

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H05K 3/12 (2006.01)

H01B 1/16 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01811217.X

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1279797C

[22] 申请日 2001.4.17 [21] 申请号 01811217.X

[30] 优先权

[32] 2000.4.14 [33] DE [31] 10018902.4

[32] 2000.8.9 [33] DE [31] 10038768.3

[32] 2000.12.13 [33] FR [31] 00/16199

[32] 2000.11.16 [33] DE [31] 10056777.0

[86] 国际申请 PCT/FR2001/001175 2001.4.17

[87] 国际公布 WO2001/080608 法 2001.10.25

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.16

[71] 专利权人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 D·哈赫恩 J·斯维塔尔拉

R·库穆塔特 A·贝伊勒

Y·勒巴尔

审查员 赵保春

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 苏娟 黄力行

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

设置有导电通道的透明基体

[57] 摘要

本发明涉及的是在透明基体上通过对导电糊状物丝网印刷制作导电通道的方法, 以及带有该导电通道的透明基体。按照本发明, 使用至少每厘米 90 根丝的丝网, 通过丝网印刷而涂敷上一种触变导电糊状物, 并通过焙烧来制作宽度小于或等于 0.3mm 的导电通道, 这种导电糊状物的无剪切应力粘度与丝网印刷条件下经受剪切应力的粘度之比至少为 50, 而且其银含量大于 35%, 至少 98% 的形成导电糊状物的微粒尺寸小于 25 μm ; 该丝网的涂层上设置有一些狭缝, 狭缝的最小尺寸等于 0.25mm $\pm$ 0.05mm。

1. 在透明基体上制作导电通道的方法，按照这种方法，通过丝网印刷把导电糊状物涂敷在此基体的表面上，以便生成预先确定图案的导电通道，然后使该导电通道经受焙烧，这个方法的特征在于：使用了一种触变导电糊状物和丝网，这种导电糊状物的无剪切应力的粘度与在丝网印刷情况下经受剪切应力的粘度之比至少为 50，而且其银含量大于 35%；而这种丝网的涂层的厚度在 50 至 100 μm 之间，其上至少部分地设置有一些狭缝，此狭缝的最窄宽度等于 0.25mm $\pm$ 0.05mm，以便在一次通过中由印刷制作的导电通道的最小宽度小于或等于 0.3mm，而其厚度在 15 至 35 μm 之间变化。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：导电糊状物的 98% 是由尺寸小于或等于 25 μm 的微粒组成；丝网包含有至少每厘米 90 根丝。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于：所使用触变导电糊状物的银含量大于 50%，其中至少 98% 的微粒尺寸小于 12 μm 。

4. 按照权利要求 3 所述的方法，其特征在于：所使用触变导电糊状物的含银量为 70%。

5. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于：所使用的丝网至少每厘米有 95 根丝，通过印刷涂敷的单个导电通道的最窄宽度小于 0.25mm。

6. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于：与印刷图案相应的设置在丝网的涂层的边部在其厚度内是平行的。

7. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于：所用丝网的涂层是通过涂有感光剂的光致成网树脂的曝光而得到的。

8. 按照权利要求 8 所述的方法，其特征在于：此树脂是以乳胶的形式，或是以支承着该涂敷树脂的涂覆在丝网表面上的薄膜形式被沉积。

9. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于：使用一个刮刀将所述糊状物通过丝网施加到基体的表面上，所使用的刮刀的肖氏硬度为 65 到 85，所使用的印刷脊是直角的。

10. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于：使用一个刮刀将所述糊状物通过丝网施加到基体的表面上，所使用的刮刀的肖氏

硬度为 65 到 85, 所使用的印刷脊是倒角成 45° 或倒圆的。

11. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于: 所使用触变导电糊状物的银含量大于或等于 80%, 所制成单个导电通道的最小宽度在 0.1 和 0.25mm 之间。

