



(11) **EP 3 309 800 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
18.04.2018 Patentblatt 2018/16

(51) Int Cl.:
H01C 7/06 ^(2006.01) **H01C 17/065** ^(2006.01)
H01C 7/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16193341.1**

(22) Anmeldetag: **11.10.2016**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(71) Anmelder:
• **Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG**
63450 Hanau (DE)
• **Isabellenhütte Heusler GmbH & Co. Kg**
35683 Dillenburg (DE)

(72) Erfinder:
• **Langer, Jochen**
69509 Mörlenbach (DE)
• **Bawohl, Melanie**
63454 Hanau (DE)

- **Modes, Christina**
65795 Hattersheim (DE)
- **Burk, Steffen**
35075 Gladenbach (DE)
- **Marien, Jan**
35745 Herborn (DE)
- **Kalemba, Paul**
35745 Herborn (DE)
- **Desch, Anja**
63628 Bad Soden-Salmünster (DE)
- **Reul, Roland**
61130 Nidderau (DE)
- **Reitz, Jessica**
63571 Gelnhausen (DE)

(74) Vertreter: **v. Bezold & Partner Patentanwälte - PartG mbB**
Akademiestraße 7
80799 München (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SCHICHTAUFBAUS UNTER VERWENDUNG EINER PASTE AUF BASIS EINER WIDERSTANDSLEGIERUNG**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft einen Schichtaufbau aufweisend: ein Substrat mit einer Glas-oder Keramikoberfläche, eine Schicht A, die die Glas-oder Keramikoberfläche des Substrats wenigstens teilweise bedeckt, wobei Schicht A ein Glas aufweist, in dem wenigstens zwei voneinander verschiedene Elemente als Oxide enthalten sind und eine Schicht B, die Schicht A wenigstens teilweise bedeckt. Schicht B weist

folgende Bestandteile auf: eine Widerstandslegierung mit einem Temperaturkoeffizienten der elektrischen Widerstandes weniger als 150 ppm/K, und optional ein Glas, das wenigstens zwei voneinander verschiedene Elemente als Oxide enthält. Schicht B enthält nicht mehr als 20 Gewichtsprozent Glas, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht B.

EP 3 309 800 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schichtaufbaus auf einem Substrat unter Verwendung einer Paste auf Basis einer Widerstandslegierung, sowie den erhaltenen Schichtaufbau und dessen Verwendung.

[0002] Insbesondere für die Herstellung von Präzisionswiderständen werden Legierungen mit einem niedrigen Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes (TCR) eingesetzt. Solche Legierungen mit einem niedrigen TCR-Wert werden im Rahmen der Erfindung als Widerstandslegierungen bezeichnet. Eine typische Widerstandslegierung mit einem niedrigen TCR-Wert ist z.B. ISOTAN® (auch bekannt als CuNi44, Werkstoffnr. 2.0842). Zur Herstellung von Präzisionswiderständen werden die Legierungsschichten auf ein Substrat mit einer Oberfläche aus einem gläsernen oder keramischen Material aufgetragen. Meistens werden Widerstandslegierungen in Form von Folien oder Blechen, durch Walzplattieren oder Laminieren mit in der Elektrotechnik üblichen Substratmaterialien verbunden. Es besteht der Bedarf, Widerstandslegierungen als Paste mittels einfacher Drucktechniken, insbesondere Siebdruck oder Schablonendruck, auf Substratmaterialien aufzubringen, da dadurch flexiblere Schichtgeometrien ermöglicht werden. Dazu ist es erforderlich, Widerstandslegierungen in Form von druckbaren Pasten bereitzustellen, die nach dem Aufbringen auf das Substrat eingebrannt werden können. Solche Pasten bestehen zumindest aus einem Pulver der betreffenden Widerstandslegierung und einem organischen Medium. Durch das Brennen verflüchtigen sich die Bestandteile des organischen Mediums und das zusammengeschmolzene oder zusammengesinterte Pulver der Widerstandslegierung bleibt zurück. Es steht eine große Auswahl an organischen Medien zur Verfügung, in die Pulver dieser Widerstandslegierungen formuliert werden können und die grundsätzlich eine Verdruckbarkeit gewährleisten. Allerdings hat sich herausgestellt, dass Pasten, die nur aus Widerstandslegierungspulver und organischem Medium bestehen, auf den verwendeten Keramiksubstraten nach dem Einbrennen nur eine geringe Haftung zeigen. Eine verbesserte Haftung von gedruckten Widerstandslegierungen auf Glas- oder Keramikoberflächen kann grundsätzlich dadurch erreicht werden, dass einer Widerstandslegierungspaste eine Glasfritte zugesetzt wird. Schichtaufbauten aus einem Keramiksubstrat und einer glashaltigen Widerstandslegierungspaste, beziehungsweise die daraus resultierenden Schichtaufbauten nach dem Einbrennen, sind im Stand der Technik bekannt. Die EP0829886A2 lehrt beispielsweise eine Glasfritte enthaltende Widerstandslegierungspaste, die auf ein Al_2O_3 -Substrat aufgebracht wird. Wenn Widerstandslegierungspaste jedoch eine Glasfritte zugesetzt wird, so hat dies den Nachteil, dass der TCR-Wert der nach dem Einbrennen gebildeten Schicht von dem TCR-Wert der *Bulk*-Widerstandslegierung abweichen kann, so dass die vorteilhaften elektrischen Eigenschaften der Widerstandslegierung in dem so gebildeten Verbund nicht zum Tragen kommen können.

