa $40 \mu\Omega\cdot\text{cm}$.

[0021] Der Begriff "feinverteilt", wie er hierin gebraucht wird, soll bedeuten, dass die Teilchen ausreichend feinkörnig sind, um ein Sieb von 400 mesh (38 μm) Maschenweite (US-Standard-Siebskala) zu passieren. Es wird bevorzugt, dass mindestens 50%, vorzugsweise mindestens 90% und stärker bevorzugt im wesentlichen alle Teilchen im Größenbereich von 0,01 bis 20 μm liegen. Vorzugsweise ist die größte Abmessung im wesentlichen aller Teilchen nicht größer als etwa 10 μm , und günstigerweise nicht größer als etwa 5 μm .

[0022] Vorzugsweise sind die Komponenten in solchen Anteilen vorhanden, dass die Gesamtmenge der Komponenten (a), (b), (c) etwa 50 bis etwa 95 Gew.-% der Zusammensetzung beträgt, wobei die flüssige Trägersubstanz (Vehikel) in Anteilen von etwa 5 bis etwa 50 Gew.-% der Zusammensetzung enthalten ist. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Gesamtanteil der Komponenten (a), (b), (c) im Bereich von etwa 60 bis etwa 90 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von etwa 70 bis etwa 85 Gew.-% der Zusammensetzung.

[0023] Die Komponenten (a), (b) und (c) weisen im allgemeinen im wesentlichen das gesamte Festphasenmaterial auf, das zur Herstellung der in der Erfindung verwendeten Zusammensetzungen eingesetzt wird.

[0024] Die Komponente (a) ist in Anteilen von etwa 50 bis etwa 98 Gew.-%, stärker bevorzugt von etwa 60 bis etwa 90 Gew.-% und noch stärker bevorzugt von etwa 60 bis etwa 75 Gew.-% des Gesamtfeststoffgehalts in der Zusammensetzung enthalten.

[0025] Vorzugsweise ist die Komponente (b) in Anteilen von etwa 0,5 bis etwa 40 Gew.-%, stärker bevorzugt von etwa 1 bis etwa 25 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von etwa 2 bis etwa 15 Gew.-% des Gesamtfeststoffgehalts in der Zusammensetzung enthalten.

[0026] Vorzugsweise ist die Komponente (c) in Anteilen von etwa 1 bis etwa 30 Gew.-%, stärker bevorzugt von etwa 2 bis etwa 20 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von etwa 10 bis etwa 20 Gew.-% des Gesamtfeststoffgehalts in der Zusammensetzung enthalten.

[0027] Die elektrisch leitfähigen Teilchen der Komponente (a) können in irgendeiner Form vorliegen, die sich für die Herstellung der bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Zusammensetzungen eignet. Zum Beispiel können elektrisch leitende Metallteilchen die Form von Metallpulvern oder Metallflocken oder von deren Gemischen aufweisen. In einer Ausführungsform der Erfindung sind die Metallteilchen ein Gemisch aus Pulver und Flocken. Die Teilchengröße des Metallpulvers oder der Metallflocken ist im Sinne der technischen Effektivität an sich nicht in engem Sinne kritisch. Die Teilchengröße beeinflusst jedoch die Sinterseigenschaften des Metalls insofern, als große Teilchen mit einer niedrigeren Geschwindigkeit sintern als kleine Teilchen. Gemische von Pulvern und/oder Flocken von unterschiedlicher Teilchengröße und/oder unterschiedlichem Verhältnis können verwendet werden, um die Sinterseigenschaften der Leiterformulierung beim Brennen gezielt zu verändern, wie dem Fachmann bekannt ist. Die Metallteilchen sollten jedoch von einer Größe sein, die für ihr Auftragserfahren, gewöhnlich Siebdruck, geeignet sind. Die Metallteilchen sollten daher im allgemeinen nicht größer als etwa 20 μm und vorzugsweise kleiner als etwa 10 μm sein. Die minimale Teilchengröße beträgt normalerweise etwa 0,1 μm .

[0028] Das bevorzugte Metall für die elektrisch leitende Komponente (a) der Leiterzusammensetzung ist Silber. Silberteilchen, die größer als etwa 1,0 μm sind, verleihen der Zusammensetzung eine stärkere Färbung. Vorzugsweise enthalten die Zusammensetzungen mindestens 50 Gew.-% Silberteilchen, die größer als 1,0 μm sind. Das Silber ist gewöhnlich von hoher Reinheit, typischerweise von einer Reinheit von mehr als 99%. In Abhängigkeit von den elektrischen Anforderungen an die leitfähige Schicht oder Struktur können jedoch weniger reine Materialien verwendet werden. In einer Ausführungsform der Erfindung weist die Komponente (a) ein Gemisch aus Silber und Nickel und/oder geeigneten Derivaten auf. Ein bevorzugtes Nickelderivat, das sich zur

