

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 964 410 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

15.12.1999 Patentblatt 1999/50

(51) Int. Cl.⁶: **H01C 7/00**

(21) Anmeldenummer: **99109459.0**

(22) Anmeldetag: **11.05.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **15.05.1998 DE 19822033**

(71) Anmelder:

**BSH Bosch und Siemens Hausgeräte GmbH
81669 München (DE)**

(72) Erfinder:

• **Schubert, Lars Dipl.-Ing.
83301 Traunreut (DE)**

• **Schmidmayer, Gerhard Dipl.-Ing.
83093 Bad Endorf (DE)**

(54) **Dickschichtsubstanz und Verfahren zum Herstellen einer Struktur aus einer Dickschichtsubstanz**

(57) Bekannt ist eine Dickschichtsubstanz, insbesondere Dickschichtpaste, aus einer aktiven Komponente, die insbesondere zur Definition der Substanzeigenschaften dient, und einem Flußmittel, das die Verbindung mit einem zu beschichtenden Substrat bewirkt. Weiterhin ist das Erzeugen von Dickschichtsubstanzstrukturen auf Substraten mit Hilfe des Siebdruckverfahrens bekannt. Um eine freiere Layoutgestaltung bei Dickschichtstrukturen zu erreichen, weist die Dickschichtsubstanz zumindest eine organische Reaktivsubstanz mit einer chemisch reaktiven Komponente auf, die durch geeigneten Energieeintrag auf die Orte des Energieeintrages begrenzt mit dem Substrat und mit den Restbestandteilen der Dickschichtsubstanz vernetzbar ist.

EP 0 964 410 A2

Beschreibung

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft eine Dickschichtsubstanzen, insbesondere eine Dickschichtpaste, aus einer aktiven Komponente, die insbesondere zur Definition der Substanzeigenschaften dient, und einem Flußmittel, das die Verbindung mit einem zu beschichtenden Substrat bewirkt. Weiterhin betrifft sie ein Verfahren zum Herstellen einer Struktur aus einer Dickschichtsubstanzen auf einem Substrat.

[0002] Eine derartige Paste und derartiges Verfahren sind für Haushaltsgeräte bekannt aus der Druckschrift DE 33 02 794 A1, wobei auf eine Backmuffel eines Elektroherdes Widerstandselemente in Dickschichttechnik zum Beheizen der Muffel aufgedruckt sind. Dabei besteht das Heizelement aus einer bekannten Widerstandspaste, die von außen auf die Muffelwandung aufgedruckt wird.

[0003] Weiterhin ist die Herstellung von Dickschichtstrukturen auf irgendwelchem Basismaterial bzw. Substrat allgemein bekannt z.B. aus Peter Hauptmann: Sensoren, Prinzipien und Anwendungen; Carl Hanser Verlag. Dabei wird im Siebdruckverfahren eine Dickschichtpaste auf dem Substrat aufgebracht, die anschließend bei 100°C bis 200°C getrocknet und nachfolgend bei Temperaturen über 500°C eingebrannt wird. Für den Druck werden dünne Stahl- oder Nylon-siebe verwendet, auf die die Schablonen aufgebracht sind und durch die die Pasten gedrückt werden. Als Substratmaterial werden üblicherweise Keramik, emailierter Stahl, Glas oder flexible Kunststoffsubstrate eingesetzt. Die Dickschichtpaste besteht im allgemeinen aus einer Aktivkomponente, z.B. Metall, Metalloxid oder Keramik, einem Flußmittel, beispielsweise Glasfritte oder Wismutoxid, und organischen Lösungs- und Bindemitteln. Durch ihre Zusammensetzung können die Pasten in ihren physikalisch-technischen Eigenschaften, wie Zähigkeit, thermischer Ausdehnungskoeffizient oder Temperaturkoeffizient eines Widerstandes variiert werden. Zur Realisierung von Leiterbahnen, passiven Bauelementen und zum Schutz der Schaltkreise stehen heute kommerziell Leiter-, Abdeck-, Widerstands- und Dielektrikpasten zur Verfügung. Widerstandspasten enthalten neben Frittenmaterial und Bindemittel überwiegend Metalloxide z.B. Rhenium- und/oder Rhodiumoxid. Neben Dickschichtpasten werden zunehmend auf Dickschichtpulver verwendet.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die freie Layoutgestaltung beim Erzeugen von Dickschichtstrukturen auf Substraten zu verbessern.