5 12. 由权利要求 1 的方法所取得的包含有通过丝网印刷在表面上所实施的导电通道的透明基体, 这种透明基体的特征在于: 导电通道的最小宽度小于或等于 0.3mm, 导电通道的厚度在 15 至 25 μ m 之间; 此基体另外还包含有两个汇流排, 处在两个汇流排之间的延伸的导电通道至少有一部分的宽度小于或等于 0.3mm, 在通常的环境温度下,
10 对于标称功率不超过 450 瓦、电源电压为 11 到 14 伏来说, 汇流排附近的温度不超过 50 $^\circ$ C。

13. 按照权利要求 12 所述的基体, 其特征在于: 所述导电通道的最小宽度是 0.25mm。

14. 按照权利要求 12 所述的基体, 其特征在于: 这些导电通道
15 是由丝网印刷的导电糊状物组成的, 导电糊状物的银含量大于 35%。

15. 按照权利要求 14 所述的基体, 其特征在于: 这些导电通道是由丝网印刷的导电糊状物组成的, 导电通道的银含量大于 50%。

16. 按照权利要求 15 所述的基体, 其特征在于: 所述导电通道的银含量为 70%。

20 17. 按照权利要求 12 所述的基体, 其特征在于: 这些导电通道在表面上突出来, 高度小于 35 μ m。

设置有导电通道的透明基体

技术领域

- 5 本发明涉及的是在透明基体上通过丝网印刷导电糊状物来制作导电通道的方法，以及带有该导电通道的透明基体。

背景技术

多年以前就已经知道用导电通道来装备透明基体，尤其是窗玻璃，这里的导电通道能用作加热元件、天线或报警元件。

- 10 一般说来，这些导电通道是使用含有金属银微粒的糊状物通过丝网印刷方法而得到的。由 EP-A 0 712 814 知道，导电糊状物中银含量很高，也就是说，按重量算与固体物质之比为 60%到 90%。另外，EP-A-0 079 854 描述了一种适合通过丝网印刷而沉积在玻璃上的导电糊状物，这种导电糊状物按重量算包含有 45 到 90%的金属银微粒，
15 尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 。这些导电通道也可以用丝网印刷以外的其他方法得到，例如直接向玻璃上挤出热固性导电糊状物，以形成窄条带的方法（参看 DE-A-1 796 310）。

- 在焙烧（焙烧一般是与为了成形和/或硬化而对门窗玻璃进行的处理同时进行的）以后得到的导电通道已经有足够的机械强度了。因此就避免了额外的电镀阶段，而电镀因与之相连的污染危险而难以实施。
20

- 在小汽车领域中，包含有通道的门窗玻璃是很普遍的。这些通道最常用作加热通道，特别是在后窗玻璃上，而且也可以安放在玻璃上以保证这里具有报警或天线功能。上述文献没有给出任何关于这样制作的导电通道宽度的信息。实际上这些导电通道都是由传统的丝网印刷以工业方式做成的，在焙烧以后，这些导电通道的宽度在 0.4 和 1.2mm 之间，其厚度随着所考虑的标称的加热功率和单位表面的欧姆阻值而变化。
25

- 由于这些导电通道具有十分引人注目的功能，所以最近几年在同一玻璃上的导电通道数目有增加的趋势，这就提出了拥挤和可见性的问题。因此，当导电通道处在玻璃的视野中时，从里面可以清楚地看到它们，这会妨碍驾驶员，而且也可以清楚地从外面看到，这有损于
30

车辆的美观。

此外,已经知道使用丝网印刷术的镂花模板在玻璃上制作各种图案(见 DE-A 32 31 382 和 DE-A-35 06 891)。于是就可以在唯一的一个步骤中(不是多次印刷)在玻璃的某些区域涂敷上比较厚和/或比较宽的层状导电糊状物,例如来做成加热玻璃的电流汇流排,(或叫“汇流丝(bus bars)”)。这样一来,就能最好地调整整块玻璃表面上的温度,在正常环境温度下,对达到 450 瓦的加热功率来说,在汇流排区域温度不应该超过 50℃。上述专利申请中表示的这些例子都是在汽车通用的直流电压下实现的,这个电压大约为 11 到 14 伏。