Verwendung in dieser Ausführungsform der Erfindung eignet, ist Nickelborid (Ni_3B). Typischerweise beträgt das Ag:Ni-Verhältnis etwa 1:1 bis etwa 25:1, vorzugsweise mindestens etwa 1,5:1, und stärker bevorzugt etwa 1,5:1 bis etwa 3:1. Der Fachmann wird einsehen, dass hierin ein Verweis auf die elektrisch leitende Komponente (a) und auf deren relative Anteile keinen Verweis auf die Komponente (c) oder deren relative Anteile einschließt, auch wenn die Teilchen der Komponente (c) selbst elektrisch leitend sein können. Ebenso schließt ein Verweis auf die Teilchen der Komponente (c) und deren relative Anteile keinen Verweis auf die elektrisch leitenden Teilchen der Komponente (a) und deren relative Anteile ein, auch wenn die Teilchen der Komponente (c) selbst elektrisch leitend sein können.

[0029] Die Komponente (c) in den bei der vorliegenden Erfindung eingesetzten Zusammensetzungen weist Zink in einer oder mehreren der folgenden Formen auf:

- (i) metallische Zinkteilchen;
- (ii) Teilchen einer zinkhaltigen Legierung;
- (iii) ein Zinkderivat, das unter Hitzeeinwirkung im wesentlichen in das Metall umgewandelt wird.

[0030] Vorzugsweise sind die Teilchen der Komponente (c) metallische Zinkteilchen und/oder Teilchen einer zinkhaltigen Legierung. Stärker bevorzugt sind die Teilchen der Komponente (c) metallische Zinkteilchen.

[0031] Die Größe der Teilchen sollte im allgemeinen nicht mehr als etwa 20 μm und vorzugsweise weniger als 10 μm betragen. Die minimale Teilchengröße beträgt normalerweise etwa 0,1 μm . Die Teilchen können von kugelförmiger oder sphäroidischer Form sein, in Form von Flocken oder Pulver vorliegen oder irgendeine andere geeignete Morphologie aufweisen.

[0032] Die Verwendung der Komponente (c) als Zusatzstoff liefert Zusammensetzungen, die aufweisen: (i) einen hohen spezifischen Widerstand; und (ii) hohes Haftvermögen des Lötmetalls; vorzugsweise (iii) einen gleichmäßigeren Anstieg des spezifischen Widerstands mit zunehmender Konzentration des Zusatzstoffs in Bezug auf Zusammensetzungen, in denen große Füllstoffanteile verwendet werden, um den spezifischen Widerstand zu erhöhen; und vorzugsweise auch (iv) eine geringe Veränderung des Widerstands mit der Brenntemperatur. Außerdem ist Zink ein relativ billiges Material und ist ein wirtschaftliches Verfahren zur Erhöhung des spezifischen Widerstands.

[0033] Geeignete anorganische Bindemittel zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung sind diejenigen Materialien, die beim Sintern zur Bindung des Metalls an ein Substrat dienen, wie z. B. ein Glas (einschließlich Hartglas und Mehrschichtenglas), Emaille, emailliertes Glas, Keramik, Aluminiumoxid oder ein Metallsubstrat. Das anorganische Bindemittel, auch als Fritte bekannt, weist feinverteilte Teilchen auf und ist eine Schlüsselkomponente in den hierin beschriebenen Zusammensetzungen. Der Erweichungspunkt und die Viskosität der Fritte beim Brennen sowie ihre Benetzungseigenschaften für das Metallpulver/die Metallflocken und das Substrat sind wichtige Faktoren. Die Teilchengröße der Fritte ist nicht im engen Sinne kritisch, und bei der vorliegenden Erfindung verwendbare Fritten haben typischerweise eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,5 bis etwa 4,5 μm , vorzugsweise von etwa 1 bis etwa 3 μm .

[0034] Vorzugsweise ist das anorganische Bindemittel eine Fritte mit einem Erweichungspunkt zwischen etwa 350 und 620°C, damit die Zusammensetzungen bei den gewünschten Temperaturen gebrannt werden können (typischerweise 300 bis 700°C, insbesondere 580 bis 680°C), um eine richtige Sinterung, Benetzung und Haftung an dem Substrat, besonders an einem Glassubstrat, zu bewirken. Bekannt ist, dass Gemische aus hoch- und niedrigschmelzenden Fritten verwendet werden können, um die Sintereigenschaften der leitfähigen Teilchen zu steuern. Insbesondere glaubt man, dass sich die Hochtemperaturfritte in der niedriger-schmelzenden Fritte auflöst und dass sie zusammen im Vergleich zu Pasten, die nur niedrigschmelzende Fritte enthalten, die Sintergeschwindigkeit der leitfähigen Teilchen verringern. Diese Steuerung der Sintereigenschaften ist besonders vorteilhaft, wenn die Zusammensetzung über dekorativen Emailen aufgedruckt und gebrannt wird. (Dekorative Emailen sind normalerweise Pasten, die aus einem oder mehreren Pigmentoxiden und Trübungsmitteln und Glasfritte bestehen, die in einem organischen Medium dispergiert sind.) Als hochschmelzende Fritte wird eine Fritte angesehen, die einen Erweichungspunkt oberhalb 500°C aufweist, und als niedrigschmelzende Fritte wird eine Fritte mit einem Erweichungspunkt unterhalb 500°C angesehen. Die Differenz der Schmelztemperaturen der hoch- und niedrigschmelzenden Fritten sollte mindestens 100°C, vorzugsweise mindestens 150°C betragen. Gemische aus drei oder mehr Fritten mit unterschiedlichen Schmelztemperaturen können gleichfalls verwendet werden. Wenn Gemische aus hoch- und niedrigschmelzenden Fritten bei der Erfindung verwendet werden, dann werden sie normalerweise in Gewichtsverhältnissen von 4:1 bis 1:4 eingesetzt.