[0005] Erfindungsgemäß ist dies bei einer Dickschichtsubstanzen nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 dadurch erreicht, daß die Dickschichtsubstanzen zumindest eine organische Reaktivsubstanzen mit einer chemisch reaktiven Komponente enthält, die durch geeigneten Energieeintrag auf die Orte des Energieeintrages begrenzt mit dem Substrat und mit den Restbestandteilen der Dickschichtsubstanzen

vernetzbar ist. Das entsprechende erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß zunächst ein großflächiges Beschichten des Substrates mit der Dickschichtsubstanzen erfolgt, anschließend ein selektives Anbinden der Dickschichtsubstanzen auf dem Substrat entsprechend der gewünschten Substanzenstruktur durch örtlich auf die Struktur begrenzten geeigneten Energieeintrag und schließlich durch ein Entfernen der nicht angebondenen Dickschichtsubstanzen vom Substrat. Es kann also im Unterschied zur bisher bekannten Siebdrucktechnik berührungslos und damit im wesentlichen unabhängig von der Oberflächenkontur des Substrates eine Dickschichtsubstanzenstruktur erzeugt werden. Das Auflegen des Siebs auf das Substrat kann ersatzlos entfallen. Der Energieeintrag kann insbesondere durch die Bestrahlung mit UV-Licht oder Infrarotstrahlung erfolgen. Weiterhin kann die erfindungsgemäße Erzeugung der Struktur wegen der Verwendung der Reaktivkomponente bei niedrigeren Temperaturen als im Stand der Technik bekannt erfolgen.

[0006] Durch den strukturierten Energieeintrag vernetzt die Reaktivkomponente mit sich und mit den sonstigen Bestandteilen der Dickschichtpaste sowie mit dem Substrat. Die Haftung der dadurch erzeugten Dickschichtsubstanzenstruktur auf dem Substrat ist im Unterschied zum Stand der Technik erfindungsgemäß infolge der chemischen Anbindung der Struktur an das Substrat besonders gut.

[0007] Vorteilhafterweise ist die Reaktivsubstanzen durch ein Harz gebildet. Beim Energieeintrag mit UV-Licht ist beispielsweise Acrylatharz geeignet, während bei der Infrarotbestrahlung Epoxharz eine kostengünstige Lösung bei niedrigen Temperaturen darstellt.

[0008] Besonders selektiv und bei niedrigen Temperaturen kann das Strukturierungsverfahren erfolgen, wenn die Reaktivsubstanzen mittels der Sol-Gel-Technik hergestellt ist. Dabei ist es insbesondere möglich, die gewünschten Eigenschaften der Reaktivsubstanzen auf besonders einfache Weise optimal einzustellen.

[0009] Auch die Oberflächen der Restkomponenten der Dickschichtsubstanzen können besonders geeignet auf die Eigenschaften der Reaktivkomponente bzw. des Substrates abgestimmt werden, wenn sie mittels der Sol-Gel-Technik hergestellt bzw. bearbeitet sind.

[0010] Vorteilhafterweise wird die Dickschichtsubstanzen nach dem Entfernen der nicht angebondenen Dickschichtsubstanzen eingebrannt. Dies kann zum einen beim Herstellungsverfahren selbst durchgeführt werden oder bei der Inbetriebnahme des Gerätes, in dem die Dickschichtsubstanzenstruktur vorgesehen ist, durch eine Bedienperson.

[0011] Fertigungstechnisch besonders einfach ist es, wenn die Dickschichtsubstanzen durch eine Dickschichtpaste gebildet ist und mittels Tauchen oder Spritzen auf das Substrat aufgebracht wird. Alternativ kann bei der Verwendung von Dickschichtpulver das großflächige Beschichten des Substrates auch elektrostatisch erfol-

gen.

[0012] Um die Eigenschaften der Dickschichtstruktur, beispielsweise deren Widerstandswert oder deren Anhaftung am Substrat, bleibend zu definieren, wird die Reaktivsubstanz beim oder nach dem Einbringen der Dickschichtsubstanz aus dieser entfernt.