人们也知道加热玻璃和带天线的玻璃,这些玻璃的导电通道是由直径为几个微米的细钨丝构成的。这些细钨丝只存在于层状玻璃上,它们浸没在组成中间层的粘性物质中,因为不这样,就不能直接把它们可靠地固定在玻璃上。由于这些细丝较细,因而它们与用丝网印刷得到的导电通道相比不容易被看到。

特别是对于高档汽车制造者而言,要求拥有的门窗玻璃是由硬化的或层状的安全玻璃制成的并设置有肉眼不易看到的导电通道。

发明内容

本发明的目的是在透明基体上制做导电通道,这种导电通道虽然比已知导电通道窄,但却能完成所赋予它们的导电功能。

这个目的是由本发明的方法而达到的,根据本发明的在透明基体上制作导电通道的方法,按照这种方法,通过丝网印刷把导电糊状物涂敷在此基体的表面上,以便生成预先确定图案的导电通道,然后使该导电通道经受焙烧,这个方法的特征在于:使用了一种触变导电糊状物和丝网,这种导电糊状物的无剪切应力的粘度与在丝网印刷情况下经受剪切应力的粘度之比至少为 50,而且其银含量大于 35%;而这种丝网的涂层的厚度在 50 至 100 μm 之间,其上至少部分地设置有一些狭缝,此狭缝的最窄宽度等于 $0.25\text{mm} \pm 0.05\text{mm}$,以便在一次通过中由印刷制作的导电通道的最小宽度小于或等于 0.3mm,而其厚度在 15 至 35 μm 之间变化。

为了得到具有所需宽度的这些导电通道,小心控制本发明方法中的所有因素看来是很重要的。在这一方面,应该特别注意导电糊状物的性质,特别是触变性质,进入到导电糊状物组成中的微粒的尺寸,

以及注意丝网的参数，特别是网眼的尺寸，丝网的涂层厚度和设置在该涂层中开口的宽度（以狭缝的方式），这个宽度直接与要通过丝网印刷方法而印刷的导电通道宽度相应。由于本发明，就可以在工业上成批地生产门窗玻璃，这种门窗玻璃设置有肉眼不易看到特别细的而且具有导电通道的预定图案。

网眼的开口，而且也是为了在玻璃表面上印刷该图案而在丝网的涂层中设置的开口或狭缝的尺寸，对该导电通道的宽度有直接影响。既然狭缝的尺寸大致上相当于所得导电通道的宽度，那么就必须在本身就比较薄的该涂层中制作非常狭窄的狭缝（通常为 $0.25\text{mm} \pm 0.05$ ）。然而，这些狭缝中一条的宽度可以伸展在丝网的不只一个的网眼上。

但是不能排除用其他方法制造狭窄导电通道的可能性，这个其他方法是使用较少触变性的导电糊状物，较粗的丝网（例如由大约每厘米 70 根丝组成），较厚或较薄的涂层……。

尽管该导电通道具有难以看出来的狭窄，但是得到的加热功率却与通常丝网印刷方法的加热通道或加热区的加热功率相当。虽然导电通道的厚度增加了，但是仍保持在可以接受的限度之内。借助于这里所描述的方法而得到的导电通道在玻璃表面上的最大厚度经焙烧以后测量大约为 $35\mu\text{m}$ ，更一般的说大约为 15 到 $25\mu\text{m}$ ，而通常导电通道厚度大约为 $12\mu\text{m}$ 。特别是借助于本发明所用高触变性导电糊状物，可以得到这样更大的最大厚度，这里的导电糊状物所具有的性能是印刷到玻璃上以后能很快恢复其初始粘性。

借助于本发明的方法，使用特别细的丝网，通过印刷而涂敷上按重量算包含至少 35% 银的触变导电糊状物，于是就能大大地减少单个导电通道的宽度或是尺寸。对高剪切梯度（gradient de cisaillement）来说，这里的导电糊状物具有很好的流动特性并包含有非常小的微粒；而这里的丝网是由熟知材料的细丝组成的，并且把细丝安排得使网眼的开口很小。