[0035] Der Begriff "Erweichungspunkt", wie er hierin gebraucht wird, bezieht sich auf Erweichungstemperaturen, die man nach dem Faserdehnungsverfahren gemäß ASTM C338-57 erhält.

[0036] Geeignete Bindemittel sind unter anderem Bleiborate, Bleisilicate, Bleiborsilicate, Cadmiumborat, Blei-cadmiumborsilicate, Zinkborsilicate, Natriumcadmiumborsilicate, Bismuthsilicate, Bismuthborsilicate, Bismuthbleisilicate und Bismuthbleiborsilicate. Typischerweise wird ein Glas mit einem hohen Gehalt an Bismuthoxid bevorzugt, vorzugsweise mit mindestens 50 Gew.-%, und stärker bevorzugt mit mindestens 70 Gew.-% Bismuthoxid. Nötigenfalls kann Bleioxid auch als getrennte Phase zugesetzt werden. Aufgrund ökologischer Überlegungen werden jedoch bleifreie Bindemittel bevorzugt. Beispiele von Glaszusammensetzungen (Zusammensetzungen A bis I) sind in der unten stehenden Tabelle 1 angegeben, die Oxidbestandteile sind in Gew.-% angegeben.

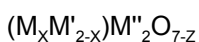
Tabelle 1 - Glaszusammensetzungen

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Bi ₂ O ₃	75,1	82,7			78,1	94,8	73,3	73,7	69,82
PbO	10,9	1,83	43,6	0,7					
B ₂ O ₃	1,2	1,34	4,8	26,7					8,38
SiO ₂	9,3	10,3	37,5	21,7	8,6	5,2	4,7	4,8	7,11
CaO	2,4	2,68	9,7	4,0					0,53
BaO				0,9					
ZnO				27,6	3,9			5,0	12,03
CuO					7,6		5,5		
CoO					1,8				
Al ₂ O ₃	1,1	1,22	4,3	5,7					2,13
Na ₂ O				8,7					
ZrO ₂				4,0					
GeO ₂							16,5	16,6	

[0037] Die Glasbindemittel werden durch herkömmliche Glasherstellungsverfahren erzeugt, durch Mischen der gewünschten Komponenten (oder deren Vorläufer, z. B. H₃BO₃ oder B₂O₃) in den gewünschten Anteilen und Erhitzen des Gemischs, um eine Schmelze herzustellen. Wie dem Fachmann bekannt, wird das Erhitzen auf eine Höchsttemperatur und während einer solchen Zeit ausgeführt, dass die Schmelze völlig flüssig wird, aber die Gasentwicklung beendet ist. Die Höchsttemperatur liegt im allgemeinen im Bereich von 1100°C–1500°C, gewöhnlich von 1200°C–1400°C. Die Schmelze wird dann durch Abkühlen der Schmelze abgeschreckt, typischerweise durch Gießen auf ein kaltes Transportband oder in kaltes fließendes Wasser. Die Zerkleinerung der Teilchen kann dann auf Wunsch durch Mahlen durchgeführt werden.

[0038] Als Teil des anorganischen Bindemittels können auch andere Übergangsmetalloxide verwendet werden, wie dem Fachmann bekannt ist. Gewöhnlich werden Oxide oder Oxidvorläufer von Zink, Cobalt, Kupfer, Nickel, Mangan und Eisen eingesetzt, besonders bei anderen Substraten als Glassubstraten, wie z. B. Bei Aluminiumoxid-Substraten. Es ist bekannt, dass diese Zusatzstoffe das Haftvermögen des Lötmetalls verbessern.

[0039] Das anorganische Bindemittel kann auch bis zu etwa 4 Gewichtsteilen Basispaste aus einem dem Pyrochlor verwandten Oxid enthalten, das die folgende allgemeine Formel aufweist:



wobei

- M unter mindestens einem der Stoffe Pb, Bi, Cd, Cu, Ir, Ag, Y und Seltenerdmetallen mit Ordnungszahlen von 57-71 und deren Gemischen ausgewählt ist,
M' unter Pb, Bi und deren Gemischen ausgewählt ist,
M'' unter Ru, Ir, Rh und deren Gemischen ausgewählt ist,
X = 0 – 0,5 und
Z = 0 – 1 ist.