[0013] Nachfolgend ist das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren am Beispiel einer auf einer Muffelwandung eines Backofens aufgetragenen Heizleiterstruktur in Dickschichttechnik ohne Beschränkung der Allgemeinheit beschrieben. Als zu beschichtendes Substrat dient die Muffelwand, die sowohl aus geeignetem Metall oder auch aus anderen Werkstoffen wie z.B. Nichtleitermaterialien bestehen kann. Im Falle einer Aluminiummuffel ist diese zunächst mit einer geeigneten elektrischen Isolationsschicht zu versehen. Die elektrische Isolationsschicht wird bevorzugt mit Hilfe der Sol-Gel-Technologie auf der Muffelwand bzw. dem Substrat abgeschieden. Dabei wird aus einer Lösung (Sol) durch kontrollierte Kondensationsmethoden ein kolloidales System im μ -Maßstab (Gel) erzeugt. Dieses Gel wird durch Trocknen infolge von Lösemittelentzug verdichtet und anschließend durch Einbringen einer geeigneten Energie ausgehärtet. Während des Prozesses wird die Solgelschicht chemisch an das Substrat bzw. die Muffelwandung gebunden, was zu einer besonders guten Haftung der Schicht auf dem Substrat führt. Damit erschließen sich als Substratwerkstoffe auch Nichteisenmetalle, wie Aluminium, Kupfer und Messing, für die entsprechende Sol-Gel-Werkstoffe mit z.B. angepaßten Ausdehnungskurven entwickelt werden können. Die dabei erforderlichen Schichtdicken liegen unter 10 μm , wodurch die thermomechanischen Spannungen in der Isolationsschicht bei betriebsgemäßen Temperaturerhöhungen deutlich reduziert werden. Außerdem ist die Wärmeübertragung durch die geringe Schichtdicke der Isolationsschicht verbessert. Die transparente oder bei Bedarf eingefärbte Sol-Gel-Isolationsschicht dient neben der Anforderung als elektrische Isolation auch noch als funktionale Oberfläche für die Gebrauchsseite, also die Innenseite der Muffel. Sie gewährleistet neben hoher Kratzfestigkeit und Abriebsbeständigkeit auch noch Korrosionsschutz und Anlaufschutz für den Einsatz bei oxidierbaren metallischen Oberflächen. Damit können Oberflächen wie z.B. Edelstahl ohne Beeinträchtigung ihrer metallischen Optik eingesetzt werden, weil die sich bei Betrieb über 150°C ansonsten ergebenden optisch unschönen Anlaßfarben auf der Oberfläche vermieden sind. Auch der Einsatz der oben genannten Nichteisenmetalle wird durch die Erhöhung der Kratzfestigkeit ihrer mit der Sol-Gel-Technik beschichteten Oberfläche ermöglicht. Dadurch erschließen sich deren hervorragenden Wärmeleiterseigenschaften einer Anwendung für Dickschichtheizleiter-Systeme. Die Beschichtung der Muffel erfolgt beidseitig in einem an sich bekannten Tauchvorgang. Die Verdichtung und Aushärtung der Sol-Gel-Isolationsschicht erfolgt durch einen thermischen Prozeß in einem Ein-

brennofen bei Temperaturen von etwa 450°C.

[0014] Zur Erzeugung der Heizleiterstruktur auf der Isolationsschicht wird zunächst eine Dickschichtheizleitersubstanz hergestellt, die in ihrer Zusammensetzung einen Anteil einer reaktiven organischen oder siliziumorganischen Komponente enthält. Diese Reaktivkomponente eröffnet die Möglichkeit, die Dickschichtsubstanzstruktur dadurch zu definieren und zu fixieren, daß die Anteile der Reaktivkomponente untereinander gezielt vernetzt werden. Dazu wird die zunächst flüssige, pastöse oder pulverförmige Dickschichtsubstanz definiert strukturiert und zu einem homogenen, stabilen und am Substrat bzw. auf der elektrischen Isolationsschicht haftenden Zwischenprodukt verfestigt. Die Vernetzung selbst kann durch Einwirkung von Initiatoren, z.B. ionische oder Ringöffnungspolymerisation, durch Eintrag von Wärme (thermisch aktivierte Polymerisation), oder durch Aufbringen einer ionisierten Strahlung (Strahlenpolymerisation) oder durch Bestrahlung mit Licht (Photopolymerisation) aktiviert werden. Als Reaktivkomponenten kommen demnach alle Verbindungen in Frage, die in ihrem molekularen Aufbau chemische Gruppen enthalten, die mit geringem Energieaufwand untereinander vernetzbar sind.

[0015] Die Erzeugung der Heizleiterstruktur erfolgt wie folgt:

[0016] Zunächst wird in einem Spritzverfahren die Dickschichtpaste großflächig in den gewünschten Bereichen an der Außenseite der Backofenmuffel aufgetragen. Danach erfolgt die selektive Anbindung der gewünschten Heizleiterstruktur bzw. des Heizleiterlayouts auf dem Substrat. Mit Hilfe einer entsprechenden Strukturmaske werden die nicht gewünschten Bereiche der Heizleiterpaste abgeschirmt. Durch einen geeigneten Energieeintrag, beispielsweise einem UV- oder IR-Belichtungsvorgang wird die Dickschichtpaste in den nicht maskierten Bereichen selektiv vorgehärtet und an das Substrat chemisch gebunden. Dabei wird die Reaktivkomponente der Heizleiterpaste durch den Energieeintrag aktiviert und vernetzt. Durch diese Vernetzung erhält die Heizleiterpaste eine für die weiteren Verfahrensschritte ausreichende Festigkeit und Haftung auf dem Substrat bzw. der elektrischen Isolationsschicht. Alternativ ist dieser Vorgang bei der Verwendung einer fokussierten Energiequelle, z.B. einem Laser auch ohne Maske möglich. Dies ist jedoch fertigungstechnisch wesentlich aufwendiger. Anschließend wird der nicht vorgehärtete und nicht an das Substrat bzw. die elektrische Isolationsschicht gebundene Anteil der Dickschichtpaste entfernt. Dies kann beispielsweise in einem Spülvorgang erfolgen. Damit ist auch auf einem Substrat mit einem nicht ebenen, sondern beispielsweise rinnen- oder rillenförmigen Profil die Erzeugung einer Dickschichtheizleiterstruktur möglich. Es muß lediglich der strukturierte Energieeintrag und damit die strukturierte Vernetzung der Dickschichtsubstanz sichergestellt sein.