为了通过丝网印刷来涂敷导电糊状物，应该明确导电糊状物的触变特性所具有的重要意义。在涂敷的时候，导电糊状物经受的剪切应力高得足以引起大而突然的粘度降落，这能使导电糊状物通过丝网的孔，沉积在基体上形成导电通道的图案。适应于此效果的导电糊状物

是由无剪切粘性（初始粘性）与处于剪切应力下的粘性（在丝网印刷的情况下）之比来定义的，这个比值从 50 变化到 1000，甚至更大，例如达到 1300-1500。作为比较，对通常丝网印刷的导电糊状物来说，这个比值在 2 和 10 之间。

- 5 也非常重要的是，沉积在基体上以后，导电糊状物在非常短的时间（恢复时间）恢复到尽可能接近初始粘度值，并且此时这个值保持稳定。依这种方式，就避免了与导电糊状物的蠕变相联系的一些缺点，尤其是所印刷导电通道的宽度增加和厚度降低。沉积上导电糊状物的厚度越高，这些缺点越大。一般说来，应该选取导电糊状物的恢复时间小于 1 秒，最好是大约十分之几秒。

- 10 使用触变性小的或是包含较大微粒的导电糊状物，不能得到有所指出宽度的导电通道，这是因为此导电糊状物不能穿过丝网狭窄的开口。此外，为了除去丝网后导电通道立即就能稳定，也不能不设想使用恢复时间（或是剪切应力下的准流体状态和实际为正常固体状态之间的过渡时间）太高的导电糊状物来制造狭窄的导电通道。

当导电糊状物的银含量大于 50% 的时候，宽度小于 0.25mm 的导电通道可以用作加热导电通道，在允许的标称功率下不会提高温度。银含量较少，例如约 35% 的导电通道只用于报警和/或天线。

- 20 联合使用由细小微粒组成的触变导电糊状物和细网眼的丝网，能印刷分辨率很好的导电通道。此外，提高触变导电糊状物中的银含量，可以减少这些导电通道的最后厚度。

尽管本发明特别适合于以银为主要成份的导电糊状物，然而本发明可以扩展到包含有能符合所需导电条件的金属微粒，例如包含铜或金的微粒。

- 25 按照本发明的方法所得到的门窗玻璃虽然带有较狭窄的导电通道，但是如果另外所有情况都相等（导电通道数目、导电通道间距。配置...）的话，则它所具有的导电特性可以与带有传统丝网印刷方法得到的导电通道的玻璃相比。特别是在加热玻璃的情况下，使用同样数目的导电通道，所达到的加热功率相类似。

- 30 按照本发明的方法在很大范围内能摆脱某些限制，这些限制是必须根据导电通道在玻璃上所占的位置而改变导电通道的横截面。在梯形的玻璃上位于上部的通道比位于下部的导电通道要短，因而在这样

的玻璃上例如就存在这样的限制，这就必须调节导电通道的截面，以便保持加热功率在玻璃的整个表面上是类似的。在门窗玻璃上相应于驾驶员视野的区域研究最大加热功率，人们发现了这种限制。在这种情况下，在靠近侧边处比在玻璃中心处导电通道有更大的宽度。在本发明的情况下进行制作，就能制作同一宽度的导电通道，从而不会以加热功率均匀性的明显差别表现出来。在这一方面，有理由认为是由于导电糊状物的银含量高和导电糊状物沉积在较大的厚度上，而造成了电阻的减少。在汇流排处可接受的最大温度值被广泛地遵守，从而没有必要涂敷上很厚的具有导电性高的丝网印刷导电糊状物。通常，在正常环境温度下，对于标称功率不超过 450 瓦、电源电压为 11 到 14 伏来说，靠近汇流排的温度比所允许的最高温度少 15%，并且不超过 50°。

以工业规模来生产按照本发明方法所得到的门窗玻璃，能节省丝网印刷导电糊状物，特别是当丝网印刷导电糊状物是富含银的导电糊状物时（含银量超过或等于 80%）。这对于制作加热导电通道，尤其是当涉及到用作报警和/或天线的导电通道时，是正确的。