[0003] Die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zu Grunde liegt, besteht darin, ein Verfahren zum Herstellen von Schichten von Widerstandslegierungen auf Glas- oder Keramikoberflächen bereitzustellen, bei dem Widerstandslegierungen durch Drucken einer Paste aufgetragen werden können und eine starke Haftung der Widerstandslegierungen auf dem Keramiksubstrat ermöglichen, ohne dass die elektrischen Eigenschaften der Widerstandslegierungen im erzeugten Schichtaufbau beeinträchtigt werden. Ferner besteht die Aufgabe, einen Schichtaufbau bereitzustellen, in dem die Widerstandslegierung nach dem Einbrennen mechanisch stabil mit der Glas- oder Keramikoberfläche eines Substrats verbunden ist.

[0004] Diese Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Schichtaufbaus umfassend die aufeinanderfolgenden Schritte:

a. Bereitstellung eines Substrats mit einer Glas- oder Keramikoberfläche,

b. Aufbringen einer Paste A auf wenigstens einen Teil der Glas- oder Keramikoberfläche des Substrats unter Erhalt einer Schicht aus Paste A, wobei Paste A folgende Bestandteile enthält:

I. eine Glasfritte, die wenigstens zwei voneinander verschiedene Elemente als Oxide enthält und eine Transformationstemperatur T_g im Bereich von 600 bis 750°C aufweist und

II. ein organisches Medium,

c. Trocknen und gegebenenfalls Brennen der Schicht aus Paste A

d. Aufbringen einer Paste B auf wenigstens einen Teil der Schicht aus Schritt c. unter Erhalt einer Schicht aus Paste B, wobei Paste B folgende Bestandteile enthält:

I. Ein Pulver einer Widerstandslegierung mit einem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes von weniger als 150 ppm/K

II. ein organisches Medium,

III. 0 - 15 Gewichtsprozent Glasfritte, bezogen auf das Gesamtgewicht von Paste B, und

e. Brennen und optional vor dem Brennen Trocknen der Schichten aus Paste B.

[0005] Dem Fachmann ist anhand der vorangegangenen Formulierung klar, dass die Abfolge der Schritte eingehalten werden muss, wobei nicht ausgeschlossen ist, dass optional zwischen den genannten Schritten jeweils auch weitere Schritte durchgeführt werden können, solange die Reihenfolge nicht geändert wird.

[0006] Es wurde gefunden, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Schichtaufbau hergestellt werden kann, der eine verbesserte mechanische Stabilität, insbesondere eine bessere

[0007] Langzeitstabilität aufweist, ohne dass dadurch der TCR der Widerstandslegierung im Wesentlichen verändert würde.

[0008] Überraschender Weise wurde gefunden, dass besonders gute Schichtaufbauten hergestellt werden können, wenn vor dem Aufbringen der Paste B auf der Glas- oder Keramikoberfläche eines Substrats eine Paste A aufgebracht wird und gleichzeitig der Gewichtsanteil an Glasfritte in Paste B so eingestellt wird, dass die Paste B nicht mehr als 15 Gewichtsprozent enthält.

[0009] In Schritt a) wird ein Substrat mit einer Glas- oder Keramikoberfläche bereitgestellt. Das Substrat hat also eine Oberfläche, die eine Keramik oder ein Glas aufweist, wobei das keramische Material der Oberfläche bevorzugt ausgewählt sein kann aus der Gruppe bestehend aus Oxidkeramiken, Nitridkeramiken und Carbidkeramiken. Beispiele für geeignete Keramiken sind Forsterit, Mullit, Steatit, Aluminiumoxid, Aluminiumnitrid, Siliziumcarbid und Hartporzellan. Insbesondere enthält die Keramikoberfläche Aluminiumoxid oder besteht aus Aluminiumoxid. Das Glas der Glasoberfläche ist bevorzugt ein Silikatglas.

[0010] In Schritt b) wird eine Paste A auf wenigstens einen Teil der Glas- oder Keramikoberfläche des Substrats aufgebracht. Das Aufbringen kann beispielsweise durch Siebdruck, Schablonendruck, Rakeln oder Aufspritzen erfolgen. Durch das Aufbringen wird eine Schicht aus Paste A erhalten. Paste A enthält mindestens eine Glasfritte und ein organisches Medium oder besteht aus mindestens einer Glasfritte und einem organischen Medium. Bevorzugt enthält Paste A 50 - 90 Gewichtsprozent Glasfritte und 10 - 50 Gewichtsprozent organisches Medium, bezogen auf das Gesamtgewicht von Paste A.

[0011] Die Glasfritte der Paste A enthält wenigstens zwei voneinander verschiedene Elemente als Oxide. Diese Elemente können ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Li, Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, B, Al, Si, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Te, La, Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, und Cd. Die Glasfritte kann hergestellt sein aus Oxiden, Fluoriden oder sonstigen Salzen (z.B. Carbonaten, Nitraten, Phosphaten) dieser Elemente. Beispiele für Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Glasfritte können ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus B_2O_3 , H_3BO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , PbO , P_2O_5 , Pb_3O_4 , PbF_2 , MgO , $MgCO_3$, CaO , $CaCO_3$, SrO , $SrCO_3$, BaO , $BaCO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Na_2B_4O_7$, ZnO , ZnF_2 , Bi_2O_3 , Li_2O , Li_2CO_3 , Na_2O , $NaCO_3$, NaF , K_2O , K_2CO_3 , KF , TiO_2 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , CuO , Cu_2O , MnO , MnO_2 , Mn_3O_4 , CdO , SnO_2 , TeO_2 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 , Co_2O_3 , CoO , La_2O_3 , Ag_2O , NiO , V_2O_5 , Li_3PO_4 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$, $Sr_3(PO_4)_2$, $Ba_3(PO_4)_2$ und komplexen Mineralien, wie z.B. Colemanit und Dolomit.