[0040] Pyrochlor-Materialien sind ausführlich in US-A-3583931 beschrieben worden, deren Offenbarung hiermit durch Verweis einbezogen wird. Die Pyrochlor-Materialien wirken als Haftverbesserer für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. Kupferbismuthruthenat ($\text{Cu}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{Ru}_2\text{O}_{6,75}$) wird bevorzugt.

[0041] Traditionell wurden leitfähige Zusammensetzungen auf der Basis von Bleifritten hergestellt. Die Beseitigung von Blei aus Glaszusammensetzungen, um aktuelle Toxizitäts- und Umweltvorschriften zu erfüllen, kann die Bindemitteltypen beschränken, die zum Erzielen der gewünschten Erweichungs- und Fließeigenschaften unter gleichzeitiger Erfüllung der Benetzbarkeits-, Wärmeausdehnungs-, kosmetischen und Leistungsanforderungen eingesetzt werden können. US-A-5378406, deren Offenbarung hiermit durch Verweis einbezogen wird, beschreibt eine Reihe von schwach toxischen bleifreien Gläsern, die auf den Bestandteilen Bi_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , ZnO und B_2O_3 basieren und die alle in den hierin beschriebenen Zusammensetzungen eingesetzt werden können.

[0042] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Fritte die in Tabelle 1 angegebene Zusammensetzung I.

[0043] Die Komponenten (a) bis (c) der weiter oben beschriebenen Zusammensetzung werden gewöhnlich in einer flüssigen Trägersubstanz dispergiert, um eine halbflüssige Paste zu bilden, die in einer gewünschten Schaltungsstruktur aufgedruckt werden kann. Die flüssige Trägersubstanz kann ein organisches Medium oder eine Substanz auf Wasserbasis sein. Vorzugsweise ist die flüssige Trägersubstanz ein organisches Medium. Als organisches Medium kann irgendeine geeignete inerte Flüssigkeit verwendet werden. Die flüssige Trägersubstanz sollte für eine akzeptierbare Benetzbarkeit der Feststoffe und des Substrats, eine relativ beständige Dispersion von Teilchen in der Paste, gutes Druckverhalten, eine ausreichende Trockenfilmfestigkeit, um rauer Handhabung zu widerstehen, und für gute Brenneigenschaften sorgen. Verschiedene organische Flüssigkeiten mit oder ohne Verdickungsmittel, Stabilisierungsmittel und/oder gebräuchliche Zusatzstoffe sind für die Verwendung bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet. Beispielfhaft für die verwendbaren organischen Flüssigkeiten sind Alkohole (einschließlich Glycole); Ester dieser Alkohole, wie z. B. Acetate, Propionate und Phthalate, z. B. Dibutylphthalat; Terpene, wie z. B. Kiefernöl, Terpeneol und dergleichen, Lösungen von Harzen, wie z. B. Polymethacrylate von niederen Alkoholen; oder Lösungen von Ethylcellulose in Lösungsmitteln wie z. B. Kiefernöl und Monobutylether von Diethylenglycol. Die Trägersubstanz kann außerdem flüchtige Flüssigkeiten enthalten, um die schnelle Aushärtung nach dem Aufbringen auf das Substrat zu fördern.

[0044] Ein bevorzugtes organisches Medium basiert auf einer Kombination eines Verdickungsmittels, das aus Ethylcellulose in Terpeneol besteht (typischerweise in einem Verhältnis in 1 zu 9), wahlweise kombiniert z. B. mit Dibutylphthalat oder mit dem Monobutylether von Diethylenglycol (vertrieben als Butylcarbitol™). Ein weiteres bevorzugtes organisches Medium basiert auf Ethylcelluloseharz und einem Lösungsmittelgemisch aus α -, β - und γ -Terpeneolen (typischerweise 85–92% α -Terpeneol mit einem Gehalt von 8–15% β - und γ -Terpeneol).

[0045] Das Verhältnis der flüssigen Trägersubstanz zu Feststoffen in der Dispersion kann beträchtlich variieren und wird durch die gewünschte Endviskosität der Formulierung festgelegt, die ihrerseits durch die Druckbedingungen des Systems bestimmt wird. Um eine gute Bedeckung zu erzielen, enthalten die Dispersionen normalerweise etwa 50 bis etwa 95 Gew.-%, vorzugsweise etwa 60 bis etwa 90 Gew.-% Feststoffe und etwa 5 bis etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 40 Gew.-% flüssige Trägersubstanz, wie oben festgestellt.

[0046] Die Zusammensetzungen können zusätzlich weitere, dem Fachmann bekannte Zusatzstoffe enthalten, wie z. B. Farbstoffe und Färbemittel, Viskositätsveränderer, Haftverbesserer, Sinterhemmstoffe, Rohzustandsveränderer, Tenside und dergleichen.