具体实施方式

按照第一个优选实施例，联合使用了一种触变导电糊状物和丝网印刷丝网：这种导电糊状物的银含量大于 35%，最好是 50%，更好是 70%，导电糊状物的组成微粒主要部分（至少 80%）的尺寸小于 25 μm ，最好是 12 μm ；这种丝网包含有至少每厘米 90 根丝而且涂层的厚度至少为 30 μm ，最好是 50 到 100 μm 。这种操作方式能通过印刷在一次通过时沉积在基体上的丝网印刷导电糊状物的厚度比通常得到的厚度要厚。在焙烧以后，这样得到的沉积厚度小于 35 μm ，更一般大约为 15 到 25 μm 。

在本实施例范围内所使用丝网的涂层厚度比所引用申请（一般小于 10 μm ）所用的等量丝的丝网的厚度更厚（大于 30 μm ）。丝网可以用照相技术得到，这种照相技术公知是用一层光致成网（photoréticulable）树脂薄膜覆盖丝网的表面，然后进行幻灯片投影，以便在丝网上复制出印刷图案。在本例中，使用的是涂有感光剂的（présensibilisée）光致成网树脂，这种树脂能生成足够结实的涂层，以便能在很短的时间，大约 150 秒或更短的时间内经受住丝网

印刷刮刀的作用。作为比较,使用传统的光致成网树脂,必须有长约5到6分钟的曝光时间,以便在整个涂层厚度中得到网状结构。关于“涂有感光剂的光致成网树脂”指的是一种预成网的树脂,这种树脂包含有一种或几种能在光的作用下起反应生成网状结构的小分子量聚合物。这种涂有感光剂的光致成网树脂尤其是可以以直接向丝网上沉积的乳胶层形式或是以承载该树脂的薄膜形式被使用。涂敷在丝网表面上以前,这种薄膜已经加湿了。限制曝光时间就可以防止印刷掩模边缘附近寄生光的作用,这种寄生光造成树脂不希望的网状结构。由此得出,在受到曝光的表面上,被印刷上的图案的尺寸比掩模图案的尺寸减小了。这在丝网印刷的时候,由导电糊状物在基体上沉积量的减少和导电通道印刷中分辨率的降低表现出来了。

选择与印刷图案相应的丝网的边部在厚度中大致是平行的,最好使得从丝网的一个面到另一个面留给导电糊状物通过的开口大致保持不变。不管怎样,对于同一个图案来说,希望丝网两表面间开口的变化小于20%,最好是小于10%。作为比较,使用上面引用的传统的光致成网树脂,形成网状结构所需要的长曝光时间不能得到所希望与印刷图案相应的开口(开口减小,甚至完全堵塞)。

构成丝网的丝的性质并不是关键的。这些丝最好是由聚酯制成,每根丝都是由一根独立的丝(单丝)组成的,直径在30和60 μm 之间,最好是在40和50 μm 之间。

能压迫导电糊状物穿过丝网印刷方法的丝网的刮刀可以是具有倒角或倒圆的直角印刷脊的常用刮刀。使用这种形式的刮刀能在某种程度上提高剪切应力,由此而降低通过丝网时导电糊状物的粘度。这种刮刀最好是由聚合物型的材料构成,例如聚氨酯,它的肖氏硬度在65和85之间。

借助于本发明,对焙烧后的厚度10 μm 来说可以得到的导电通道每平方(par carré)的表面电阻小于2.5m Ω ,这相当于电阻率小于2.5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

另外,这些导电通道具有满意的耐磨性,甚至是在其厚度很厚的时候。人们把此归之于在焙烧时导电糊状物银微粒的密度增加较大。

下面来描述用作汽车加热后窗上的加热玻璃的制造。

丝网印刷的触变导电糊状物包含有80%的银、4%的玻璃料和16%

的容易在基体上涂敷的介质。导电糊状物中所包含的所有微粒尺寸都小于 $15\mu\text{m}$ 。无剪切应力的粘度与在丝网印刷条件下受剪切应力的粘度之比等于 200。