[0017] Die endgültige Verbindung des Heizleiters mit dem Substrat kann dann beispielsweise in einem Einbrennofen erfolgen, der elektrisch per IR-Strahlung oder Blitzlampen geheizt wird. Soll die Reaktivkomponente entfernt werden, so sind Temperaturen von größer etwa 250°C erforderlich. Liegt der Anwendungsbereich des Heizleiters jedoch unter 250°C, so sollte die Einbrenntemperatur 250°C nicht überschreiten. Diese besonders niedrigen Prozeßtemperaturen sind insbesondere durch die solgeltechnische Aufbereitung der Reaktivkomponente und der anderen Bestandteile der Dickschichtsubstanz möglich. In diesem Fall ist bei der Auslegung der organischen Anteile der Substanz darauf zu achten, daß diese eine Dauergebrauchstemperatur in der Höhe der gewünschten späteren Einsatztemperatur aufweisen, da es sonst durch den unbeabsichtigten Abbau der Reaktivkomponente zu unerwünschten Veränderungen beispielsweise der elektrischen Kennwerte des Heizleiters kommen kann. Alternativ kann die Aushärtung durch Anlegen einer Spannung an den Dickschichtheizleiter erfolgen. Durch den Stromfluß erhitzt sich der Heizleiter, wodurch er bis zum gewünschten Grad ausgehärtet wird. Diese Aushärtung kann beispielsweise bereits bei der Funktionsprüfung der Heizleiter erfolgen oder erst bei der Inbetriebnahme des Backofens durch eine Bedienperson.

Patentansprüche

1. Dickschichtsubstanz, insbesondere Dickschichtpaste, aus einer aktiven Komponente, die insbesondere zur Definition der Substanzeigenschaften dient, und einem Flußmittel, das die Verbindung mit einem zu beschichtenden Substrat bewirkt, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dickschichtsubstanz zumindest eine organische Reaktivsubstanz mit einer chemisch reaktiven Komponente enthält, die durch geeigneten Energieeintrag auf die Orte des Energieeintrages begrenzt mit dem Substrat und mit den Restbestandteilen der Dickschichtsubstanz vernetzbar ist.
2. Dickschichtsubstanz nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktivsubstanz durch ein Harz gebildet ist, beispielsweise Acrylatharz, UP-Harz oder Epoxyharz.
3. Dickschichtsubstanz nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktivsubstanz mittels der Sol-Gel-Technik hergestellt ist.
4. Dickschichtsubstanz nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aktive Komponente und/oder das Flußmittel mittels der Sol-Gel-Technik hergestellt bzw. bearbeitet sind.
5. Verfahren zum Herstellen einer Struktur aus einer Dickschichtsubstanz nach einem der Ansprüche 1 bis 4 auf einem Substrat **gekennzeichnet durch** folgende Verfahrensschritte:
 - großflächiges Beschichten des Substrates mit der Dickschichtsubstanz,
 - selektives Anbinden der Dickschichtsubstanz auf dem Substrat entsprechend der gewünschten Substanzstruktur durch örtlich auf die Struktur begrenzten geeigneten Energieeintrag,
 - Entfernen der nicht angebondenen Dickschichtsubstanz vom Substrat.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dickschichtsubstanzstruktur nach dem Entfernen der nicht angebondenen Dickschichtsubstanz eingebrannt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dickschichtsubstanz durch eine Dickschichtpaste gebildet ist und mittels Tauchen oder Spritzen aufgebracht wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß zum selektiven Anbinden der Dickschichtsubstanz auf dem Substrat diese mit einer Energiestrahlung selektiv bestrahlt wird, wozu eine Strukturmaske zwischen der Energiequelle und der Dickschichtsubstanz angeordnet wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktivsubstanz beim oder nach dem Einbrennen der Dickschichtsubstanz aus dieser entfernt wird.
10. Haushaltsgerät mit einem Substrat, das mit einer Struktur aus einer Dickschichtsubstanz nach einem der Ansprüche 1 bis 4 versehen ist.