[0047] Bei der Herstellung der Zusammensetzungen werden die teilchenförmigen anorganischen Feststoffe mit der flüssigen Trägersubstanz vermischt und nach herkömmlichen, dem Fachmann bekannten Verfahren mit geeigneten Geräten dispergiert, wie z. B. mit einer Dreiwalzenmühle oder einer Mischmaschine, um eine

Suspension zu bilden. Die entstehende Zusammensetzung weist eine Viskosität auf, die im allgemeinen etwa im Bereich von 10–500 Pa·s, vorzugsweise im Bereich von etwa 10–200, stärker bevorzugt im Bereich von etwa 15–100 Pa·s bei einer Schergeschwindigkeit von beispielsweise 4 s^{-1} liegt, gemessen mit einem Brookfield HBT-Viskosimeter unter Verwendung einer Spindel #5 bei 10 U/min und 25°C. Das allgemeine Verfahren zur Herstellung der bei der Erfindung verwendeten Zusammensetzungen wird nachstehend dargestellt.

[0048] Die Bestandteile der Paste werden zusammen in einem Behälter abgewogen. Die Komponenten werden dann mit einem mechanischen Mischer kräftig vermischt, um ein gleichmäßiges Gemisch zu bilden; dann wird das Gemisch durch ein Dispersionsgerät geschickt, wie z. B. eine Dreiwalzenmühle, um eine gute Dispersion der Teilchen zu erzielen und eine pastenähnliche Zusammensetzung mit geeigneter Konsistenz und geeignetem Fließvermögen zum Aufbringen auf ein Substrat herzustellen, zum Beispiel mittels Siebdruck. Zur Bestimmung des Dispersionszustands der Teilchen in der Paste wird ein Messgerät nach Hegman benutzt. Dieses Gerät besteht aus einem Kanal in einem Stahlblock, der an einem Ende 25 μm (1 Mil) tief ist und am anderen Ende bis auf die Tiefe null ansteigt. Ein Messer wird benutzt, um Paste in Längsrichtung des Kanals auszustreichen. In dem Kanal treten Kratzer auf, wo der Durchmesser der Agglomerate größer als die Kanaltiefe ist. Eine befriedigende Dispersion ergibt einen vierten Kratzerpunkt von typischerweise 10–18 μm . Der Punkt, an dem die Hälfte des Kanals mit einer gut dispergierten Paste unbedeckt ist, liegt typischerweise zwischen 3 und 8 μm . Messwerte des vierten Kratzers von > 20 μm und "Halbkanal"-Messwerte von > 10 μm lassen auf eine schlecht dispergierte Suspension schließen.

[0049] Die Zusammensetzungen werden dann unter Anwendung herkömmlicher, dem Fachmann bekannter Verfahren, typischerweise durch das Siebdruckverfahren, bis zu einer Nassdicke von etwa 20–60 μm , vorzugsweise etwa 35–50 μm , auf ein Substrat aufgebracht. Die Zusammensetzungen können entweder durch Verwendung eines automatischen Druckers oder eines Handdruckers auf herkömmliche Weise auf die Substrate aufgedruckt werden. Vorzugsweise werden automatische Siebdruckverfahren unter Verwendung eines Siebs von 200 bis 325 mesh (Maschen) pro Zoll (74 bis 43 μm Maschenweite) angewandt. Die aufgedruckte Struktur wird vor dem Brennen wahlweise bei etwa 200°C vorzugsweise bei etwa 150°C während einer Zeitspanne von etwa 30 Sekunden bis etwa 15 Minuten getrocknet. Das Brennen, um die Sinterung sowohl des anorganischen Bindemittels als auch der feinverteilten Metallteilchen zu bewirken, erfolgt vorzugsweise in einem gut gelüfteten Förderbandofen mit einem Temperaturprofil, welches das Ausbrennen der Trägersubstanz bei etwa 200–500°C ermöglicht, gefolgt von einer Periode maximaler Temperatur von etwa 500–1000°C, vorzugsweise etwa 600–850°C die etwa 30 Sekunden bis etwa 15 Minuten dauert. Daran schließt sich ein Abkühlungszyklus an, vorzugsweise ein gesteuerter Abkühlungszyklus, um Übersinterung, unerwünschte chemische Reaktionen bei Zwischentemperaturen oder Substratbruch zu verhindern, der bei zu schneller Abkühlung auftreten kann. Aluminiumoxidsubstrate sind besonders empfindlich gegen Bruch, der durch zu schnelles Abkühlen entsteht. Das gesamte Brennverfahren erstreckt sich vorzugsweise über eine Zeitspanne von etwa 2–60 Minuten, mit etwa 1–25 Minuten bis zum Erreichen der Brenntemperatur, etwa 10 Sekunden bis etwa 10 Minuten bei der Brenntemperatur und etwa 5 Sekunden bis etwa 25 Minuten beim Abkühlen. Für die Herstellung eines Hartglassubstrats wird im allgemeinen ein gesteuerter Abkühlungszyklus verwendet, wobei das gesamte Brennverfahren sich typischerweise über eine Zeitspanne von etwa 2 bis 5 Minuten erstreckt, mit etwa 1–4 Minuten bis zum Erreichen der Brenntemperatur und anschließender schneller Abkühlung.

