(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C03C 8/18

(45) 공고일자 1999년02월18일
(11) 등록번호 특0173418
(24) 등록일자 1998년10월29일

(21) 출원번호	특1996-700445	(65) 공개번호	특1996-703814
(22) 출원일자	1996년01월27일	(43) 공개일자	1996년08월31일
번역문제출일자	1996년01월27일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 94/08070	(87) 국제공개번호	WO 95/04005
(86) 국제출원일자	1994년07월26일	(87) 국제공개일자	1995년02월09일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 브라질 일본 대한민국 러시아		
(30) 우선권주장	8/099,027 1993년07월29일 미국(US)		

(73) 특허권자 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 미리암 디. 메코너헤이
미합중국 19898 델라웨어주 윌밍톤 마킷트 스트리트 1007
(72) 발명자 카롤 알란 프레데릭
미합중국 27612 노스캐롤라이나주 랠라이 파스틸 레인 2316
항 케네스 워렌
미합중국 19382 펜실바니아주 웨스트 체스터 나단 헤일 드라이브 816
(74) 대리인 주성민

심사관 : 홍순칠

(54) 무납 후막 페이스트 조성물

요약

본 발명은 (a) 400 내지 650℃로부터 연화점 log(eta) 는 7.6포아즈이고, log 비점도(eta)는 500℃ 에서 2로부터 700℃에서 5의 범위에 있으며, 필수적으로 Bi_2O_3 65 내지 95중량%, SiO_2 2 내지 15중량%, B_2O_3 0.1 내지 9중량%, Al_2O_3 0 내지 5중량%, CaO 0 내지 5중량% 및 ZnO 0 내지 20 중량%로 이루어진 무납 유리 조성물의 미분 입자, (b) 전기 전도성 입자, 및 (c) (a)와 (b)가 모두 분산되어 있는 유기 매질을 포함하는 경질 기질 상에 전도성 패턴을 형성하기에 적합하고 스크린 인쇄가 가능한 후막 페이스트 조성물에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

무납 후막 페이스트 조성물

[발명의 상세한 설명]

[발명의 분야]

본 발명은 자동차 미등 제담제와 같이 가열된 창에 적용하기 위한 후막 페이스트 조성물, 특히 결합제로서 무납 유리 프릿(frit)을 사용하는 조성물에 관한 것이다.

[발명의 배경]

용점이 낮고 동시에 팽창성 및 내구성이 적당하며, 그리고 바람직한 습윤 특성을 갖는 프릿을 혼합하는 종전의 방법은 붕규산납 시스템의 사용(미합중국 특허 제 3,258,350호, 제2,642,633호 및 제3,404,027호에 개시되어 있음) 또는 붕 규산 납아연 시스템의 사용(미합중국 특허 제3,873,330호 및 제3,258,350호)을 포함한다. 그러나, 이들 붕규산납 시스템은 주성분으로서 맹독성의 산화납을 함유하고 있다. 이와 같이 독성 산화납은 처리 공정 중에 섭취 또는 흡입되지 않도록 주의해서 취급되어야 한다. 예를들면, 납 성분의 산성 침출을 방지하기 위하여 실리카를 첨가함으로써 이들 납기재 시스템의 내구성을 개선시키면 연화 온도의 상승을 초래하게 된다.

그러나, 융점이 낮고 팽창성 및 내구성이 적당하며, 습윤성이 우수한 무독성, 무납 프릿 시스템은 당업계에 공지되어 있지 않다. 어떤 알칼리 붕규산 알칼리염 유리는 충분하게 융점이 낮고 양호한 습윤성을 나타내지며 내구성이 없고 팽창이 너무 심하다. 상표명 Pyrex(코닝 글라스 워크사) 및 Kimax (오웬-일리노이사)로 시판하고 있는 다른 붕규산 알칼리염은 내구성이 있고 저팽창 유리이지만, 융점이 높다 그러나, 이와 같은 붕규산납을 혼합하거나 이들의 혼합물을 사용하여도 바람직한 저융점 및 적당한 팽창성 및 내구성을 갖는 프릿을 생성하지 못한다. 미합중국 특허 제3,113,878호에 개시된 것과 같은 붕규산 아연은 적당한 내구성 및 팽창성을 제공하지만 이와 같은 시스템은 만족스러운 저융점 프릿을 제공하지는 못한다. 알칼리 포스페이트 유리 및 비소-셀레늄-텔루륨-안티몬 유리는 충분한 저융점 특성을 나타내지만

온화한 온도에서 물에 용해할 정도로 내구성이 나쁘다. 알칼리 플루오로포스페이트 알칼리 유리의 내구성은 상당히 개선되지만 이들 저융점 유리는 습윤성이 나쁘다.

SiO_2-Bi_2O_3-B_2O_3 화합물을 기본으로 하는 내화학성의 무납 유리 프릿은 장식용 에나멜 및 글레이즈용으로 Francel의 미합중국 특허 제4,554,258호 및 Reinherz의 미합중국 특허 제4,892,847호에 개시되어 있다. Francel은 SiO_2 29 내지 38중량%, Bi_2O_3 48 내지 57중량%, B_2O_3 3 내지 8중량%, 알칼리 금속 산화물 약 2 내지 8중량% 및 알칼리토금속 산화물 9중량% 이하를 포함하는 있는 SiO_2-Bi_2O_3-B_2O_3 조성물을 교시하고 있다. 나아가 Reinherz는 SiO_2 25 내지 35중량%, Bi_2O_3 25 내지 45중량%, B_2O_3 10 내지 25중량% 를 함유하고, 알칼리 금속 산화물 약 4 내지 19중량% 및 ZrO_2 + TiO_2 0.3 내지 8중량% 를 첨가하여 변형시킨 SiO_2-Bi_2O_3-B_2O_3 프릿을 교시하고 있다. 선행 기술 조성물은 상당히 높은 함량의 실리카와 더 낮은 함량의 비스무스 산화물을 함유하고 있어 고충전 전도체 조성물에 대해 요구되는 우수한 습윤성 및 유동성의 적합한 조합을 나타내지 않기 때문에 이들 유리 조성물은 본 발명에서 사용된 결합제와 상이하다.

Dumesnil 등의 미합중국 특허 제2,942,992 호에서는 TiO_2 고유전성 축전기 몸체에 대하여 양호한 접착성을 갖는 땜납 가능한 은 조성물을 생성하기 위하여 삼산화 비스무스 95% 내지 50% 와 함께 붕규산 알칼리 금속 비스무스 프릿 5 내지 50%을 은입자에 대한 결합제로서 사용하는 것에 대해 교시하고 있다. 이들 유리 프릿은 필수적으로 알칼리금속 산화물 2 내지 10중량%, SiO_2 9 내지 32중량%, Bi_2O_3 35 내지 75중량%, B_2O_3 5 내지 15중량% 및 산화 카드늄 0 내지 35중량%로 구성된다. Dumesnil은 상업적으로 사용 가능한 결합제 시스템을 얻기 위해서는 프릿이 알칼리 금속 산화물을 포함하는 것이 필수적이라는 것을 강조하고 있다. 선행 기술에 개시되어 있는 붕규산 비스무스 프릿은 변형제로서 알칼리금속 산화물의 사용을 필요로 하지만, 본 발명에서는 땜납 가능한 전도체가 필요로 하는 기준 성능은 CaO, ZnO 및 Al_2O_3에 의해 변형된 바람직한 붕규산 비스무스 프릿 조성물의 우수한 습윤 특성에 의하여 얻어진다.