丝网是由 SEFAR 出售的织物 100 T 构成的，此织物每厘米包含有 100 根丝，每根丝都是由直径 $40\mu\text{m}$ 的单个聚酯丝组成的，丝网网眼的开口等于 $58\mu\text{m}$ 。丝网上覆盖有一层涂有感光剂的光致成网乳胶，厚 $80\mu\text{m}$ ，与印刷掩模相应的图案通过照相技术（曝光时间：150 秒；灯的功率：7000W）被复制到丝网上。在复制导电通道的图案处涂层的边部都是平行的，这说明导电糊状物通过的开口从丝网的一个表面到另一个表面是不变的。

丝网图案是利用聚氨酯制的直角刮刀印刷在玻璃板上的，刮刀的肖氏硬度等于 85。在印刷速度为 20m/分钟和不接触距离（hors-contact）为 8mm 的情况下，所做成导电通道经过焙烧（从环境温度到 650°C 用了 150 秒钟）周期以后，其宽度为 0.2 到 0.22mm，其最小宽度在 0.1 和 0.25 之间，其厚度为 $15\mu\text{m}$ 。装备有两个汇流排的门窗玻璃就电阻和加热功率而言，与具有同样数目、用同样方式配置、由传统丝网印刷方法印刷得到的导电通道（宽度超过 0.5mm）的门窗玻璃相比，功能是同样的。

下面来描述按照本发明的一种变化形式制造加热玻璃的过程，同样也是用作汽车加热后窗。

尽管常用的刮刀都具有尖形的直角印刷脊，而且是用此刮刀使导电糊状物穿过丝网而印刷在丝网下面的表面上，然而为了实现本发明，最好是使用允许一定尖劈作用（effet de coin）的改进型刮刀印刷脊。还没有对由该印刷脊的倒角和倒圆这一特定形状而导致的作用作出解释，但是可以设想，有一种与触变现象相反的作用，也就是说，由于作用在丝网印刷导电糊状物的触变性介质上的剪切应力升高而造成了粘度的降落。

用此刮刀进行的印刷速度与常用方法相比稍有降低，这是因为必须让导电糊状物穿过截面的狭缝或开口，而这些截面与已知丝网的涂层截面相比显著减少了。此外，丝网的不接触距离（也即自由拉紧的丝网和要印刷的基体，这里是玻璃，之间的距离）固定为 10mm。

使用这些材料和尺寸，在焙烧以后可以得到小于 $2.5\mu\text{hm.cm}$ 的

电阻率。

作为导电糊状物，使用的是杜邦公司的产品 H 669，此产品的粘度等于 $17\text{Pa}\cdot\text{s}$ （帕斯卡 $\times$ 秒）。它只包含尺寸小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的微粒。它的无剪切应力粘度与丝网印刷情况下受剪切应力作用的粘度之比等于 100。

丝网是由意大利 SAATI S. p. A 出售的织物 95T 构成的，每厘米包含有 95 根丝，每根丝都是只由一根聚酯丝组成的，其直径为 $40\mu\text{m}$ ，丝网网眼的开口等于 $65\mu\text{m}$ 。丝网覆盖有一层大约厚 $16\mu\text{m}$ 的涂有感光剂的光致成网乳胶，与印刷掩模相应的图案用照相技术复制到丝网上。在复制导电通道的那些图案处，涂层的边部都是平行的，这说明通过导电糊状物的开口从丝网的一个表面到另一个表面是相等的。在涂层中形成的这些狭缝最窄宽度大约为 $250\mu\text{m}$ 。

丝网的图案是通过聚氨酯刮刀印刷到玻璃板上的，刮刀的窄面上设有 45° 和 0.2mm 的斜面，其肖氏硬度为 65。在使用印刷速度为 0.35m/秒 和不接触距离为 10mm 的情况下，所形成的导电通道经过焙烧（从环境温度到 650°C 用了 150 秒）周期以后，其宽度为 0.2 到 0.22mm ，其最小宽度在 0.1 和 0.25mm 之间，其厚度为 $12\text{--}15\mu\text{m}$ 。就电阻和加热功率而言装备有两个汇流排的门窗玻璃，与具有同样数目、用同样方式配置、由传统丝网印刷方法印刷得到的导电通道（宽度大于 0.5mm ）的门窗玻璃相比，功能是同样的。