[0050] Typische Dicken der Dickschichten nach dem Brennen betragen etwa 3 μm bis etwa 40 μm , vorzugsweise etwa 8 μm bis etwa 20 μm .

[0051] Die hierin beschriebenen Zusammensetzungen sind hauptsächlich zur Verwendung bei der Herstellung von Heizelementen in Fenstern vorgesehen, wie z. B. von Entnebelungs- oder Abtauelementen in Kraftfahrzeugverglasungen, besonders Heckscheiben. Die Zusammensetzungen können außerdem zum Einbau anderer Leitungsfunktionen in das Fenster benutzt werden, wie z. B. einer aufgedruckten Antenne. Die Beschichtungszusammensetzungen können jedoch auch in verschiedenen anderen Anwendungen eingesetzt werden, einschließlich gedruckter Schaltungen und Heizungselemente im allgemeinen. Zum Beispiel können die Zusammensetzungen als Grundplatten in Warmwasserheizungsanlagen verwendet werden. Es gibt einen allgemeinen Bedarf innerhalb der Elektronik- und Elektroindustrie für billigere Heizelemente, besonders siebdruckfähige Heizelemente.

[0052] Zur Beurteilung der hierin beschriebenen Zusammensetzungen wurden die folgenden Verfahren angewandt.

TESTVERFAHREN

HAFTVERMÖGEN

[0053] Kupferbügel (bezogen von Quality Product Gen. Eng. (Wickwar), UK), werden an die gebrannte leitfähige Struktur auf einem Glassubstrat (Abmessungen 10,2 cm × 5,1 cm × 3 mm) angelötet, wobei eine 70/27/3 Pb/Sn/Ag-Lötmittellegierung bei einer Löttemperatur von 350 bis 380°C verwendet wird. Eine kleine Menge eines schwach aktiven Kolophoniumflussmittels, wie z. B. ALPHA 615-25® (Alpha Metals Limited, Croydon, UK) kann verwendet werden, um die Lötmittelbenetzung zu verbessern und Lötmittel und Bügel während der Montage von Teilen zu fixieren, in welchem Fall das Flussmittel unter Verwendung einer flachen Schale, die eine dünne Schicht frisches Flussmittel enthält, auf das Lötmittel aufgebracht wird. Das Haftvermögen wurde mit einem Chatillon®-Pulltester, Modell USTM, bei einer Zuggeschwindigkeit von $1,91 \pm 0,25$ cm/min ($0,75 \pm 0,1$ Zoll/min) gemessen, und die Abreißkraft wurde beim Abriss aufgezeichnet. Der Mittelwert des Abreißens über 8 Proben wurde bestimmt. Das Haftvermögen sollte vorzugsweise größer als 10 kg, stärker bevorzugt größer als 15 kg und noch stärker bevorzugt größer als 20 kg sein. Die Hauptabrissarten sind die folgenden:

- (a) der Bügel löst sich von der leitfähigen Struktur (d. h. schlechtes Haftvermögen des Lötmittels).
- (b) die leitfähige Struktur löst sich vom Substrat (d. h. schlechtes Haftvermögen am Substrat).
- (c) Glasabriss/-bruch (d. h. die Haftfestigkeiten zwischen dem Bügel und der leitfähigen Schicht und zwischen der leitfähigen Schicht und dem Substrat sind größer als die Festigkeit des Substrats).
- (d) Bruch innerhalb des Lötmittels.

WIDERSTAND UND SPEZIFISCHER WIDERSTAND

[0054] Der Widerstand der gebrannten leitfähigen Struktur auf einem Glassubstrat (Abmessungen 10,2 cm × 5,1 cm × 3 mm) wurde an einer GenRad-RLC-Brücke, Modell 1657, gemessen, die zur Verwendung zwischen 1 und 900 Ω oder dergleichen geeicht war. Die Dicke der leitfähigen Schicht wird mit Hilfe eines Dickenmessgeräts gemessen, wie z. B. eines Surf Analyzers (z. B. TALYSURF, eines Kontaktmessgeräts, das die Oberfläche des Substrats in zwei Dimensionen mit Hilfe eines federgespannten Stifts analysiert; jede Höhenänderung biegt den Stift durch, und diese Änderung wird dann in einem Aufzeichnungsgerät registriert, wie z. B. einem Bandschreiber; die Differenz zwischen der Grundlinie und der mittleren Höhe ergibt die Dicke des Aufdrucks). Der Widerstand der Struktur wird bestimmt, indem die Sondenspitzen an dem Punkt angeordnet werden, wo die Leiterbahn auf die Lötkontakte trifft. Der spezifische Volumenwiderstand (dickennormiert) der Schicht wird bestimmt, indem der gemessene Widerstand für die Struktur durch die Anzahl der darin enthaltenen Quadrate dividiert wird, wobei die Anzahl der Quadrate gleich der Länge der Leiterbahn, dividiert durch die Breite der Bahn ist. Der spezifische Widerstand wird als $m\Omega/\square$ bei einer normierten Dicke ermittelt, hier bei 10 μm , und in Einheiten von $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ dargestellt.