유리 프릿을 함유하고 있는 광범위한 부류의 생성물에서 납 및 카드늄을 감소시키거나 또는 제거하기 위한 노력에 따라, 본 발명은 자동차 미등 후미창 제담제를 포함하는 가열된 유리창에 적용하기 위한 전기 전도성 물질 제조에 유용한 무납 유리 프릿에 관한 것이다. 선행 기술의 납기재 프릿에 대해 대체성 화학 작용을 하는 것과 함께, 가열된 창 전도체 조성물의 프릿 성분은 1) 전도체와 유리 기질 사이에 결합을 형성하기 위하여 하소(firing)시켰을 때 기질의 적합한 점성 및 습윤성을 제공하고; 2) 우수한 땜납 습윤성을 나타내는 조밀 전도체를 형성하기 위하여 분말이 소결되도록 하소시키는 동안 금속 분말의 적합한 점도 및 습윤성을 제공하고; 3) 전도체 조성물 및 유리 기질 사이의 잔존 응력 상태를 최소화하고, 따라서 온도 순환에 대한 복합체 구조의 민감도를 저하시키는 것과 같은 몇가지 중요한 특성을 가져야 한다.

본 발명의 가열된 창 전도체 조성물은 납기재 프릿 결합제를 사용하지 않고 상기한 모든 장점을 가질 수 있다. 또한, 무납 프릿 성분의 바람직한 조성물은 수성 아세트산 중에서 개선된 화학적 내구성을 제공하는 것으로 확인되었다. 나아가, 무납 프릿 성분의 우수한 습윤성은 열등한 습윤성을 갖는 것을 포함하여 대체성 무납 화학 물질의 내구성 있는 프릿의 혼합에 의하여 탁월한 성능 및 광범위 처리 범위를 나타내는 전도체 조성물이 이상적으로 생성되도록 한다. 이들 프릿 블렌드를 사용하는 전도체 조성물은 만족스러운 접착이 일관되게 일어나고 아세트산에 대한 증강된 내구성을 나타내는 광범위한 하소 온도에서 처리될 수 있다.

[발명의 요약]

본 발명의 제1측면은 (a) 400 내지 650℃로부터 연화점 log(eta) 는 7.6포아즈이고, log 비점도 (eta)는 500℃ 에서 2로부터 700℃에서 5의 범위에 있으며, 필수적으로 Bi_2O_3 65 내지 95중량%, SiO_2 2 내지 15중량%, B_2O_3 0.1 내지 9중량%, Al_2O_3 0 초과 내지 5중량%, CaO 0 초과 내지 5중량% 및 ZnO 0 초과 내지 20 중량%로 이루어진 무납 유리 조성물의 미분 입자; (b) 전기 전도성 입자, 그리고 (c) (a)와 (b)가 모두 분산되어 있는 유기 매질을 포함하는 경질 기질 상에 전도성 패턴을 형성하기에 적합하고 스크린 인쇄가 가능한 후막 페이스트 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 제2 측면은 자동차 미등과 같은 경질 기질상의 무납 유리 조성물, 즉, 후미창 제담제를 포함하는 땜납 가능한 전도성 페이스트의 이용에 관한 것이다.

본 발명의 추가적 측면은 무납 유리 조성물에 관한 것이다.

[발명의 상세한 설명]

제조업자는 전압원에 의하여 전력이 공급되었을 때 열을 발생시킬 수 있는 경질 기질에 영구적으로 접착된 회로 그리드를 형성하기 위하여 전도성 제담체 조성물을 이용한다. 가열된 창 회로에 사용하기 위한 전도체 물질에 요구되는 특수한 물리적 및 화학적 기능성은 전기 전도성, 양호한 땜납성, 유리 및 장식용 에나멜에 대한 접착성, 화학적 내구성 그리고 온도 및 습도를 포함하여 다양한 환경 조건하에서의 신뢰성을 포함한다. 자동차 미등 제담제 분야에 적용하기 위해서는 소비자가 중요하게 여기는 시각적 매력이 있는 장식적 외관을 갖는 것이 추가로 필요하다.

일반적으로, 가열된 창에 대한 적용에 적합한 전도체 조성물은 유기 매질에 분산된 무기 결합제 및 전도성 금속 분말의 미분 입자를 포함한다.

A. 무기 결합제

조성물의 주성분은 무기 프릿의 미분 입자이다. 프릿은 소결된 금속분말을 결합시키기 위하여 필요하고, 따라서 금속 분말 및 기질을 위한 프릿의 습윤 특성 뿐만 아니라 하소 과정 동안 프릿의 연화점과 점성은 결정적 요소이다. 프릿의 입자 크기는 좁게 제한되어 있지는 않고, 본 발명에서 유용한 프릿의 입자 크기는 보통 평균 약 0.5 내지 4.5미크론이고, 바람직하기로는 약 1 내지 약 3 미크론이다. 결합제의 양은 보통 전도체 조성물(유기 매질 제외)의 중량에 대하여 약 1 내지 20중량%, 바람직하기로는 약 1 내지 10중량%, 보다 바람직하기로는 약 1 내지 6중량%이다. 액체에 의한 고체 표면의 습윤성은 일반적으로 액체-고

체 계면이 접촉점에서 액체의 표면에 대한 탄젠트와 형성한 접촉각으로 정의된다. 접촉각이 작을수록 나타나는 습윤성은 더 양호하고, 주어진 고체 표면 영역을 완전히 습윤시키기 위해 필요한 유리는 적어진다. 가열된 창에 적용하기 위한 후막 전도체로서 조성된 프릿 또는 프릿 혼합물을 위하여 580 내지 680℃사이의 바람직한 하소 온도가 바람직하다. log(eta)로 표시된 유리의 점도는 단일 프릿에서는 680℃에서 4미만이어야 한다. 본 발명에서 사용된 유리 점도의 단위는 포아즈이다. 선형 가중 평균 점도는, 특정 온도(예를들면, 680℃)에서의 log(eta) 및 조성물중의 총프릿의 체적 분획으로 나타내는, 각 생성물의 개별 프릿 성분의 로그(eta) 비점도를 합산하여 어림할 수 있다.

후막 전도체와 기질 사이의 응력을 최소화하는 조건은, 이들 물질의 열팽창성, 각각의 탄성률 및 상대적 두께에 좌우된다. 자동차 유리의 열팽창률(TCE)은 약 9×10-6/℃이다. 전도체 조성물의 보다 주요한 성분인 은금속은 TCE(17.5×10^{-6}/℃)가 더 높지만 역시 유리와 비교하여 실질적으로 더 낮은 탄성률을 갖는다. 유리와 비교하여 더 낮은 탄성률을 이용하기 위하여, 전도체 조성물 중에 최저실용량의 유리 결합제를 사용하여 결합 경계면에서 응력을 최소화하는 것이 바람직하다. 우수한 습윤성을 나타내는 유리 결합제는, 우수한 땜납성 및 접착성을 유지하면서 배합자가 필요한 결합제의 양을 최소화 할 수 있게 한다.

선행 기술 중의 가열된 자동차 창에 적용되는 전도체는 납 프릿을 기재로 하였다. 현재의 독성 및 환경 문제를 만족시키기 위하여 유리 조성물에서 납을 제거하는 것은, 습윤성, 열팽창성, 미적 조건 및 성능 조건을 만족하는 동시에 적합한 저연화성 및 저유동성을 보유하는 선택 특성을 제한한다. 본 발명은 저독성 요건을 만족하는 성분, 즉 Bi_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, CaO, ZnO 및 B_2O_3를 기재로 하는 일련의 유리의 예측하지 못한 우수한 성능을 다루고 있다.

B. 전기 기능성 물질

금, 은, 백금, 팔라듐 또는 이들의 혼합물 및 알로이와 같은 금속 입자가 본 발명을 실시하는데 사용될 수 있다. 기술적 효율성의 측면에서 금속 분말 또는 플레이크의 입자 크기는 그 자체로 결정적 제형 요소는 아니다. 그러나, 큰 입자가 작은 입자보다 소결 속도가 더 느리기 때문에 입자 크기는 금속의 소결 특성에 영향을 준다. 당업계에 널리 알려져 있는 바와 같이, 하소시키는 동안 전도체 조성물의 소결 특성에 적합화되도록 크기가 상이한 분말 및/또는 플레이크의 블렌드가 사용될 수 있다. 그러나, 금속 입자는 일반적으로 스크린 인쇄 적용 방법에 적합한 크기여야 한다. 그러므로, 금속 입자의 크기는 20 미크론 이하, 바람직하기로는 10 미크론 이하여야 한다. 입자의 최소 크기는 보통 약 0.1미크론이다.

자동차 미등 제담제에 적합한 전도체 조성물을 위한 바람직한 금속은 은이다. 1.0미크론보다 큰 은 입자는 페이스트에 보다 강력한 착색력을 제공한다. 그러므로, 본 발명의 조성물은 1.0미크론보다 큰 입자를 적어도 50중량% 포함한다. 은은 보통 높은 순도(99±%)를 갖는다. 그러나, 순도가 낮은 물질도, 패턴의 전기적 요건을 충분히 고려하는 한 사용될 수 있다. 조성물 중의 양은 페이스트를 기준으로 (예를들면, 액체 유기 매질 포함) 보통 50 내지 90중량% 이고, 하소 후에는 60 내지 99중량%이다.

C. 유기 매질

전기 기능성 물질과 무기 결합제의 미분 입자는, 보통 유기 매질에 분산되어 목적하는 회로 패턴에 프린트 될 수 있는 반유동성 페이스트를 생성한다. 유기 매질은 적합한 불활성 액체, 바람직하게는 비수성 불활성 액체로서, 고체 및 기질에 적합한 습윤성을 제공하고, 페이스트 중의 입자가 비교적 안정한 분산성을 갖고, 만족스러운 스크린 수명을 가지며 양호한 인쇄 성능을 나타내고, 함부로 취급해도 충분히 견딜 수 있는 건조 필름 강도를 가지며, 또한 우수한 하소 특성을 가진 것이면 어느 것이나 가능하다. 증점제, 안정화제 및/또는 기타 통상의 첨가제 또는 부재하에서 다양한 유기 액체 중의 어느 하나를 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 유기 액체의 예로서는 알콜류, 아세테이트 및 프로피오네이트와 같은 알콜류의 에스테르류, 송유, 테르핀을 등과 같은 테르펜류 및 송유 및 디에틸렌 글리콜 모노아세테이트의 모노부틸 에테르와 같은 용매 중의 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈 또는 에틸 셀룰로오스와 같은 수지 용액을 들 수 있다. 기질에 인쇄된 후 신속히 경화되는 것을 촉진하기 위하여, 매질은 휘발성 액체를 포함할 수 있다. 유기 매질은 보통 페이스트의 5 내지 50중량%를 구성한다.

본 발명에서 사용된 바람직한 유기 매질은, 부틸 카르비톨 아세테이트의 상품명으로 시판되고 있는 에틸렌 글리콜 모노아세테이트의 모노부틸 에테르와 함께, 테르핀올 중의 에틸 셀룰로오스(9대1의 비율)로 이루어진 증점제의 배합에 기초한다. 전도성 페이스트 조성물은 삼롤 분쇄기(three-roll mill)상에서 편리하게 제조된다. 이들 조성물의 바람직한 점도는 10 rpm, 25℃에서 #5 스핀들을 사용한 브룩필드 HBT 점도계로 측정했을 때 약 30 내지 100 Pa.S이다. 사용되는 증점제의 양은 조성물에 요구되는 최종 점도에 의하여 결정되고, 또한 시스템의 인쇄 요건에 따라 결정된다.

소결 과정 동안 바람직한 전도체 미세 구조의 형성을 촉진하는 소결 저해제는 본 발명에서 임의적으로 사용될 수 있고, 존재하는 경우 일반적으로 롤 분쇄 전에 페이스트에 첨가된다. 전도체 조성물의 성능상의 특성을 저하시키지 않는 한 하소순환 중에 금속의 조밀화 속도를 둔화시키기 위하여 저해제를 최고 1%까지 첨가할 수 있다. 금속 입자의 표면에 미세하게 분산된 내화 산화물은, 소결을 억제하고, 유기 매질 중에 산화물 첨가제를 분산시키거나 또는, 바람직하기로는, 하소 과정중에 분해하여 바로 미세 분산된 내화 산화물을 형성하는 금속 수지산염을 첨가하여 얻을 수 있다. 전도성 금속에 바람직한 소결 저해제는 로듐(Rh) 및 루테늄(Ru)의 산화물이고, 하소 조건하에서 금속의 산화물로 바뀌는 로듐 및 루테늄 기재 화합물이다. 이와 같은 금속은 미립 형태 또는 유기 매질에 가용성인 유기 금속 화합물의 형태일 수 있다. 예를들면, 적합한 Ru 기재 물질로는 금속, RuO_2, 비스무스납 루테늄산염 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 적합한 Ru 함유 물질은 Rh 금속, RhO_2, Rh_2O_3, Rh 수지산염 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 본 발명에 사용하기 위한 특히 바람직한 소결 첨가 물질은 RuO_2, 구리 비스무스 루테늄산염 및 Rh 수지산염이다. 그럼에도 불구하고, 저해제는 전도성 금속 입자상에 코팅 형태로 존재할 수 있다는 것도 인식하여야 한다. 이와 같은 코팅은, 소결 저해제인 금속 수지산염 용액중에 전도성 금속 입자를 분산시키고, 분산액으로부터 액체 대부분을 제거하고, 이어서 입자를 건조하여 산화물 코팅을 형성시킴으로써 생성될 수 있다. 다른 방법으로서, 미합중국 특허 제 5,126,915호에 기재된 바와 같이, 유리 프릿 성분에 의하여 내화 산화물이 용해되기 전에 금속 분말이 미리 소결되는 것이 억제되도록, 내화 금속 산화물이 용해되기 전에 금속 분말이

미리 소결되는 것이 억제되도록, 내화 금속 산화물의 박층이 세분 금속 분말 상에 피복될 수 있다. 당업자에게 공지된 임의의 추가 성분으로는 계면활성제, 페이스트 유동성을 맞추기 위한 증점제 및 유동화제, 비저항, 땜납성 또는 접착성을 저하시키지 않고 착색을 향상시킬 수 있는 최고 5중량%의 안료, 미합중국 특허 제 4,446,059호에서 Eustice에 의해 교시된 것을 포함하는 착색제, 그리고 하소 과정 중에 인접 창 유리에 확산되어 유리 전체에 가시적이고 눈길을 끄는 착색으로서 침전되는 은 산화물로 은을 산화시키는 프릿 및(또는)금속 산화물을 들 수 있다.

[시험 공정]

1. 열팽창/팽창성 변형점

공구강 다이에서 유리 프릿을 양방향으로 압축하여 장방형 검체 막대를 제조한다. 이어서, 막대를 완전히 조밀화하는데 충분한 온도에서 압축된 검체를 하소시켰다. 냉각시킨 검체를 안터(Anter) 모델 1121 팽창계(펜실베니아주 피츠버그 소재 안터 레보러토리사(Anter Laboratories, Inc.)제품)에 놓고, 검체가 변형을 일으키는 온도, 즉 검체 팽창이 최고점에 이르러 수축이 시작되는 온도까지 온도에 대한 함수로서 열팽창 거동을 측정한다. 팽창성 변형 온도는 거의 log(eta)=13 내지 14의 유리 점도에 해당한다.

2. 유리 점도

프릿 성분 각각에 대한 점도 결정 방법은 벌크 유리 검체 상에서 평행판법을 사용하여 수행할 수 있다. 측정기는 코닝 CELS 레보러토리 서비스(뉴욕, 코닝 소재)에 의해 시판되고 있다.

이 경우 점도 측정은 G.J. Dienes 및 H.F.Klemm의 문헌, (J.Appl. Phys., 17(6), 제458면, 1946)에서 최초로 제시하고 있는 평행판법의 사용과 관련된다. 이 방법에서, 평행하게 접촉하는 있는 두개 판사이의 응력하에 펠렛형 유리 검체를 둔다. 유리 검체는 항상 세라믹 가압기 공간을 완저히 채운다. 천천히 가열하고 검체를 올려놓는 동안 가압기가 서로 접근하는 속도를 측정한다. 점도는 하기 식으로 계산한다.

$$eta = -(2\ h^3\ M\ g)/(3\pi\ a^4\ (dh/dt))$$

상기 식에서,

eta = 점도 (포아즈)

h = 가압기 사이의 거리 (미터)

M = 질량 (킬로그램)

g = 중력 가속도 (9.80 미터/초^2)

a = 가압기 반지름 (미터)

t = 시간 (초)이다.

일반적으로 사용된 검체의 직경은 6mm이고 두께는 1mm이다. 직경 6.35mm, 길이 4 내지 7mm이고 말단에 편평하게 연마된 면을 갖는 세라믹 막대를 유리 검체에 대한 접촉 가압기로서 사용한다. 외부 금속 지그는 수직 운동을 제한하지 않고 막대를 지지하기 위하여 사용한다. 변형률에 대한 영향을 측정하기 위하여 온도와 하중 무게를 변화시켜 가면서 검체를 하소실(furnace)중의 가압기 사이에 삽입한다.

이 기술의 유효한 측정 범위는 log(eta)=5 내지 10이지만, 이 측정에서 얻어진 데이타는 어느 정도 더 높거나 낮은 수치로 외삽하기에 적합한 지수 곡선일 수 있다. 측정은 5 내지 10℃범위내의 어니일링(annealing) 및 변형점, 즉 각각 log(eta)=13.5 및 14.5로 하여 H.E. Hagy의 문헌(J.Am. Cer. Soc., 46(2), 제93면, 1963)에 기재된 빔 벤딩법(Beam Bending Method)에 의하여 변화될 수 있다.

회전 실린더법은 log(eta)=3 또는 그 미만의 값을 위한 점도 외삽을 확인하기 위하여 사용할 수 있다. ASTM 파이버 신장 법 C338-57에 의해 얻은 파이버 연화 온도는 log(eta)=7.6에 해당한다.

3. 입자 크기, 표면적 및 탭 밀도

입자 크기는 리드 앤 노르스럽 (Leeds 및 Northrup) (플로리다주, 세인트 피터스부르그 소재)에 의해 제조된 첨단 컴퓨터 조절기가 접착된 입자 크기 분석기 Microtrac® 모델 7998을 사용하여 측정한다. 표면적은 마이크로메트릭스 플라우소브 (Micrometrics Flowsorb) II-2300 기체 흡수 장치 상에서 BET법을 사용하여 측정한다. 기체 흡수를 측정하기 전에 시험되는 물질에 적합한 특정 시간 동안 건조 N_2 스트림 중에서 상승된 온도까지 가열하여 검체에서 기체를 제거한다 (디소브(Desorb) 2300A 단위 사용). 분말의 겉보기 부피는, 분말을 압축하기 위한 탭핑 후에, 눈금 실린더 중에서 측정한다. 탭 밀도(TD)는 분말의 겉보기 부피를 해당하는 무게로 나누어 계산한다.

4. 저항성

하소된 은 전도체 추적량의 저항성은 휴렛 팩카드(Hewlett Packard) 3478A 멀티미터(Multimeter)를 사용하여 측정한다. 전도체의 두께는 덱탁(Dektak) 3030 표면 프로필로미터(surfact profilometer)를 사용하여 측정한다. 저항성은 인쇄된 패턴 중의 스퀘어 수로 저항 수치를 나누어 스퀘어 당 옴(ohms)으로 계산한다. 이 수는 486mm/0.76=640 스퀘어이다.

5. 접착성

구리 클립은 3/16인치 두께 유리 기질 상의 하소된 은 전도체 위에 Pb/Sn/Ag가 70/27/3 땜납용 알로이를 환류시켜 땜납시킨다. 은에 대한 클립의 접착은 인스트론(Instron) 모델 A2-140인장 시험기를 사용하여 측정한다. 40 파운드 보다 큰 접착 수치가 바람직하다. 오래된 접착은 땜납된 시험 구조를 일주일 동안 85℃/85 RH 환경에서 노출시킨 후 측정한다.

6. 기질상에 하소시킨 전도체 페이스트의 내산성

회로 패턴의 절반은 용액 중에 잠기고 나머지 절반은 용액 위의 공기 중에 남도록 하여 4% 아세트산 용액 약 500ml를 함유하고 있는 자(jar)에 하소시킨 전도체 검체를 놓는다. 1분 동안 노출시킨 후, 검체를 꺼내고 탈이온수 스트림에서 세척하고 종이 타월로 건조시킨다. 검체는 산에 침지시킨 검체 부분과 침지시키지 않은 부분 사이의 은의 착색에 있어서의 어떤 차이도(유리 기질을 통하여 회로 패턴을 관찰하여)인식할 수 있는 일광에 유사한 고광도원 하에서 육안으로 관찰한다.

하기 척도에 따라 등급이 주어진다:

5 = 차이 없음 (내산성)

3 = 약간의 차이

1 = 뚜렷한 차이 (큰 대조)

회로 패턴 절반의 동일한 부분을 추가로 4분 동안 산용액 중에 침지시키면서 검체를 침지된 산용액에 다시 넣는다. 이어서, 검체를 꺼내고, 탈이온수로 세척한 후 면도칼을 사용하여 표면을 스크래치함으로써 내산성을 시험한다. 스크래치는 침지시키지 않은 검체 부분에서 시작하여 아세트산 용액에 침지시킨 부분까지 계속한다. 내산성의 등급은 하기 척도에 따라 두 부분의 시각적 차이를 기준으로 한다:

5 = 차이 없음 (내산성)

3 = 약간의 차이 (스크래치 확대)

1 = 뚜렷한 차이 (물질의 용이한 탈리)

[실시예 1]

일련의 유리 조성물을 제조하고, 표 1에 나타난 바와 같이 본 발명을 설명하기 위하여 시험하였다. 유리 배치를 제조하기 위하여 사용된 원료 물질은 산화 비스무스, Bi_2O_3; 산화 알루미늄, Al_2O_3; 산화 아연, ZnO; 비트레우스 실리카, SiO_2; 및 무수붕산, B_2O_3였다. 배치 물질의 무게를 재고, 백금 알로이 도가니에 첨가하기 전에 혼합하여 배합하였다. 배치 혼합물을 포함하고 있는 도가니를 1100℃에서 조절되는 하소실에 넣었다. 유리를 담금질하기 전에 약 30분동안 용융시켰다. 유리는 좁은 간격 (0.01 내지 0.025 인치 (10 내지 25mil)의 반전 금속 롤러 사이에서 담금질하였다. 이어서, 유리 프릿 플레이크를 볼(ball) 분쇄기 중의 물에서 분쇄하여 평균 입자 크기가 약 3 마이크로미터가 되도록 하였다. U.S. 표준 100 메쉬 스크린을 통과시켜 분쇄기에서 분쇄된 프릿 슬러리를 제거시킨 후, 프릿 분말을 150℃ 오븐에서 건조시켰다. 또한, 평균 입자 크기가 약 1 마이크로미터인 프릿이 얻어지도록 검체 D 및 E의 스웨코(Sweco) 분쇄를 실시하였다. 분쇄된 유리 분말의 안정성(상분리 또는 결정화로부터)을 시험하였다. 열팽창성의 측정은 각 유리에 대하여 실시하였다.

[표 1]

	A	B	C	D	E
Bi_2O_3	75.1 wt%	75.1 wt%	73.0 wt%	72.46 wt%	69.81 wt%
Al_2O_3	0.9 wt%	1.8 wt%	2.0 wt%	2.02 wt%	2.13 wt%
CaO	2.5 wt%	1.0 wt%	0.5 wt%	0.5 wt%	0.53 wt%
ZnO	10.0 wt%	10.0 wt%	10.0 wt%	10.32 wt%	12.03 wt%
SiO_2	10.0 wt%	10.0 wt%	7.0 wt%	6.75 wt%	7.11 wt%
B_2O_3	1.5 wt%	2.1 wt%	7.5 wt%	7.95 wt%	8.38 wt%
팽창성 변형점	478 ℃	471 ℃	450 ℃	453 ℃	452 ℃
TCE@dil.DP(1/C) x 10^n	10.04	10.48	11.7	10.5	8.4
TCE@RT-400 ℃(1/C) x 10^b	9.55	9.16	9.05	9.00	8.60

시판되고 있는 무납 알칼리 플루오로포스페이트 유리 프릿 펨코(Pemco)2J57(매릴랜드주 볼티모어 소재 마일즈사)는 팽창 변형점이 약 380℃이고, 실온 및 변형점 21 ppm/℃ 사이의 팽창열계수(TCE)를 갖는 것으로 얻어졌다. 이 프릿은 유리 입자가 상호 충돌하여 입자 크기가 감소되고 이어서 사이클론에 수집되는 유동층 제트 분쇄기를 사용하여 분쇄하였다. 제트 분쇄된 프릿 생성물(CF #1으로 명명)의 평균 입자 크기는 약 3 미크론이었다.

[실시예 2]

유리 내구성은, 4% 수성 아세트산에 15분 동안 노즐시켰을 때 완전히 조밀한 비드의 무게 감소를 측정하여 결정하였다 (표 2). 유리 비드는 완전히 조밀화가 가능한 온도에서 프릿 약 0.2 내지 0.4gms을 소결하여 제조하였다. 납기재 프릿의 내구성은 납 함량이 감소함에 따라 개선되었다. LF #1은 붕규산납 카드늄 프릿, LF #2는 붕규산납 비스무스 프릿이고, LF #3은 붕규산납 아연이다. 본 발명의 유리의 내구성은 그의 낮은 실리카 함량에 비추어 보았을 때 예측하지 못한 것이었다.

[표 2]

유리	C	D	E	LF#1	LF#2	LF#3	CF#1
% 무게 감소	0.42	0.35	0.13	22.88	8.88	0.33	0.00

[실시예 3]

유리 점도 데이타는 표 3에 나타난 바와 같이 유리 E 및 CF #1에 대하여 얻었다. 이들 점도 데이타를 사용하여, log(eta) 점도 10, 7.6, 6 및 4에 해당하는 온도를 결정하였다 (표 4). 이들 데이타에 기초하면, 하소 온도 610 내지 660℃에서 전도체의 조밀화에 적합한 유리 유동성을 얻기 위하여, 525℃이만에서 연화점[log(eta)=7.6]그리고 비점도 log(eta)가 5미만인 유리 결합제가 요구된다. 580 내지 680℃ 사이의 열처리 범위를 갖는 전도체에 대한 처리 온도 610℃에서의 임계 점도 한계는 log(eta)=2 및 4이다.

[표 3]

확인	Log(점도)@온도				
	400℃	500℃	600℃	650℃	700℃
유리 E		8.7	4.0	2.9	2.2
CF#1	12.7	3.9	1.6	1.1	0.8

[표 4]

확인	온도(℃)@점도			
	10	7.6	6	4
유리 E	484	516	545	601
CF#1	418	440	460	498

이어서, 유리 프릿을 가열된 창 제담제로서의 용도에 적합한 은 전도체 조성물에 조합하였다. 유리 프릿, 은 분말 및 소결 저해제 (존재하는 경우)를 포함하는 전도체 조성물을 테르핀올 중의 에틸셀룰로오스 유기 매질 중에서 혼합하여, 분말을 침지시키고 이어서 롤 분쇄에 의하여 분산시켰다. 필요한 경우, 페이스트를 인쇄에 적합한 점도로 조정하였다. 하기 실시예에 기재된 전도체 조성물에 사용된 은 분말의 특성은 표 5에 기재되어 있다.

[표 5]

은 분말 특성

검체	형태	SA(m2/g)	TD(g/cc)
S1	불일정	0.2 내지 0.4	1.5 내지 3.0
S2	불일정	1.8 내지 2.2	1.8 내지 2.1
S3	플레이크	0.6 내지 0.9	4.0 내지 6.0
S4	구형	0.5 내지 0.7	4.0 내지 5.0

하기 실시예에서의 평가를 위한 소규모 전도체 시험 회로를 제조하기 위하여 다음 공정을 사용하였다.

1. 용매 기재 또는 UV-경화형 장식용 에나멜 페이스트를 통상의 스크린, 일반적으로 156 또는 195 메쉬 폴리에스테르를 사용하여 평면 유리 기질 상에 스크린 인쇄한다.

2. 인쇄된 에나멜 패턴을 에나멜 형태에 따라 150℃에서 15분 동안 건조시키거나 또는 1.2J/cm^2에서 UV 경화시킨다.

3. 통상의 스크린, 일반적으로 195 메쉬 폴리에스테르를 사용하여 편평한 유리 기질의 공기면 또는 함석면 위, 또는 하소시키지 않은 에나멜 위에 은 페이스트를 스크린 인쇄한다. 동등한 결과를 나타내는 156 및 230 메쉬와 같은 다른 메쉬도 사용할 수 있다.

4. 유리 표면 온도 정점인 580 내지 680℃까지 상승시키고, 500℃에서 5분으로 시간을 조정해 둔 벨트 하소실 내에서 은을 하소시키거나 또는 은과 에나멜을 함께 하소시킨다.

처리 범위가 증가할수록, 즉 만족스러운 접착 성능이 얻어지는 다양한 온도 범위로서 정의된 하소 범위의 폭이 확대됨에 따라, 특정 전도체 조성물의 유용성은 증가한다., 유리 기질 및 에나멜 모두에 대해서 40lbs보다 큰 접착성이 바람직하다. 확인된 일부 조성물은 아세트산 저항성이 필요한 적용에 사용하기에 적합하다.

실시예 4 내지 13은 표 6,7 및 8에 제시된 바와 같은 단일 유리 프릿을 기재로 하는 은 전도체 조성물을 설명한다.

[표 6]

실시예	4		5		6	
	성분	(%)	성분	(%)	성분	(%)
프릿	LF#1	4.0	프릿 C	4.0	프릿 D	4.0
은	은 I	70.0	은 I	70.0	은 I	70.0

특성												
하소 정점 T(℃)	610	620	630	660	610	620	630	660	610	620	630	660
유리에 대한 접착성(lb)	57.5	54.5	52.0	54.0	47.5	49.0	71.5	67.8	49.3	59.0	68.0	82.3
에나멜에 대한 접착성(lb)	67.0	66.3	61.0	43.8	65.5	64.0	35.5	26.0	73.0	73.0	50.5	24.0
유리에 대한 장시간 접착성(lb)			57.3				66.5				57.3	
하소된 두께(㎛)	12.3	12.4	12.1	11.6	12.2	12.5	11.8	12.3	12.8	12.9	12.8	12.3
전기적 Rs(mΩ/sq)	4.2	4.2	4.1	4.0	4.4	4.3	4.3	4.1	4.1	4.1	4.1	4.0
전기적 비저항(μΩ-cm)	5.1	5.2	5.0	4.6	5.4	5.4	5.1	5.1	5.2	5.3	5.2	4.9
내산성 등급 5 = 우수 1 = 불량												
산 중에서 1분			2				2				3	
산 중에서 5분												

[표 6a]

실시예	7		8	
	성분	(%)	성분	(%)
	프릿 E	4.0	프릿 D	4.9
	은 I	70.0	은 I	84.0

특성								
하소 정점 T(℃)	610	620	630	660	610	620	630	660
유리에 대한 접착성(lb)	51.8	75.7	88.5	59.5	50.5	52.5	66.8	49.0
에나멜에 대한 접착성(lb)	64.5	68.5	55.3	30.7	86.3	96.0	93.3	97.3
유리에 대한 장시간 접착성(lb)			66.3				55.0	
하소된 두께(μm)	12.9	13.0	12.8	12.3	23.3	23.3	22.7	21.6
전기적 Rs(mΩ/sq)	4.2	4.1	4.1	4.0	1.7	1.7	1.7	1.6
전기적 비저항(μΩ-cm)	5.3	5.4	5.3	4.9	4.0	3.9	3.8	3.5

내산성 등급
5 = 우수
1 = 불량

산 중에서 1분	2	5
산 중에서 5분		

실시예 4 내지 7 (표 6)은 평균 입자 크기가 2.5 내지 3.0 미크론이고 조분말 (S1) 48% 및 시브미크론 (S2) 분말 22%의 블렌드인 은 I 70중량%를 갖는 유리 프릿 4중량%를 사용한다. 실시예 5,6 및 7은 표 6에 기재된 바와 같이 각각 유리 C,D 및 E를 사용하는 반면 실시예 4는 통상적인 붕규산납 프릿을 사용한다.

실시예 4는 통상적인 단일 붕규산납(LF #1)을 기재로 하는 가열된 자동차 창에 사용하는 일반적인 전도체 조성물에 대한 광범위한 하소 범위를 설명하고 있다. 납을 함유하고 있지 않은 본 발명의 프릿을 기재로 하는 실시예 5,6 및 7은 유사한 결과를 나타낸다. 프릿 E를 포함하는 있는 실시예 7은 통상적인 붕규산납 프릿(실시예 4)와 비슷하거나 또는 우수한 접착성 결과를 나타낸다. 각 경우에 있어서, 에나멜에 대한 접착성은 최고 하소 온도(660℃)에서 어느 정도 저하된다. 실시예 4 내지 7에서의 내산성은 평균 범위보다 낮다.

실시예 8 (표 6)은 동일한 프릿을 포함하는 있는 실시예 6과 비교하여 증가된 은 함량의 하소 특성에 대한 영향을 설명하고 있다. 실시예 8은 조분말 (S1) 66% 및 서브미크론 (S2) 분말 18%의 블렌드인 은 I 84%를 포함하고 있다. 평판 저항성의 감소와 함께, 실시예 8은 660℃를 제외하고 유리에 대해서는 유사하고, 에나멜에 대해서는 높은 접착성, 에나멜에 대하여 보다 높은 하소 범위 그리고 증가된 내산성을 나타내었다.

[표 7]

실시예	9			10			11			12		
	성분	(%)		성분	(%)		성분	(%)		성분	(%)	
	프릿 E	4.0		프릿 E	4.0		프릿 E	4.0		프릿 E	8.0	
	은 II	74.5		은 II	74.5		은 II	74.5		은 II	74.5	
				Rh Res.	0.2		Rh Res.	0.4		Rh Res.	0.2	
특성												
하소 정점 T(℃)	580	640	670	580	640	670	580	640	670	580	640	670
유리에 대한 접착성(lb)	110.0	112.8	141.3	137.3	133.5	134.5	142.0	139.3	157.8	120.8	143.3	138.5
에나멜에 대한 접착성(lb)	85.5	10.3	0	42.5	120.3	17.8	40.3	135.8	71.0	44.8	25.0	4.00
하소된 두께(㎛)	11.4	10.0	9.9	14.0	12.7	11.7	15.6	14.2	12.6	16.0	14.1	13.7
전기적 Rs(mΩ/sq)	.8	2.5	2.4	4.0	3.4	3.1	5.1	4.2	3.7	3.2	2.8	2.5
전기적 비저항(μΩ-cm)	3.2	2.5	2.4	5.5	4.3	3.6	7.9	6.0	4.7	5.1	3.9	3.4
내산성 등급 5 = 우수 1 = 불량												
산 중에서 1분	2	5		1	4.5		1	4.5		3.5	5	
산 중에서 5분	1	4		1	3.5		1	3.5		1	5	

실시예 9 내지 12 (표 7)은 프릿 성분의 평균 입자 크기가 약 1 미크론인 단일 프릿 조성물을 설명하고 있다. 실시예 9 내지 12에서 사용된 은인 은 II는, 검체 9 (은 II 74.5%)의 비저항을 실시예 5 (은 I 70%)의 비저항 및 실시예 8 (은 I 84%)의 비저항과 비교하여 나타낸 바와 같이, 실시예 4 내지 8에서 사용된 은 I에 비하여 보다 용이하게 소결되는 플레이크(S3) 54.5%와 서브미크론(S2) 분말로 20%의 조합물이다.

실시예 9, 10 및 11 (표 7)은, 실시예 9(저해제 부재), 실시예 10 (로듐 수지산염 0.2%) 및 실시예 11 (로듐 수지산염 0.4%)의 전기적 비저항의 증가에 의하여 나타난 바와 같이, 소결 저해제로서 엔겔하드(Engelhard) (뉴저지주 이스트 뉴왁 소재)사에서 시판하는 있는 로듐 수지산염 #8866을 첨가하면 무납 프릿 조성물 E를 사용하고 있는 하소된 전도체의 밀도를 감소시킨다는 것을 설명하고 있다. 에나멜에 대한 전도체 접착성은 640℃ 및 670℃에서 하소시킨 검체 9(저해제 부재)에서는 낮았지만, 소결 저해제를 첨가함으로써 상당히 향상되어 전도체 조성물이 하소범위를 확대시켰다.

실시예 12에서 프릿의 양을 8.0%까지 증가시키면 (실시예 10에서의 4.0%와 비교하여)에나멜에 대한 접착성이 어느정도 소실 되면서 내산성이 증가되었다.

[표 8]

실시예	13		14(Pb 함유)		15	
	성분	(%)	성분	(%)	성분	(%)
	CF#1	2.5	LF#2	2.0	프릿 E	2.5
	은 II	74.5	LF#3	1.0	CF#1	0.5
	Rh Res.	0.2	CF#1	0.5	은 II	74.5
			은 II	74.5	Rh Res.	0.2
			Rh Res.	0.2		

특성									
하소 정점 T(℃)	580	640	670	580	640	670	580	640	670
유리에 대한 접착성(lb)	0.3	55.8	62.5	77.5	>100	>100	99.0	>100	>100
에나멜에 대한 접착성(lb)	50.8	98.5	>100	70.5	>100	96.0	87.3	>100	>55.0
하소된 두께(μm)	16.6	13.1	13.1	13.4	14.3	13.5	13.1	12.1	10.7
전기적 Rs(mΩ/sq)	4.9	4.0	4.2	4.2	2.9	2.6	4.3	3.5	3.5
전기적 비저항(μΩ-cm)	8.2	5.3	5.4	5.6	4.2	3.5	5.6	4.2	3.7
내산성 등급 5 = 우수 1 = 불량									
산 중에서 1분	5	5		5	5		3	5	
산 중에서 5분	1	1		2	5		2	5	

[표 8a]

실시예	16		17		18	
	성분	(%)	성분	(%)	성분	(%)
	프릿 E	2.5	프릿 E	2.5	프릿 E	8.0
	CF#1	1.0	CF#1	1.0	CF#1	1.0
	은 II	75.0	S4	74.0	은 II	74.5
	Rh Res.	0.2	Rh Res.	0.2	Rh Res.	0.2

특성									
하소 정점 T(℃)	580	640	670	580	640	670	580	640	670
유리에 대한 접착성(lb)	99.5	99.8	89.8	124.0	158.3	133.5	131.0	109.0	110.0
에나멜에 대한 접착성(lb)	84.3	98.5	>100	100.7	113.0	141.5	80.0	63.5	30.3
하소된 두께(㎛)	13.7	11.3	10.1	14	13.7	12.2	16.7	14.8	13.7
전기적 Rs(mΩ/sq)	3.8	3.4	3.3	5.6	4.0	3.7	3.4	2.9	2.7
전기적 비저항(μΩ-cm)	5.2	3.9	3.3	8.3	5.5	4.5	5.6	4.2	3.2
내산성 등급 5 = 우수 1 = 불량									
산 중에서 1분	4.5	5		5	5		5	5	
산 중에서 5분	3.5	5		2	5		4.5	5	

실시예 13 (표 8)은 시판되는 펨코(Pemco) 2J57 (매릴랜드주, 볼티모어 마일즈사) 제트 분쇄에 의하여 얻어진 평균 입자 크기 약 3 미크론의 무납 알칼리 플루오로포스페이트 유리 프릿 CF #1을 사용한다. 이 유리는 (프릿 E의 452℃와 비교하여) 약 380℃의 낮은 팽창성 변형점을 가지지만, 저하된 습윤성으로 인하여 낮은 하소 온도 (580℃)에서 유리에 대한 전도체의 접착성이 허용 가능하지 않다. 노출 5분후의 측정에 의하여 나타난 바와 같이, 하소된 검체의 내산성을 완전하지 않았다.

처리 면적이 넓은 창에 요구되는 성능을 얻기 위한 유리 프릿의 사용에 대해서, 실시예 14 내지 18에 기술되어 있다 (표 8). 전도체 조성물은 플레이크와 서브미크론 은의 블렌드인 은 II 또는 구형 은 (S4)를 사용하고 소결 저해제로서 로듐 수지산염을 사용한다.

실시예 14는 가열된 자동차에 사용하기 위한 LF #2로 명명된 붕규산납 비스무스 조성물 및 LF #3으로 명명된 붕규산납 아연 조성물인 두가지 납 기재 프릿과 알칼리 플루오로포스페이트 프릿인 CF #1을 포함하는 현재 기술 수준에서 시판되고 있는 납 함유 전도체 조성물을 설명하고 있다. 단일 프릿을 포함하는 있는 실시예 4와 비교하여 실시예 14의 복합 프릿의 사용은 아세트산 저항성 및 처리 범위 모두를 개선하였다.

실시예 15 내지 18 (표 8)은 시판되는 제트 분쇄된 알칼리 플루오로포스페이트 프릿인 CF #1과 함께 평균 입자 크기가 1 마이크로미터인 무납 조성물 E의 블렌드를 설명하고 있다. 실시예 15 내지 17에서의 무납 유리의 블렌드는, 단일 프릿을 포함하고 있는 전도체에 대한 실시예 (실시예 10, 12 및 13)와 비교하여, 개선된 특성을 제공한다. 실시예15, 16 및 18은 프릿 조성물의 양을 변화시킨 것이다. 실시예 17은 구형 은 (S4)의 사용을 설명하고 있다. 실시예 17은 폴리비닐피롤리돈 및 디에틸글리콜 모노아세테이트의 모노부틸에테르를 기재로 하는 수세척성 유기 부형제를 사용한다. 실시예 15, 16 및 17은 유리 및 에나멜 모두에 대하여 뛰어난 접착성을 나타내는 넓은 처리 범위 및 개선된 내산성에 대하여 설명하고 있다. 이들 무납 조성물은 현 기술 단계에서의 납기재 전도체의 성능보다 우수하다 (실시예 14).

무납 유리 프릿은 실용성은 후막 전도체 페이스트에서 평가되었고, Pb를 포함하고 있는 은 페이스트에 필적하는 성능이 관찰되었다. 본 발명의 최적의 성능은 두개 이상의 프릿을 조합하고, 적합한 은 분말을 선택하며, 페이스트의 성분으로서 Rh 수지산염을 사용하여 얻었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 400 내지 650℃로부터 연화점 log(eta) 는 7.6포아즈이고, log (eta)비점도는 500℃ 에서 2 내지 700℃에서 5의 범위에 있으며, Bi_2O_3 65 내지 95중량%, SiO_2 2 내지 15중량%, B_2O_3 0.1 내지 9중량%, Al_2O_3 0 초과 내지 5중량%, CaO 0 초과 내지 5중량% 및 ZnO 0 초과 내지 20 중량%를 주성분으로 하는 무납 유리 조성물의 미분 입자, (b) 전기 전도성 입자, 및 (c) (a)와 (b)가 모두 분산되어 있는 유기 매질을 포함하는 경질 기질 상에 전도성 패턴을 형성하기에 적합하고 스크린 인쇄가 가능한 후막 페이스트 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 하소 온도가 580 내지 680℃인 페이스트 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 알칼리 플루오로포스페이트 유리를 추가로 포함하는 페이스트 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, log(eta) 비점도가 500℃에서 2 내지 680℃에서 4인 범위에 있는 페이스트 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 루테늄 산화물, 로듐 산화물, 그의 혼합물 및 전구체로부터 선택되는 소결 저해제를 추가로 포함하는 페이스트 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 전기 전도성 입자는 Ag 플레이크, Ag 분말 또는 그의 혼합물인 페이스트 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 유리 조성물이 Bi_2O_3 68 내지 75중량%, SiO_2 5 내지 15중량%, B_2O_3 5 내지 9중량%, Al_2O_3 0.8 내지 5중량%, CaO 0.3 내지 3중량% 및 ZnO 9 내지 15중량%를 주성분으로 하는 것인 페이스트 조성물.

청구항 8

제3항에 있어서, log(eta) 비점도가 단일 유리인 경우 500℃ 에서 2내지 680℃에서 4의 범위 내이거나, 유리 혼합물인 경우 체적으로 환산된 평균 log(eta)가 500℃ 에서 2 내지 680℃의 4의 범위 내인 페이스트 조성물.

청구항 9

제5항에 있어서, 소결 저해제가 로듐 수지산염인 페이스트 조성물.

청구항 10

경질 기질은 광학적으로 투명한 물질이고 전기 전도성 패턴 층은 (a) 400 내지 650℃로부터 연화점 log(eta)는 7.6포아즈이고, log(eta) 비점도는 500℃에서 2로부터 700℃에서 5의 범위에 있으며, Bi_2O_3 65 내지 95중량%, SiO_2 2 내지 15중량%, B_2O_3 0.1 내지 9중량%, Al_2O_3 0 초과 내지 5중량%, CaO 0 초과 내지 5중량% 및 ZnO 0 초과 내지 20중량%를 주성분으로 하는 무납 유리 조성물; 및 (b) 전기 전도성 입자를 포함하는 것으로 되는, 경질 기질에 결합된 전기 전도성 패턴층으로 피복된 경질 기질을 포함하고 있는 물품.

청구항 11

제10항에 있어서, 에나멜이 전도성 패턴 내에 존재하는 물품.

청구항 12

제10항에 있어서, 경질 기질이 자동차 미등인 물품.

청구항 13

제10항에 있어서, 유리 조성물이 Bi_2O_3 68 내지 75중량%, SiO_2 5 내지 15중량%, B_2O_3 5 내지 9중량%, Al_2O_3 0.8 내지 5중량%, CaO 0.3 내지 3 중량% 및 ZnO 9 내지 15중량%를 주성분으로 하는 것인 물품.

청구항 14

400 내지 650℃로부터 연화점 log(eta)는 7.6포아즈이고, log(eta) 비점도는 500℃에서 2로부터 700℃에서 5의 범위에 있으며, Bi_2O_3 65 내지 95중량%, SiO_2 2 내지 15중량%, B_2O_3 0.1 내지 9중량%, Al_2O_3 0 초과 내지 5중량%, CaO 0 초과 내지 5중량% 및 ZnO 0 초과 내지 20중량%를 주성분으로 하는 무납 유리 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, Bi_2O_3 68 내지 75중량%, SiO_2 5 내지 15중량%, B_2O_3 5 내지 9중량%, Al_2O_3 0.8 내지 5중량%, CaO 0.3 내지 3 중량% 및 ZnO 9 내지 15중량%를 주성분으로 하는 유리 조성물.