[0012] Die Transformationstemperatur T_g der Glasfritte der Paste A liegt im Bereich von 600 - 750°C, insbesondere im Bereich von 690 - 740°C. Die Transformationstemperatur T_g kann für die Zwecke der Erfindung gemäß DIN ISO 7884-8:1998-02 bestimmt werden.

[0013] Bevorzugt umfasst die in Paste A enthaltene Glasfritte Silizium, Aluminium, Bor und mindestens ein Erdalkalimetall jeweils als Oxid auf. Besonders bevorzugt ist das Erdalkalimetall Calcium.

[0014] Um eine besonders gute Haftung zu erzielen, kann die Glasfritte in einer bevorzugten Ausführungsform hergestellt sein aus:

a. 25 - 55 Gewichtsprozent Siliziumoxid,

b. 20 - 45 Gewichtsprozent Calciumcarbonat,

c. 10 - 30 Gewichtsprozent Aluminiumoxid und

d. 1 - 10 Gewichtsprozent Boroxid.

[0015] Das organische Medium kann mindestens ein organisches Lösungsmittel und mindestens einen Binder enthalten. Das organische Lösungsmittel kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Texanol, Terpeneol und anderen hochsiedenden organischen Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt von mindesten 140°C. Der Binder kann ausgewählt sein aus Acrylatharzen, Ethylcellulosen und anderen Polymeren wie z.B. Butyralen. Optional kann das organische Medium der Paste A weitere Bestandteile enthalten, die ausgewählt sein können aus der Gruppe bestehend aus Thixotropiemitteln, Stabilisatoren und Emulgatoren. Durch Zugabe dieser Bestandteile können z.B. die Verdrück-

barkeit oder Lagerstabilität von Pasten verbessert werden.

[0016] In Schritt c) erfolgen ein Trocknungsschritt und gegebenenfalls ein Brennen der Schicht aus Paste A. Das Trocknen kann bei Temperaturen im Bereich von 20 - 180°C, insbesondere im Bereich von 120-180 °C erfolgen, z.B. in einem Trockenschrank. Durch das Trocknen kann die Schicht aus Paste A auf dem Substrat fixiert werden. Die getrocknete Schicht aus Paste A kann bereits so mechanisch robust sein, dass direkt eine Schicht aus Paste B aufgetragen werden kann.

[0017] Die Schicht aus Paste A kann nach dem Trocknen optional gebrannt werden. Das Brennen kann bei Temperaturen im Bereich von 750 - 950°C erfolgen. Bevorzugt wird die Schicht aus Paste A so gebrannt, dass das organische Medium im Wesentlichen entfernt wird und die Glasfritte möglichst homogen zusammensintert. Die gebrannte Schicht aus Paste A weist mindestens ein Glas auf oder besteht aus einem Glas. Die gebrannte Schicht aus Paste A kann auch Schicht A genannt werden. Das Brennen kann entweder unter Atmosphärenbedingungen oder unter Inertgasbedingungen (z.B. N₂-Atmosphäre) erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Schicht aus Paste A in Schritt c) zuerst getrocknet und anschließend gebrannt. Wenn die Schicht aus Paste A in Schritt c) schon gebrannt wird, kann im darauf folgenden Schritt d. Paste B möglicher Weise besser aufgetragen werden.

[0018] In Schritt d) wird Paste B unter Erhalt einer Schicht aus Paste B auf wenigstens einen Teil der Schicht aus Schritt c. aufgebracht. Die Paste B der vorliegenden Erfindung enthält mindestens ein Pulver einer Widerstandslegierung und ein organisches Medium. Optional kann Paste B zusätzlich eine Glasfritte enthalten. Es kann jedoch auch bevorzugt sein, dass Paste B keine Glasfritte enthält. Eine glasfreie Paste B kann den Vorteil haben, dass die elektrischen Eigenschaften der Widerstandslegierung, insbesondere der TCR-Wert, nicht negativ durch die Anwesenheit von Glas beeinflusst werden.

[0019] Um die Haftung von Schicht B auf Schicht A im fertigen Schichtaufbau weiter zu verbessern, kann es auch bevorzugt sein, dass Paste B eine Glasfritte enthält. Paste B enthält jedoch nicht mehr als 15 Gewichtsprozent, bevorzugt nicht mehr als 12 Gewichtsprozent Glasfritte, bezogen auf das Gesamtgewicht von Paste B. Wie in Tabelle 5 zu erkennen ist, kann durch eine Glasfritte in Paste B die Haftfestigkeit des Schichtaufbaus bei häufigen Temperaturwechseln (T-Shock-Lagerung) verbessert werden. Bevorzugt enthält Paste B mindestens 3 Gewichtsprozent Glasfritte, insbesondere mindestens 5 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht von Paste B. Besonders bevorzugt kann Paste B Glasfritte in einer Menge von 3 - 15 Gewichtsprozent, ganze besonders bevorzugt in einer Menge von 5 - 12 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht von Paste B enthalten. Der Gehalt an Widerstandslegierung in Paste B kann bevorzugt im Bereich von 60 - 98 Gewichtsprozent liegen und der Gehalt an organischem Medium kann im Bereich von 2 - 40 Gewichtsprozent, insbesondere im Bereich von 2 - 37 Gewichtsprozent liegen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von Paste B.

[0020] Die für das Pulver verwendbaren Widerstandslegierungen weisen einen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes von weniger als 150 ppm/K, bevorzugt von weniger als 100 ppm/K und besonders bevorzugt von weniger als 50 ppm/K, auf. Der im Rahmen der Erfindung angegebene Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes bezieht sich auf die Messung der Bulk-Legierung und kann im Rahmen der Erfindung an einem Draht oder einer Folie der entsprechenden Legierung gemäß der Norm DIN EN 60115-1:2016-03 (mit Trocknungsverfahren I) bestimmt werden.

[0021] Die Widerstandslegierung kann beispielsweise Elemente enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Chrom, Aluminium, Silizium, Mangan, Eisen, Nickel und Kupfer. Die Widerstandslegierung kann vorzugsweise ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus CuNi, CuNiMn, CuSnMn und NiCuAlSiMnFe. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann die Widerstandslegierung ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus den Legierungen:

I.

Kupfer	53,0 - 57,0 Gewichtsprozent
Nickel	42,0 - 46,0 Gewichtsprozent
Mangan	0,5 - 1,2 Gewichtsprozent
sonstiger Elemente	≤10000 Gew. ppm

II.

Kupfer	83,0 - 89,0 Gewichtsprozent
Nickel	1 - 3 Gewichtsprozent
Mangan	10,0 - 14,0 Gewichtsprozent

EP 3 309 800 A1

(fortgesetzt)

sonstiger Elemente	≤10000 Gew. ppm
--------------------	-----------------

III.

Kupfer	88,0 - 93,0 Gewichtsprozent
Zinn	2 - 3 Gewichtsprozent
Mangan	5,0 - 9,0 Gewichtsprozent
sonstiger Elemente	≤10000 Gew. ppm

IV.

Kupfer	61,0 - 69,0 Gewichtsprozent
Nickel	8 - 12 Gewichtsprozent
Mangan	23,0 - 27,0 Gewichtsprozent
sonstiger Elemente	≤10000 Gew. ppm

oder
V.

Nickel	70,0 - 78,0 Gewichtsprozent
Chrom	18,0 - 22,0 Gewichtsprozent
Aluminium	3 - 4 Gewichtsprozent
Silizium	,5 - 1,5 Gewichtsprozent
Mangan	0,2 - 0,8 Gewichtsprozent
Eisen	0,2 - 0,8 Gewichtsprozent
sonstiger Elemente	≤10000 Gew. ppm

[0022] Das Pulver der Widerstandslegierung kann durch dem Fachmann bekannte Verfahren, wie z.B. Gasverdüsen unter Inertgas, Wasserverdüsen oder Mahlen, hergestellt werden. Die mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des Pulvers der Widerstandslegierung beträgt vorzugsweise 0,2 μm -15 μm .

[0023] Neben dem Pulver der Widerstandslegierung enthält Paste B ein organisches Medium. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält Paste B das organische Medium in einer Menge von 2 - 40 Gewichtsprozent. Das organische Medium der Paste B kann mindestens ein organisches Lösungsmittel und mindestens einen Binder enthalten. Das organische Lösungsmittel kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Texanol, Terpeneol, iso-Tridecylalkohol oder anderen hochsiedenden organischen Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt von mindestens 140°C. Der Binder kann ausgewählt sein aus Acrylatharzen, Ethylcellulosen oder anderen Polymeren. Optional kann das organische Medium der Paste B weitere Bestandteile enthalten, die ausgewählt sein können aus der Gruppe bestehend aus Thixotropiemitteln, Stabilisatoren und Emulgatoren. Durch Zugabe dieser Bestandteile können z.B. die Verdrückbarkeit oder Lagerstabilität der Paste verbessert werden.

[0024] Die optional enthaltene Glasfritte der Paste B enthält wenigstens zwei voneinander verschiedene Elemente als Oxide. Die Elemente können ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Li, Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, B, Al, Si, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Te, La, Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, und Cd. Die Glasfritte kann hergestellt werden aus Oxiden, Fluoriden oder sonstigen Salzen (z.B. Carbonaten, Nitraten, Phosphaten) dieser Elemente. Beispiele für Ausgangsverbindungen für die Glasfritte können ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus B_2O_3 , H_3BO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , PbO , P_2O_5 , Pb_3O_4 , PbF_2 , MgO , MnCO_3 , CaO , CaCO_3 , SrO , SrCO_3 , BaO , BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ZnO , ZnF_2 , Bi_2O_3 , Li_2O , Li_2CO_3 , Na_2O , NaCO_3 , NaF , K_2O , K_2CO_3 , KF , TiO_2 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , CuO , MnO , Mn_3O_4 , MnO_2 , CdO , SnO_2 , TeO_2 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 , Co_2O_3 , CoO , La_2O_3 , Ag_2O , NiO , V_2O_5 , Li_3PO_4 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ und komplexen Mineralien, wie z.B. Colemanit und Dolomit.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Glasfritte der Paste B Silizium, Aluminium, Bor und mindestens einem Erdalkalimetall jeweils als Oxid enthalten. Die Glasfritte der Paste B kann gleich sein mit der Glasfritte der Paste A oder verschieden. Die Glasfritte von Paste B kann wenigstens zwei Elemente als Oxide enthalten, die in der Glasfritte von Paste A enthalten sind. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Glasfritten der Pasten A und B gleich, da dies die Kompatibilität der Schichten A und B miteinander verbessern kann.

[0026] Für den Fall, dass die Schicht aus Paste A in Schritt c) schon zur Schicht A gebrannt wurde, wird die Schicht aus Paste B demgemäß auf Schicht A aufgebracht. Durch das Aufbringen der Paste B auf die Schicht aus Schritt c) wird ein sogenannter *Precursor* (dt. Vorläuferstruktur) hergestellt. Der *Precursor* enthält somit ein Substrat, auf dem eine Schicht aus Paste A aufgebracht ist, die optional bereits gebrannt sein kann (dann auch Schicht A genannt). Weiterhin enthält der *Precursor* eine Schicht aus Paste B auf der Schicht aus Paste A, wobei die Schicht aus Paste B nicht gebrannt ist. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Paste B auf eine bereits in Schritt c) gebrannte Schicht A aufgebracht. In einer Ausführungsform kann der *Precursor* so ausgeführt sein, dass die Schicht aus Paste B die Schicht aus Paste A vollständig bedeckt.

[0027] In Schritt e) wird der *Precursor* gebrannt und dadurch der erfindungsgemäße Schichtaufbau erhalten. Optional kann dem Brennen ein Trockenschritt vorgelagert sein. Das Trocknen kann bei einer Temperatur im Bereich von 20 - 180°C, insbesondere im Bereich von 120-180°C erfolgen, z.B. in einem Trockenschrank oder einem Infrarot-Bandtrockner.

[0028] Das Brennen des *Precursors* geschieht bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 700-1000°C, insbesondere im Bereich von 850 - 900°C. Der *Precursor* wird vorzugsweise so gebrannt, dass sich die im *Precursor* befindlichen Bestandteile des organischen Mediums verflüchtigen und das Pulver der Widerstandslegierung sowie die Glasfritte zusammensintern. Das Brennen kann entweder unter Atmosphärenbedingungen in Anwesenheit von O₂ oder unter Inertgasbedingungen (z.B. N₂-Atmosphäre) erfolgen. Durch das Brennen der Schicht aus Paste A wird, wie weiter oben erläutert, die Schicht A erhalten und durch das Brennen der Schicht aus Paste B wird Schicht B erhalten. Für den Fall, dass die Schicht aus Paste A nicht bereits in Schritt c) gebrannt wurde, werden durch das Brennen des *Precursors* gleichzeitig die Schichten aus Paste A und Paste B gebrannt. Für den Fall, dass in Schritt c) die Schicht aus Paste A schon gebrannt wurde, wird die Schicht A beim Brennen der Schicht aus Paste B zwangsläufig erneut gebrannt.

[0029] Der erfindungsgemäße Schichtaufbau, der nach Schritt e) vorliegt, enthält:

a. ein Substrat mit einer Glas- oder Keramikoberfläche,

b. eine Schicht A, die die Glas- oder Keramikoberfläche des Substrats wenigstens teilweise bedeckt, wobei Schicht A ein Glas aufweist, in dem wenigstens zwei voneinander verschiedene Elemente als Oxide enthalten sind und eine Transformationstemperatur T_g im Bereich von 600 bis 750°C aufweist,

c. eine Schicht B, die Schicht A wenigstens teilweise bedeckt, wobei Schicht B folgende Bestandteile aufweist:

I. eine Widerstandslegierung mit einem Temperaturkoeffizienten der elektrischen Widerstandes weniger als 150 ppm/K, und

II. optional ein Glas, das wenigstens zwei voneinander verschiedene Elemente als Oxide enthält,

wobei Schicht B nicht mehr als 20 Gewichtsprozent Glas bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht B enthält.

[0030] Schicht A, die die Glas- oder Keramikoberfläche des Substrats wenigstens teilweise bedeckt, weist das Glas auf, dass durch Brennen der Glasfritte aus Paste A erhalten wird. Typischer Weise enthält das Glas in Schicht A die zusammengesinterte Glasfritte aus Paste A. Bevorzugt ist diese Glasfritte über die gesamte Ausdehnung der Schicht A homogen zum Glas zusammengesintert und weist keine nicht-gesinterten Bereiche auf.

[0031] Im Schichtaufbau weist Schicht B die Widerstandslegierung aus Paste B auf und ist mechanisch fest mit Schicht A verbunden. Die mechanische Festigkeit der Haftung kann mittels verschiedener Tests bestimmt werden. Schicht B kann des Schichtaufbaus einen TCR-Wert aufweisen, der dem *Bulk*-Wert der Widerstandslegierung im Wesentlichen entspricht.

[0032] Die Haftfestigkeit kann durch folgende Tests überprüft werden: Auf den gebrannten Schichtaufbau wird ein Streifen Klebefilm der Marke Scotch®- Magic (3M Deutschland GmbH) aufgeklebt und zum Beispiel mit dem Fingernagel fest aufgestrichen. Anschließend wird der Klebefilm wieder abgezogen. Widerstandslegierungsschichten mit geringer Haftfestigkeit zur Glas- oder Keramikoberfläche des Substrats haften am Klebefilm. Schichtaufbauten mit einer mittleren Haftfestigkeit verbleiben teilweise am Klebefilm und Schichtaufbauten mit einer hohen Haftfestigkeit werden nicht vom Klebefilm abgelöst.

[0033] In dem Schichtaufbau kann Schicht A als Haftvermittler zwischen der Glas- oder Keramikoberfläche des Sub-

strats und der, die Widerstandslegierung enthaltenden, Schicht B wirken. Durch die vorliegende Erfindung kann somit eine Schicht einer Widerstandslegierung erhalten werden, die mechanisch stabil mit der Substratoberfläche verbunden ist. Die Schicht B enthält, die Widerstandslegierung in der ursprünglich in Paste B eingesetzten Menge.

[0034] Für den optionalen Fall, dass Schicht B zusätzlich ein Glas aufweist, dass aus der Glasfritte der Paste B hergestellt wurde, kann die Haftung der Schicht B auf der Schicht A weiter verbessert werden. Der Glasgehalt der Schicht B bestimmt sich nach der eingesetzten Menge an Glasfritte in Paste B. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Schicht B nicht mehr als 20 Gewichtsprozent Glas, insbesondere nicht mehr als 15 Gewichtsprozent Glas auf, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht B.

[0035] Optional kann der Schichtaufbau im Anschluss an Schritt e) mit einer Versiegelung (auch Schutzglasur, oder *Overglaze* genannt) versehen werden. Typischer Weise besteht diese Versiegelung aus einem Glas. Diese Versiegelung dient insbesondere dazu, den Schichtaufbau vor Umwelteinflüssen, wie z.B. Feuchtigkeit, zu schützen.

[0036] Der erfindungsgemäße Schichtaufbau kann unter anderem dazu verwendet werden, Präzisionswiderstände herzustellen.

Beispiele

Allgemeine Herstellung der Paste A

[0037] Pasten A wurde durch Mischen von 22 Gew.% organischem Medium (85 Gew.% Texanol, 15 Gew.% Ethylcellulose (75% N7, 25% N50)) und 78 Gew.% einer Glasfritte gemäß Tabelle 1 hergestellt. Die Pasten wurden mittels einem Drei-Walzen-Stuhl homogenisiert.

Tabelle 1: Verwendete Gläser

	Glasfritte 1	Glasfritte 2	Glasfritte 3	Glasfritte 4	Glasfritte 5	Glasfritte 6	Glasfritte 7
	Gew%	Gew%	Gew%	Gew%	Gew%	Gew%	Gew%
SiO ₂	43,0	50,0	48,0	16,8	43,0	57,0	42,0
Al ₂ O ₃	9,0	10,0	10,0		9,0	12,0	18,0
MgO	3,0	2,0			3,0		
CaO	6,0	10,0	8,0		6,0	9,0	35,0
SrO	5,0		22,0		5,0		
BaO	30,0	9,0	5,0	47,8	30,0		
Na ₂ O			1,0				
K ₂ O	2,0	4,0	2,0		2,0	5,0	
B ₂ O ₃	2,0	15,0	4,0	35,5	2,0	17,0	5,0
Summe	100,0	100	100,0	100,0	100	100	100,0

Allgemeine Herstellung Pasten B

[0038] Ein Pulver der Widerstandslegierung Isotan (mittlerer Teilchendurchmesser d_{50} : 8 μ m, hergestellt durch Gasverdüsen einer Schmelze unter N₂-Atmosphäre), ein organisches Medium (65 Gew.% Texanol und 35 Gew.% Acrylat-Binder) und ggfs. eine Glasfritte wurden in den spezifizierten Mengen zusammengegeben und mittels einem Drei-Walzen-Stuhl homogenisiert. Die hergestellten Pasten weisen eine Viskosität von etwa 30-90 Pas bei 20-25°C auf.

Tabelle 2

Gew. %	Glasfritte 7	Isotanpulver	Organisches Medium
Paste B1	6	84	10

Herstellung des Schichtaufbaus

[0039] Die Glaspasten A, enthaltend die Glasfritten aus Tabelle 1, wurden durch Siebdruck auf Al₂O₃ Substraten mit

einer Größe von 101,6 x 101,6 mm und einer Dicke von 0,63 mm (Rubalit 708 S, CeramTec) aufgebracht. Dafür wurde ein Sieb der Firma Koenen GmbH, Deutschland mit einem EKRA Microtronic II Drucker (type M2H) verwendet. Die Emulsionsdicke betrug etwa 50 µm (Siebparameter: 80 mesh und 65 µm Drahtdurchmesser (Edelstahl)). Druckparameter: 63 N Rakeldruck, Rakelgeschwindigkeit 100 mm/s und einem Absprung von 1.0 mm. Die Schichtdicke nach dem Drucken (nass) betrug etwa 90 µm. 10 Minuten nach dem Drucken wurden die Proben in einem Infrarot-Bandtrockner (BTU international, Type HHG-2) für 20 min bei 150°C getrocknet. Die Schichtdicke nach dem Trocknen betrug etwa 60 µm. Die gedruckten Glasschichten wurden unter Stickstoffatmosphäre (N₂ 5.0) in einem Ofen gebrannt (ATV Technologie GmbH, Typ PEO 603). Die Temperatur wurde von 25°C auf 850°C erhöht, für 10 bei 850°C gehalten und anschließend innerhalb von 20 min auf 25°C abgekühlt. (Gesamtdurchlaufzeit 82 min) Die Schichtdicke nach dem Brennen betrug etwa 50 µm. Die Widerstandslegierungspaste B wurden mittels Siebdruck auf die zuvor hergestellte Schicht aufgebracht. Dafür wurde ein Sieb der Firma Koenen GmbH, Deutschland mit einem EKRA Microtronic II Drucker (Typ M2H) verwendet. Die Emulsionsdicke betrug etwa 50 µm, Siebparameter: 80 mesh und 65 µm Drahtdurchmesser (Edelstahl).

[0040] Die gedruckten Widerstandslegierungspasten (also auch der *Precursor*) wurden unter Stickstoffatmosphäre (N₂ 5.0) in einem Ofen gebrannt (ATV Technologie GmbH, Typ PEO 603). Die Temperatur wurde von 25°C auf 900°C erhöht, für 10 min bei 900°C gehalten und innerhalb von 20 min auf 25°C abgekühlt (Gesamtdurchlaufzeit 82 min). Die Schichtdicke nach dem Brennen betrug etwa 50 µm.

Beispiel 1

[0041]

Tabelle 3: Haftungsversuche mit Glaspasten (Paste A) mit unterschiedlichen Glasfritten

Schichtaufbau	Substrat	Glasfritte (Paste A)	Isotan-Paste	Haftung Isotan auf Substrat + = gut; o = mäßig; - = schlecht
1	Al ₂ O ₃	1	Paste B1 (6% Glas 7)	+
2		2		+
3		3		+
4		4		+
5		5		+
6		6		+
7		7		+
8		kein Glas		-

Beispiel 2

[0042] Haftung Schichtaufbau in Abhängigkeit der Glasmenge in Paste B

Tabelle 4 Widerstandslegierungspasten (Paste B) mit unterschiedlichem Gehalt an Glasfritte

[Gew.%]	Glassfritte 7	Isotanpulver	Organisches Medium
Paste B2	0	90	10
Paste B3	3	87	10
Paste B4	6	84	10
Paste B5	9	81	10

Tabelle 5 Haftung Schichtaufbau in Abhängigkeit der Glasmenge in Paste B vor und nach T-Shock Lagerung

Schichtaufbau	Substrat	Glasschicht (Schicht A)	Legierungsschicht (Schicht B)	Haftung vor T-Shock Lagerung	Ablösung nach T-Shock Lagerung
9	Al ₂ O ₃	Paste A aus Glas 7	Paste B2	gut	20 Zyklen
10			Paste B3	gut	100 Zyklen
11			Paste B4	gut	>500 Zyklen
12			Paste B5	gut	>500 Zyklen

T-Shock-Lagerung:

[0043] Die Hergestellten Schichtaufbauten wurden jeweils 15 min in einer Kammer mit einer Temperatur von -40°C bzw. +150°C gelagert. Der Übergang von einer Kammer zur anderen erfolgte automatisiert und dauerte ca. 4s. Ein Zyklus beinhaltet jeweils eine Lagerung bei -40°C und eine bei +150°C. Die Haftung wurde nach verschiedenen Anzahlen von Zyklen mit einem Klebestreifen, wie oben beschrieben, überprüft.

[0044] Für Schichtaufbau 9 und Schichtaufbau 12 wurden die TCR-Werte im Temperaturbereich 20-60°C gemäß der Norm DIN EN 60115-1:2016-03 (Trocknungsverfahren I) gemessen:

Tabelle 6

Schichtaufbau	Menge Glasfritte in Paste B	TCR
9	0 Gew.%	-25 bis -14 ppm/K
12	9 Gew.%	-37 bis -21 ppm/K

[0045] Zum Vergleich Der TCR *Bulk*-Wert für Isotan (als Draht) liegt im Bereich von -80 bis +40 ppm/K.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Schichtaufbaus umfassend die aufeinander folgenden Schritte:

- a. Bereitstellung eines Substrats mit einer Glas - oder Keramikoberfläche,
- b. Aufbringen einer Paste A auf wenigstens einen Teil der Glas-oder Keramikoberfläche des Substrats unter Erhalt einer Schicht aus Paste A, wobei Paste A folgende Bestandteile enthält:

- I. eine Glasfritte, die wenigstens zwei voneinander verschiedene Elemente als Oxide enthält und eine Transformationstemperatur T_g im Bereich von 600 bis 750°C aufweist und
- II. ein organisches Medium,

- c. Trocknen und gegebenenfalls Brennen der Schicht aus Paste A
- d. Aufbringen einer Paste B auf wenigstens einen Teil der Schicht aus Schritt c. unter Erhalt eines Schicht aus Paste B, wobei Paste B folgende Bestandteile enthält:

- I. Ein Pulver einer Widerstandslegierung mit einem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes von weniger als 150 ppm/K
- II. ein organisches Medium,
- III. 0 - 15 Gewichtsprozent Glasfritte, bezogen auf das Gesamtgewicht von Paste B, und

- e. Brennen und optional vor dem Brennen Trocknen der Schichten aus Paste B.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Paste B eine Glasfritte enthält, die wenigstens zwei voneinander verschiedene Elemente als Oxide enthält.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Paste B nicht mehr als 12 Gewichtsprozent und vorzugsweise 5 - 12 Gewichtsprozent, Glasfritte, bezogen auf das Gesamtgewicht von Paste B

enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, wobei die Widerstandslegierung der Paste B einen Temperaturkoeffizienten der elektrischen Widerstandes von weniger als 50 ppm/K aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4, wobei die Widerstandslegierung der Paste B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus :

Legierung I.

- a. 53,0 - 57,0 Gewichtsprozent Kupfer,
- b. 42,0 - 46,0 Gewichtsprozent Nickel,
- c. 0,5 - 1,2 Gewichtsprozent Mangan und
- d. Nicht mehr als 10000 Gew. ppm sonstiger Elemente.

Legierung II.

- a. 83,0 - 89,0 Gewichtsprozent Kupfer,
- b. 10,0 - 14,0 Gewichtsprozent Mangan,
- c. 1 - 3 Gewichtsprozent Nickel und
- d. Nicht mehr als 10000 Gew. ppm sonstiger Elemente.

Legierung III.

- a. 88,0 - 93,0 Gewichtsprozent Kupfer,
- b. 5,0 - 9,0 Gewichtsprozent Mangan,
- c. 2 - 3 Gewichtsprozent Zinn und
- d. Nicht mehr als 10000 Gew. ppm sonstiger Elemente.

Legierung IV.

- a. 61,0 - 69,0 Gewichtsprozent Kupfer,
 - b. 23,0 - 27,0 Gewichtsprozent Mangan,
 - c. 8 - 12 Gewichtsprozent Nickel und
 - d. Nicht mehr als 10000 Gew. ppm sonstiger Elemente.
- und

Legierung V.

- a. 70,0 - 78,0 Gewichtsprozent Nickel,
- b. 18,0 - 22,0 Gewichtsprozent Chrom,
- c. 3 - 4 Gewichtsprozent Aluminium,
- d. 0,5 - 1,5 Gewichtsprozent Silicium,
- e. 0,2 - 0,8 Gewichtsprozent Mangan,
- f. 0,2 - 0,8 Gewichtsprozent Eisen,
- g. Nicht mehr als 10000 Gew. ppm sonstiger Elemente.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** Paste A 50 - 90 Gewichtsprozent Glasfritte und 10 - 50 Gewichtsprozent organisches Medium, bezogen auf das Gesamtgewicht von Glasfritte und organischem Medium, enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Glasfritten von Paste A und/oder Paste B Silizium, Bor, Aluminium und ein Erdalkalimetall jeweils als Oxid enthalten.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Glasfritte von Paste B wenigstens zwei Elemente als Oxide enthält, die in der Glasfritte von Paste A enthalten sind.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** Paste B 60 - 95 Gewichtsprozent der

Widerstandslegierung, 3 - 15 Gewichtsprozent Glasfritte und 2 - 37 Gewichtsprozent organisches Medium, bezogen auf das Gesamtgewicht von Paste B, enthält.

10. Schichtaufbau aufweisend:

- 5
- a. ein Substrat mit einer Glas-oder Keramikoberfläche,
 - b. eine Schicht A, die die Glas- oder Keramikoberfläche des Substrats wenigstens teilweise bedeckt, wobei Schicht A ein Glas aufweist, in dem wenigstens zwei voneinander verschiedene Elemente als Oxide enthalten sind und das eine Transformationstemperatur T_g im Bereich von 600 bis 750°C aufweist,
 - 10 c. eine Schicht B, die Schicht A wenigstens teilweise bedeckt, wobei Schicht B folgende Bestandteile aufweist:
 - I. eine Widerstandslegierung mit einem Temperaturkoeffizienten der elektrischen Widerstandes weniger als 150 ppm/K, und
 - 15 II. optional ein Glas, das wenigstens zwei voneinander verschiedene Elemente als Oxide enthält, wobei Schicht B nicht mehr als 20 Gewichtsprozent Glas, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht B enthält.

11. Paste aufweisend

- 20
- a. Ein Pulver einer Widerstandslegierung mit einem Temperaturkoeffizienten der elektrischen Widerstandes weniger als 150 ppm/K
 - b. eine Glasfritte aufweisend Silizium, Bor, Aluminium und ein Erdalkalimetall jeweils als Oxid,
 - c. ein organisches Medium.

25 12. Paste nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Erdalkalimetall Calcium ist.

13. Paste nach einem der Ansprüche 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Glasfritte hergestellt ist aus

- 30
- a. 25 - 55 Gewichtsprozent Siliziumoxid,
 - b. 20 - 45 Gewichtsprozent Calciumcarbonat,
 - c. 10 - 30 Gewichtsprozent Aluminiumoxid und
 - d. 1 - 10 Gewichtsprozent Boroxid.

35 14. Verwendung des Schichtaufbaus gemäß Anspruch 10, zur Herstellung von Präzisionswiderständen.

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 16 19 3341

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2013/154790 A1 (PARK JANG HO [KR] ET AL) 20. Juni 2013 (2013-06-20)	1-3,6-10	INV. H01C7/06 H01C17/065 H01C7/00
Y	* Absätze [0005], [0007], [0010], [0011], [0072], [0102], [0106], [0121], [0130], [0132] - Absätze [0133], [0135]; Ansprüche 25-53 * * das ganze Dokument *	4,5,14	
Y	US 5 680 092 A (YAMADA HIROYUKI [JP] ET AL) 21. Oktober 1997 (1997-10-21) * Zusammenfassung; Abbildung 1 * * Spalten 1,2, Zeilen 25-65 * * Spalte 4, Zeilen 10-52 * * Spalte 6, Zeilen 45-50 * * Spalte 7, Zeilen 25-30; Ansprüche 1-5,11-14 * * das ganze Dokument *	1-10,14	
Y	JP 2008 016645 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 24. Januar 2008 (2008-01-24) * Zusammenfassung * * Absätze [0005], [0009], [0010], [0012], [0018], [0020], [0021]; Ansprüche 1,2,4; Abbildung 1b * * das ganze Dokument *	1-10,14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) H01C H01L H05K
Y	CN 103 680 787 B (SUZHOU ZHIQUAN ELECTRONIC TECHNOLOGY CO LTD) 5. Oktober 2016 (2016-10-05) * Ansprüche 1-9 * * das ganze Dokument *	1-10,14	
A	DE 10 2011 004543 A1 (WUERTH ELEKTRONIK FLATCOMP SYSTEMS GMBH & CO KG [DE]) 23. August 2012 (2012-08-23) * das ganze Dokument *	1-10,14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 29. März 2017	Prüfer Dessaux, Christophe
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Nummer der Anmeldung

EP 16 19 3341

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung Patentansprüche, für die eine Zahlung fällig war.

☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für jene Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war, sowie für die Patentansprüche, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:

☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

☐ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:

☒ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:

1-10, 14

☐ Der vorliegende ergänzende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen (Regel 164 (1) EPÜ).



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 16 19 3341

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 1-10, 14

Verfahren zur Herstellung eines Schichtaufbaus von Anspruch 1 und Schichtaufbau von Anspruch 10.

2. Ansprüche: 11-13

Paste aufweisend von Anspruch 11

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 16 19 3341

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-03-2017

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	US 2013154790 A1	20-06-2013	CN 103165252 A	19-06-2013
			KR 20130070682 A	28-06-2013
			US 2013154790 A1	20-06-2013
15	-----	-----	-----	-----
	US 5680092 A	21-10-1997	CN 1106952 A	16-08-1995
			US 5680092 A	21-10-1997
	-----	-----	-----	-----
	JP 2008016645 A	24-01-2008	KEINE	
20	-----	-----	-----	-----
	CN 103680787 B	05-10-2016	KEINE	
	-----	-----	-----	-----
	DE 102011004543 A1	23-08-2012	KEINE	
	-----	-----	-----	-----
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0829886 A2 [0002]