TEILCHENGRÖÖE

[0055] Die Teilchengröße in der Zusammensetzung wird gemäß ASTM D1210-79 unter Verwendung eines großen Mahlgradmessgeräts nach Hegman gemessen.

CHEMISCHE BESTÄNDIGKEIT

[0056] In diesem Test wird eine Lösung von 1% Eisessig in entionisiertem Wasser verwendet. Das Glassubstrat (50 × 100 mm) mit der darauf aufgetragenen gebrannten leitfähigen Struktur wird in einen Kunststoffbehälter eingesetzt, der zur Hälfte mit der Testlösung gefüllt ist. Der Behälter wird dann abgedichtet und bei Umgebungstemperatur stehengelassen. Die Testsubstrate werden nach 96, 168 und 336 Stunden entnommen, getrocknet und dann durch einen Ablösetest analysiert. Der Ablösetest umfasst das Aufbringen eines 19,1 mm (0,75 Zoll) breiten Maskierungsbandes (Niceday™) auf das Substrat und anschließendes scharfes Abziehen innerhalb von etwa ½ Sekunde. Die Ergebnisse des Ablösetests werden als angenäherter Anteil der Schichtfläche in Prozent angegeben, der durch das Band entfernt wird.

[0057] Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele beschrieben. Man wird erkennen, dass die Beispiele nicht als Einschränkung gedacht sind, und dass Details modifiziert werden können, ohne vom Umfang der Erfindung abzuweichen.

BEISPIELE

BEISPIELE 1–4

[0058] Unter Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens wurden leitfähige Strukturen hergestellt. Die verwendeten Zinkteilchen waren sphäroidische Teilchen mit einer Größe von weniger als 150 μm (100 mesh). Die Silberteilchen waren ein Gemisch aus 50% kugelförmigen Silberteilchen (spezifische Oberfläche von etwa 0,80–1,40 m^2g^{-1}) und 50% flockenförmigen Silberteilchen (spezifische Oberfläche 0,60–0,90 m^2g^{-1}). Das verwendete Glas war die Zusammensetzung I in der hier enthaltenen Tabelle 1. Die flüssige Trägersubstanz war Ethylcellulose in Terpeneol (in einem Verhältnis von 1 zu 9), kombiniert mit dem Monobutylether von Diethylenglycol (vertrieben als ButylcarbitalTM). Das Substrat war ein (nicht gehärtetes) Floatglas-Substrat. Die gebrannte Schichtdicke betrug 8 bis 20 μm . Alle Teile wurden durch einen Förderbandofen mit einer maximalen Brenntemperatur von 660°C gebrannt, falls nicht anders angegeben, wobei die Proben etwa 72 s auf Höchsttemperatur blieben. Die gesamte Durchgangszeit von Tür zu Tür im Ofen betrug etwa 21 Minuten.

[0059] Der spezifische Widerstand und das Lötmetallhaftvermögen der Strukturen wurden als Funktion der Zusammensetzung gemäß den oben beschriebenen Verfahren gemessen, und die Ergebnisse sind in der unten stehenden Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2 – Haftfestigkeit (W) und spezifischer Widerstand (ρ) als Funktion der Zusammensetzung

Beispiel	Silber (% Feststoffe)	Glas (% Feststoffe)	Komponente (c) (% Feststoffe)	ρ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	W (kg)
1	84,11	4,21	11,68	7,45	19,77
2	75,32	3,82	20,86	38,35	16,08
3	74,17	17,18	8,65	14,46	19,30
4	51,02	17,73	31,25	97,10	12,50

[0060] Die Daten demonstrieren, dass zinkhaltige Zusammensetzungen die Herstellung leitfähiger Strukturen ermöglichen, die einen erhöhten spezifischen Widerstand aufweisen, und dabei das Lötmetallhaftvermögen aufrechterhalten.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Zusammensetzung, die aufweist: feinverteilte Teilchen aus (a) einem elektrisch leitenden Material, das in Anteilen von 50 bis 98 Gew.-% des Gesamtfeststoffgehalts in der Zusammensetzung vorhanden ist; (b) einem oder mehreren anorganischen Bindemitteln; und (c) Zink, wobei die Komponenten (a), (b) und (c) in einer flüssigen Trägersubstanz dispergiert sind, bei der Herstellung einer elektrisch leitenden Struktur auf einem Substrat.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die flüssige Trägersubstanz ein organisches Medium ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Komponente (c) metallische Zinkteilchen aufweist.

4. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Komponente (c) Teilchen einer zinkhaltigen Legierung aufweist.

5. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die elektrisch leitenden Teilchen Silberteilchen sind.

6. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Größe im wesentlichen aller Teilchen im Bereich von 0,01 bis 20 μm liegt.

7. Verwendung nach Anspruch 1, wobei der Gesamtanteil der Komponenten (a), (b) und (c) 50 bis 95 Gew.-% der Zusammensetzung beträgt.

8. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Komponente (b) in Anteilen von 2 bis 15 Gew.-% des in der Zusammensetzung vorhandenen Gesamtfeststoffgehalts enthalten ist.

9. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Komponente (c) in Anteilen von 2 bis 15 Gew.-% des in der Zusammensetzung vorhandenen Gesamtfeststoffgehalts enthalten ist.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis einschließlich 9, wobei die Herstellung einer elektrisch leitenden Struktur aufweist: Aufbringen einer Zusammensetzung, die feinverteilte Teilchen aus (a) einem elektrisch leitenden Material; (b) einem oder mehreren anorganischen Bindemitteln und (c) Zink aufweist, auf ein Substrat, wobei die Komponenten (a), (b) und (c) in einer flüssigen Trägersubstanz dispergiert sind, und Brennen des beschichteten Substrats, um ein Ansintern der feinverteilten Teilchen an das Substrat zu bewirken.

11. Verwendung nach Anspruch 10, wobei die Herstellung ein Siebdruckverfahren aufweist.

12. Verfahren zur Herstellung einer elektrisch leitenden Struktur, das eine Zusammensetzung nutzt, die feinverteilte Teilchen aus (a) einem elektrisch leitenden Material, das in Anteilen von 50 bis 98 Gew.-% des in der Zusammensetzung vorhandenen Gesamtfeststoffgehalts enthalten ist; (b) einem oder mehreren anorganischen Bindemitteln; und (c) Zink aufweist, wobei die Komponenten (a), (b) und (c) in einer flüssigen Trägersubstanz dispergiert sind.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die flüssige Trägersubstanz ein organisches Medium ist.

14. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Komponente (c) metallische Zinkteilchen aufweist.

15. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Komponente (c) Teilchen einer zinkhaltigen Legierung aufweist.

16. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die elektrisch leitenden Teilchen Silberteilchen sind.

17. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Größe im wesentlichen aller Teilchen im Bereich von 0,01 bis 20 μm liegt.

18. Verfahren nach Anspruch 12, wobei der Gesamtanteil der Komponenten (a), (b) und (c) 50 bis 95 Gew.-% der Zusammensetzung beträgt.

19. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Komponente (b) in Anteilen von 2 bis 15 Gew.-% des in der Zusammensetzung vorhandenen Gesamtfeststoffgehalts enthalten ist.

20. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Komponente (c) in Anteilen von 2 bis 15 Gew.-% des in der Zusammensetzung vorhandenen Gesamtfeststoffgehalts enthalten ist.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis einschließlich 20, wobei die Herstellung einer elektrisch leitenden Struktur aufweist: Aufbringen einer Zusammensetzung, die feinverteilte Teilchen aus (a) einem elektrisch leitenden Material; (b) einem oder mehreren anorganischen Bindemitteln und (c) Zink aufweist, auf ein Substrat, wobei die Komponenten (a), (b) und (c) in einer flüssigen Trägersubstanz dispergiert sind, und Brennen des beschichteten Substrats um ein Ansintern der feinverteilten Teilchen an das Substrat zu bewirken.

22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei die Herstellung ein Siebdruckverfahren aufweist.

23. Verwendung feinverteilter Zinkteilchen in einer Zusammensetzung, die ferner feinverteilte Teilchen aus (a) einem elektrisch leitenden Material in Anteilen von 50 bis 98 Gew.-% des in der Zusammensetzung vorhandenen Gesamtfeststoffgehalts und (b) einem oder mehreren anorganischen Bindemitteln in einer flüssigen Trägersubstanz aufweist, zum Zweck einer Erhöhung des spezifischen Widerstands einer aus der Zusammensetzung hergestellten elektrisch leitenden Struktur.

24. Verfahren zur Erhöhung des spezifischen Widerstands einer elektrisch leitenden Struktur, die aus einer Zusammensetzung hergestellt wird, die feinverteilte Teilchen aus (a) einem elektrisch leitenden Material und (b) einem oder mehreren anorganischen Bindemitteln aufweist, die in einer flüssigen Trägersubstanz dispergiert sind, wobei das Verfahren das Beimengen feinverteilter Teilchen aus (c) Zink in die Zusammensetzung aufweist, so dass das elektrisch leitende Material (a) in Anteilen von 50 bis 98 Gew.-% des in der Zusammensetzung vorhandenen Gesamtfeststoffgehalts enthalten ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen