

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)



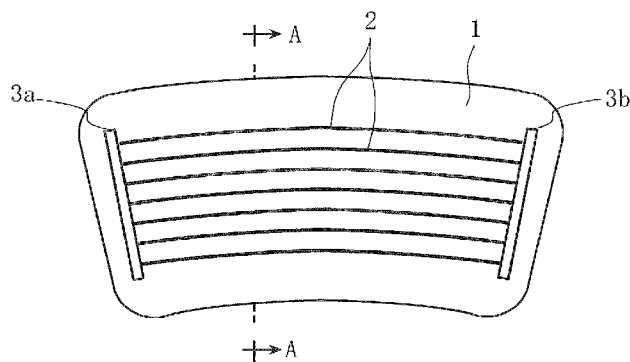
(10) 国際公開番号
WO 2016/017239 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) *H05K 1/09* (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/064064
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 15 日(15.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-153132 2014 年 7 月 28 日(28.07.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 竹井 正道(TAKEI Shodo); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 國弘 安俊(KUNIHIRO Yasutoshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 1 4 - 1 〇 新大阪トヨタビル 1 〇 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ELECTRICALLY CONDUCTIVE PASTE, AND GLASS ARTICLE

(54) 発明の名称: 導電性ペースト、及びガラス物品

Fig. 1



(57) Abstract: In the present invention, an electrically conductive paste contains at least an electrically conductive powder of Ag or the like, a glass frit and an organic vehicle, and contains a tungsten (W) component. The content of the W component is 0.5 parts by weight or more, and preferably 2.5-6.0 parts by weight, in terms of element relative to 100 parts by weight of the electrically conductive powder. The W component is contained either as W metal or as a W compound (an oxide, carbide, boride, silicide, organo-metallic compound, or the like). A linear electrically conductive film 2 is formed on a glass substrate 1 using this electrically conductive paste. In this way, it is possible to obtain an electrically conductive paste which can suppress an increase in electrical resistance even when in contact with a corrosive gas such as SO₂ or H₂S for a long period of time and which can ensure good reliability; and a glass article, such as an anti-fogging glass, that uses this electrically conductive paste.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/017239 A1



導電性ペーストは、少なくともA g等の導電性粉末とガラスフリットと有機ビヒクルを含有し、かつ、タングステン(W)成分が含まれている。W成分の含有量は、元素換算で、導電性粉末100重量部に対し0.5重量部以上、好ましくは2.5～6.0重量部である。W成分は、W金属及びW化合物(酸化物、炭化物、ホウ化物、ケイ化物、及び有機金属化合物等)のうちのいずれかの形態で含有されている。この導電性ペーストを使用し、ガラス基体1上にライン状の導電膜2を形成する。これによりSO₂やH₂S等の腐食性ガスに長時間接しても電気抵抗が高くなるのを抑制でき、良好な信頼性を確保できる導電性ペースト、及びこの導電性ペーストを使用した防曇ガラス等のガラス物品を実現する。

明 細 書

発明の名称：導電性ペースト、及びガラス物品

技術分野

[0001] 本発明は、導電性ペースト、及びガラス物品に関し、より詳しくは自動車等の車両用窓ガラスに防曇用やアンテナ用等の導電パターンを形成するための導電性ペースト、及びこの導電性ペーストを使用した防曇ガラス等のガラス物品に関する。

背景技術

[0002] 従来より、自動車等の車両の窓ガラスには、防曇用の熱線を配した防曇ガラスや車外からの電波を受信するガラスアンテナ等のガラス物品が使用されている。これらのガラス物品、例えば防曇ガラスでは、通常、素材となるガラス基体上に導電性ペーストをライン状に塗布して焼成し、所定パターンの導電膜を形成している。そして、従来より、この種の導電性ペーストも各種開発され、提案されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、導電粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有するガラス基板用導電性組成物であって、前記ガラスフリットは、均質なガラス成分およびシリカ成分からなり、前記均質なガラス成分は、前記ガラスフリットの合計100mol%のうち、 B_2O_3 が0～30mol%、 SiO_2 が10～30mol%、 Bi_2O_3 が5～35mol%の組成範囲内からなり、かつ、前記シリカ成分は、前記ガラスフリットの合計100mol%のうち35～85mol%の範囲内からなるガラス基板用導電性組成物が提案されている。

[0004] 特許文献1では、所定割合に配合された $B_2O_3-SiO_2-Bi_2O_3$ 系ガラスを導電性組成物中に含有させることにより、低温焼成後にめっき処理を行なっても接着強度の低下を抑制できる耐湿性や耐酸性が良好な防曇ガラスを得ようとしている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平 1 1 - 1 3 0 4 5 9 号公報（請求項 1、段落番号〔0 0 2 9〕等）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献 1 では、ガラス基体上の導電膜が SO_2 や H_2S 等の大気中に存在し得る腐食性ガスに長時間接すると、導電膜が硫化して腐食が進行し、その結果、導電膜の電気抵抗が高くなり、導電性が低下するという問題があった。

[0007] 特に、車両用窓ガラスに使用されるガラス物品では、近年、導電膜の細線化・薄膜化が要請されている。

[0008] したがって、導電膜が細線化・薄膜化されても所望の性能を確保するためには導電膜の電気抵抗が高くなるのを抑制する必要がある。

[0009] 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、 SO_2 や H_2S 等の腐食性ガスに長時間接しても電気抵抗が高くなるのを抑制でき、良好な信頼性を確保できる導電性ペースト、及びこの導電性ペーストを使用した防曇ガラス等のガラス物品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究を行ったところ、導電性ペースト中にタングステン成分（以下、「W成分」という。）を含有させることにより、導電膜が SO_2 や H_2S 等の腐食性ガスに長時間接しても、電気抵抗が高くなるのを抑制できるという知見を得た。

[0011] 本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る導電性ペーストは、ガラス基体上に導電パターンを形成するための導電性ペーストであって、少なくとも導電性粉末とガラスフリットと有機ビヒクルとを含有し、かつ、W成分が含まれていることを特徴としている。

[0012] また、本発明の導電性ペーストは、前記W成分の含有量が、元素換算で、

前記導電性粉末 100 重量部に対し 0.5 重量部以上であるのが好ましい。

[0013] さらに、本発明の導電性ペーストは、前記W成分の含有量が、元素換算で、前記導電性粉末 100 重量部に対し 2.5～6.0 重量部であるのが好ましい。

[0014] これにより、導電膜がSO₂やH₂S等の腐食性ガスに長時間接しても、導電膜の劣化をより効果的に抑制できる耐食性の良好な導電性ペーストを得ることができる。

[0015] また、本発明の導電性ペーストは、前記W成分が、W金属及びW化合物のうちのいずれかの形態で含有されているのが好ましい。

[0016] また、本発明の導電性ペーストは、前記W化合物が、酸化物、炭化物、ホウ化物、ケイ化物、及び有機金属化合物のうちのいずれか1種以上を含むのが好ましい。

[0017] また、本発明の導電性ペーストは、前記ガラスフリットの含有量は、0.1～5wt%であるのが好ましい。

[0018] さらに、本発明の導電性ペーストは、前記導電性粉末の含有量は、55～95wt%であるのが好ましい。

[0019] また、本発明の導電性ペーストは、前記導電性粉末が、Agを主成分としているのが好ましい。

[0020] また、本発明に係るガラス物品は、ガラス基体の表面に所定パターンの導電膜が形成されたガラス物品であって、前記導電膜は、上記いずれかに記載の導電性ペーストが焼結されてなることを特徴としている。

発明の効果

[0021] 本発明の導電性ペーストによれば、ガラス基体上に導電パターンを形成するための導電性ペーストであって、少なくとも導電性粉末とガラスフリットと有機ビヒクルとを含有し、かつ、W成分が含まれているので、SO₂やH₂S等の腐食性ガスに長時間接しても、電気抵抗が高くなるのを抑制できる導電性ペーストを得ることができる。

[0022] 本発明のガラス物品によれば、ガラス基体上に所定パターンの導電膜が形

成されたガラス物品であって、前記導電膜は、上記いずれかに記載の導電性ペーストが焼結されてなので、導電膜が SO_2 や H_2S 等の腐食性ガスに長時間接触しても、電気抵抗が高くなるのを抑制でき、良好な信頼性を有する防曇ガラス等のガラス物品を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の導電性ペーストを使用して製造されたガラス物品としての防曇ガラスの一実施の形態を示す断面図である。

[図2]図1のA-A矢視断面図である。

発明を実施するための形態

[0024] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。

[0025] 図1は、本発明に係る導電性ペーストを使用して製造されたガラス物品としての防曇ガラスの一実施の形態を示す正面図であり、図2は図1のA-A矢視断面図である。

[0026] この防曇ガラスは、ガラス基体1の表面に所定間隔を有して細線化・薄膜化されたライン状の導電膜2が平行状に複数形成されている。また、導電膜2の両端部にはバスバー電極3a、3bが形成され、バスバー電極3a、3bははんだを介して不図示の給電端子に接続されている。

[0027] すなわち、この防曇ガラスは、ガラス基体1上に導電性ペーストをライン状に塗布した後、 $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成処理し、導電性ペースト中の無機成分を焼結させることにより、所定パターンの導電膜2を形成し、これにより前記導電膜2がガラス基体1上に固着される。そして、導電膜2の両端はバスバー電極3a、3bを介して電氣的に接続され、該バスバー電極3a、3bははんだ付けされて給電端子（不図示）に接続されている。

[0028] このように形成された防曇ガラスは、例えば自動車等の車両のフロントガラスやリアガラスとして装備され、バスバー電極3a、3bを介して給電端子から導電膜2に給電され、発熱させることによって窓ガラスの曇り止めを行うことができる。

[0029] 次に、上述した導電膜2を形成するための導電性ペーストについて詳述す

る。

[0030] 本導電性ペーストは、少なくとも導電性粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有している。

[0031] さらに、本導電性ペーストは、さらに添加剤として、W成分を含有しており、これにより、導電膜2が長時間に亘って SO_2 や H_2S 等の腐食性ガスと接しても、電気抵抗が増大するのを抑制することができ、所望の良導電性を確保することができる。すなわち、導電膜2が SO_2 や H_2S 等の腐食性ガスと反応して生成する反応生成物が電気抵抗を増大させる原因と考えられている。そして、電気抵抗の増大を抑制できるのは、W成分の触媒効果により脱硫作用等が生じ、前記反応生成物中の腐食性ガス成分が除去されるためと考えられる。また、導電膜2の硫化を防ぐことができるので、電気抵抗の劣化の抑制に加え、その変色も抑制することができる。

[0032] ここで、W成分の含有量は特に限定されるものではないが、元素換算で、導電性粉末100重量部に対し0.5～6重量部が好ましい。W成分の含有量が、元素換算で導電性粉末100重量部に対し0.5重量部未満であっても、電気抵抗が高くなるのを或る程度抑制できるが、十分な抑制効果は得られない。一方、W成分の含有量が、元素換算で、導電性粉末100重量部に対し6重量部を超えると、W成分の含有量が多くなって導電性粉末の含有量が相対的に少なくなることから、導電膜2の電気抵抗が高くなる傾向にある。

[0033] 特に、W成分の含有量が、元素換算で導電性粉末100重量部に対し2.5～6重量部の場合は、導電膜2の抵抗変化を十分に抑制することができ、 H_2S や SO_2 等の腐食性ガスに対し、より良好な耐食性を確保することができる。

[0034] タングステンの化学形態としては、特に限定されるものではなく、W金属の形態でもよく、W化合物の形態でもよい。

[0035] 例えば WO_3 （三酸化タングステン）等のW酸化物、WC（炭化タングステン）等のW炭化物、WB（ホウ化タングステン）等のWホウ化物、 WSi_2 （

ケイ化タングステン)等のWケイ化物、 $W(O C_2 H_5)_2$ (タングステンジエトキシド)等のW有機金属化合物等を使用することができる。特にWB、 $W S i_2$ は硫化抑制効果が高く、その理由は触媒作用の違いによるものと考えられる。

[0036] そして、導電性ペースト中におけるW成分の物理形態としては、他の無機成分と同様、粉末状であるか、W有機金属化合物として有機溶剤に溶解した形態であることが好ましい。

[0037] W成分粉末の平均粒径 D_{50} も、特に限定されるものではないが、平均粒径 D_{50} は球形粉換算で、 $0.1 \mu m$ 以上 $10 \mu m$ 以下が好ましい。これよりも小さいと、ペースト中での均一な分散が困難となり、大きいと表面積の減少により触媒作用が低下して、導電膜の硫化抑制効果が不十分となる傾向にある。

[0038] また、ガラスフリットの組成も、特に限定されるものではなく、例えば、 $B i_2 O_3$ 、 $B_2 O_3$ 、 $S i O_2$ 、 $P b O$ 等を含有した組成系を使用することができ、必要に応じてLi、Na、K等のアルカリ金属、Mg、Ca、Sr、Ba等のアルカリ土類金属、Zn、Al、Ti、Zr、P、Ce、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Nb、Ta、Pd、Ag、Ru、Sn、In、Y、Dy、La等の各種酸化物を含有させることができる。

[0039] また、導電性ペースト中のガラスフリットの含有量も特に限定されるものではないが、ガラス基体1との固着性や給電端子とのはんだ付け性等を考慮すると、 $0.1 \sim 5 w t \%$ が好ましい。

[0040] また、ガラスフリットの平均粒径 D_{50} (メジアン径)も、特に限定されるものではないが、ガラス基体1と導電膜2との間の固着性や導電性ペーストの焼結性の観点からは、 $0.1 \mu m$ 以上 $5.0 \mu m$ 以下が好ましい。

[0041] また、導電性ペースト中の導電性粉末の含有量は、特に限定されるものではないが、 $55.0 w t \%$ 以上 $95.0 w t \%$ 以下が好ましい。導電性粉末の含有量が $55.0 w t \%$ 未満になるとガラスフリットの含有量が相対的に増加することから、特に導電膜2が細線化・薄膜化してくると電気抵抗が高くなるおそれがある。また、はんだ付け時にはんだ食われが生じ易く、更に

は基板への固着性も低下するおそれがある。一方、導電性粉末の含有量が95.0wt%を超えると、導電性粉末が過剰となってペースト化が困難になるおそれがある。このように導電性粉末の含有量は、導電性ペーストとしてのペースト化や電気抵抗の低抵抗化を考慮すると、55.0wt%以上95.0wt%以下が好ましく、より好ましくは75.0wt%以上95.0wt%以下である。

[0042] また、導電性粉末としては、良好な導電性を有する金属粉であれば特に限定されるものではないが、焼成処理を大気中で行った場合であっても酸化されることなく良好な導電性を維持することができるAg粉末を好んで使用することができる。また、Ag粉末を主成分としPd、Pt、Cu、Ni等の各種金属粉末を副成分として含有させてもよい。

[0043] 導電性粉末の形状も、特に限定されるものではなく、例えば、球形状、扁平状、不定形形状、或いはこれらの混合粉であってもよい。

[0044] 導電性粉末の平均粒径 D_{50} も、特に限定されるものではないが、所望の低抵抗を得る観点からは、平均粒径 D_{50} は球形粉換算で、0.05 μm 以上2 μm 以下が好ましい。導電性粉末の平均粒径 D_{50} が、0.05 μm 未満になるとペースト化が困難となり、一方導電性粉末の平均粒径 D_{50} が2 μm を超えると、電気抵抗が大きくなる傾向にある。

[0045] 有機ビヒクルは、バインダ樹脂と有機溶剤とが、例えば体積比率で、1～3：7～9となるように調製されている。尚、バインダ樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えば、エチルセルロース樹脂、ニトロセルロース樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、又はこれらの組み合わせを使用することができる。また、有機溶剤についても特に限定されるものではなく、 α -テルピネオール、キシレン、トルエン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等を単独、或いはこれらを組み合わせて使用することができる。

[0046] そして、この導電性ペーストは、導電性粉末、ガラスフリット、W金属及び／又はW化合物、有機ビヒクルを所定の混合比率となるように秤量して混合し、三本ロールミル等を使用して分散・混練することにより、容易に製造することができる。

[0047] このように本実施の形態では、A g 粉末等の導電性粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有し、W成分が含まれているので、SO₂やH₂S等の腐食性ガスに長時間接しても導電膜2の抵抗変化が抑制された良導電性を有する耐食性の良好な導電性ペーストを得ることができる。

[0048] 尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。例えば、本導電性ペーストは、少なくとも導電性粉末、ガラスフリット、有機ビヒクルを含有していればよく、特性に影響を与えない範囲で、必要に応じ各種無機成分を含有させることができ、また、含有形態についても特に限定されるものではなく、酸化物、水酸化物、過酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩、フッ化物、有機金属化合物等、適宜選択することができる。

[0049] また、本導電性ペーストには、必要に応じて、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、フタル酸ジブチル等の可塑剤を1種又はこれらの組み合わせを添加するのも好ましい。また、脂肪酸アミドや脂肪酸等のレオロジー調整剤を添加するのも好ましく、さらにはチクソトロピック剤、増粘剤、分散剤などを添加してもよい。

[0050] さらに、上記実施の形態では、ガラス物品として防曇ガラスを例示したが、本発明の導電性ペーストはガラスアンテナ等の他のガラス物品の導電パターン形成にも適用可能である。

[0051] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

実施例

[0052] [試料の作製]

導電性ペースト中に含有される添加剤として、W金属、WO₃、WC、WB、WSi₂、W(OC₂H₅)₂、V₂O₅、Cr₂O₃を用意した。

[0053] また、ガラス素原料として Bi_2O_3 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 を含有したガラスフリットを用意した。

[0054] 尚、ガラスフリットの平均粒径 D_{50} は、粒度分析計（日機装社製、マイクロトラック HRA）を使用して測定したところ、 $2.0\ \mu\text{m}$ であった。

[0055] 次いで、有機ビヒクルを作製した。すなわち、バインダ樹脂としてエチルセルロース樹脂 $10\ \text{wt}\%$ 、有機溶剤としてテキサノール $90\ \text{wt}\%$ となるようにエチルセルロース樹脂とテキサノールとを混合し、有機ビヒクルを作製した。

[0056] 次に、導電性粉末として Ag 粉末を用意し、Ag 粉末が $85\ \text{wt}\%$ 、ガラスフリットが $3\ \text{wt}\%$ 、上記添加剤の含有量が表 1 に示す含有量であり、残部が有機ビヒクルとなるように、Ag 粉末、ガラスフリット、上記添加剤、及び有機ビヒクルを配合し、プラネタリーミキサーで混合した後に、三本ロールミルで混練し、これにより試料番号 1～11 の導電性ペーストを作製した。

[0057] 尚、Ag 粉末の平均粒径 D_{50} も、ガラスフリットと同様、上記粒度分析計を使用して測定し確認したところ、平均粒径 D_{50} は $1\ \mu\text{m}$ であった。

[0058] [試料の評価]

まず、縦： $26.0\ \text{mm}$ 、横： $76.0\ \text{mm}$ 、厚み： $1.4\ \text{mm}$ のスライドガラスを用意した。そして、試料番号 1～11 の導電性ペーストを使用し、ライン全長 L ： $200\ \text{mm}$ 、ライン幅 W ： $1.0\ \text{mm}$ の導電パターンをスライドガラス上に印刷形成した。次いで、これを 150°C の温度で 10 分間乾燥した後、最高焼成温度： 600°C で 5 分間焼成処理を行い、試料番号 1～11 の試料を作製した。

[0059] 次に、マルチメータ（ヒューレット・パッカード社製、3458A）を使用し、試料番号 1～11 の各試料の試験前抵抗 R を測定した。

[0060] 次いで、試料番号 1～11 の各試料を、雰囲気温度 25°C 、相対湿度 75% 、 H_2S の濃度が $0.1\ \text{ppm}$ 及び SO_2 の濃度が $0.5\ \text{ppm}$ に調整された混合ガスの環境下に 72 時間放置し、耐硫化試験を行った。

[0061] そして、72時間後に各試料の抵抗、すなわち試験後抵抗 R' を測定し、数式(1)に従って基づいて抵抗変化率 ΔR を算出した。

[0062] $\Delta R = \{(R' - R) / R\} \times 100 \dots (1)$

[0063] 表1は、試料番号1～11の各ガラスフリットの組成とその含有モル量(mol%)、試験前抵抗 R (Ω)と試験後抵抗 R' (Ω)及び抵抗変化率 ΔR (%)を示している。

[0064] 尚、表1中、Ag100重量部に対するW含有量は、試料番号3～8のように、W成分が化合物形態で導電性ペースト中に含有されている場合は、各W化合物の分子量、分子量中のWの元素比率、及び導電性ペースト中のW化合物の含有量に基づいて算出した。

[0065]

[表1]

試料 No.	導電性ペースト組成 (wt%)					Ag100重量部に 対するW含有量 (重量部)	抵抗値(Ω)		抵抗変化率 ΔR (%)
	Ag	ガラスフリット	添加剤		有機ビヒクル		試験前抵抗R	試験後抵抗R'	
1	85	3	W	種類	添加量	0.5	0.75	0.78	4.0
2	85	3			2.5		0.85	0.86	1.2
3	85	3			6.0		0.99	1.00	1.0
4	85	3	WO ₃		3.2	2.5	0.91	0.92	1.1
5	85	3	WC		2.7	2.5	0.82	0.82	0.0
6	85	3	WB		2.6	2.5	0.87	0.89	2.3
7	85	3	WSi ₂		3.3	2.5	0.89	0.9	1.1
8	85	3	W(OC ₂ H ₅) ₂		3.7	2.5	0.92	0.94	2.2
9*	85	3	V ₂ O ₅		4.0	—	0.95	1.04	9.5
10*	85	3	Cr ₂ O ₃		4.0	—	0.76	0.86	13.2
11*	85	3	—		—	—	0.69	0.81	17.4

* は本発明範囲外

[0066] 試料番号9は、導電性ペースト中にW成分が含まれておらず、W成分の代わりにV₂O₅を含んでいるため、抵抗変化率 ΔR は9.5%と大きくなった。これは、V₂O₅では、十分な脱硫作用が生じず、S成分を除去できなかった。

たものと考えられる。

[0067] また、試料番号 10 は、導電性ペースト中に W 成分が含まれておらず、これら W 成分の代わりに Cr_2O_3 を含んでいるため、試料番号 9 と同様の理由から、抵抗変化率 ΔR は 13.2% と大きくなった。

[0068] また、試料番号 11 も、W 成分が含まれていないため、導電膜の硫化を抑制することができず、抵抗変化率 ΔR は 17.4% と更に大きくなった。

[0069] これに対し本発明試料である試料番号 1～8 は、W 成分が W 金属又は W 化合物の形態で含まれているので、導電膜の硫化を効果的に抑制することができ、その結果、電気抵抗の抵抗変化率 ΔR は 4% 以下となり、抵抗変化率 ΔR を大幅に低減できることが分かった。

[0070] 特に、これらの本発明試料のうち、試料番号 2～8 は、W 成分の含有量が、元素換算で Ag 100 重量部に対し 2.5～6.0 重量部と好ましい範囲にあるので、抵抗変化率 ΔR は 2.3% 以下となって電気抵抗の変化をより一層抑制することができることが分かった。

[0071] さらに、試料番号 5 から明らかなように、Ag 100 重量部に対し 2.5 重量部の W を含有した WC は、耐硫化試験の前後で電気抵抗に変化はなく、 H_2S や SO_2 等の腐食性ガスの影響を殆ど受けないことが分かった。

産業上の利用可能性

[0072] SO_2 や H_2S 等のび腐食性ガスに長時間接しても、電気抵抗が増大することなく、良導電性を維持できる導電性ペーストを実現することができ、自動車等の防曇ガラスの導電膜形成に適した導電性ペーストに利用できる。

符号の説明

- [0073] 1 ガラス基体
2 導電膜

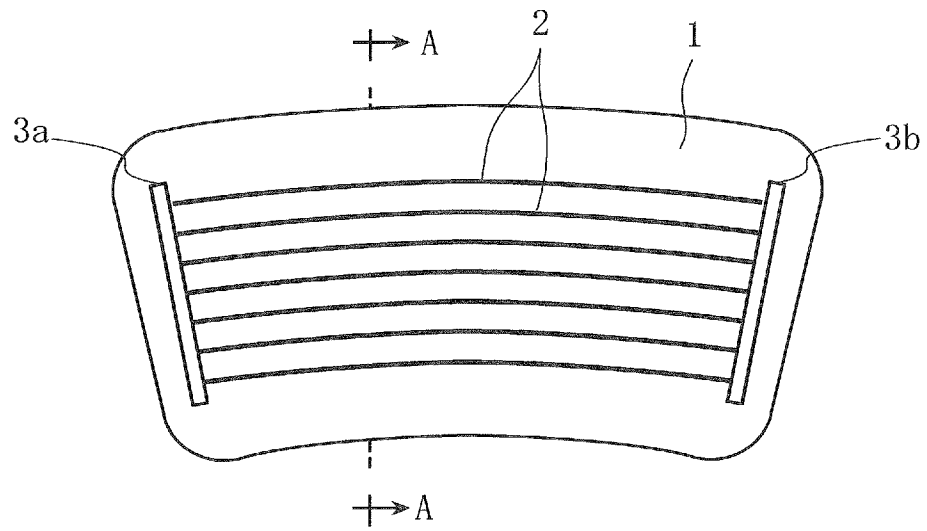
請求の範囲

- [請求項1] ガラス基体上に導電パターンを形成するための導電性ペーストであって、
少なくとも導電性粉末とガラスフリットと有機ビヒクルとを含有し、
かつ、タングステン成分が含まれていることを特徴とする導電性ペースト。
- [請求項2] 前記タングステン成分の含有量は、元素換算で、前記導電性粉末 100 重量部に対し 0.5 重量部以上であることを特徴とする請求項 1 記載の導電性ペースト。
- [請求項3] 前記タングステン成分の含有量は、元素換算で、前記導電性粉末 100 重量部に対し 2.5～6.0 重量部であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の導電性ペースト。
- [請求項4] 前記タングステン成分は、タングステン金属及びタングステン化合物のうちのいずれかの形態で含有されていることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに載の導電性ペースト。
- [請求項5] 前記タングステン化合物は、酸化物、炭化物、ホウ化物、ケイ化物、及び有機金属化合物のうちのいずれか 1 種以上を含むことを特徴とする請求項 4 記載の導電性ペースト。
- [請求項6] 前記ガラスフリットの含有量は、0.1～5 wt %であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載の導電性ペースト。
- [請求項7] 前記導電性粉末の含有量は、55～95 wt %であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の導電性ペースト。
- [請求項8] 前記導電性粉末は、Ag を主成分としていることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかに記載の導電性ペースト。
- [請求項9] ガラス基体の表面に所定パターンの導電膜が形成されたガラス物品であって、
前記導電膜は、請求項 1 乃至請求項 8 のいずれかに記載の導電性ペ

ーストが焼結されてなることを特徴とするガラス物品。

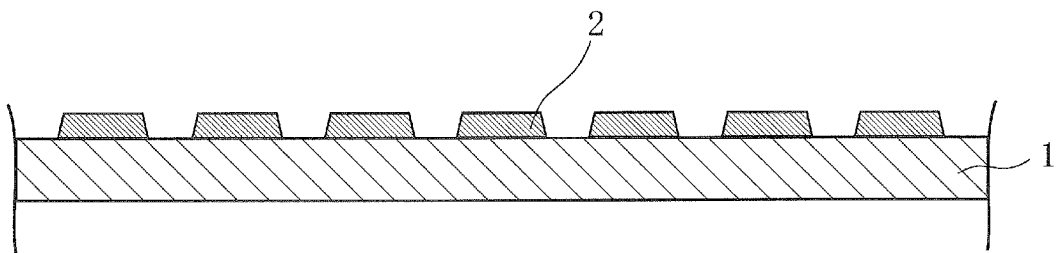
[図1]

Fig. 1



[図2]

Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/22(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B1/22, H01B5/14, H05K1/09

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/098160 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 21 September 2006 (21.09.2006), claims 1 to 9; paragraphs [0022] to [0071] (Family: none)	1-9
X	JP 7-94306 A (National Starch and Chemical Investment Holding Corp.), 07 April 1995 (07.04.1995), claim 1; examples & US 5345212 A & EP 633580 A1 & DE 69407498 T & ES 2111807 T	1-9
X	JP 7-78506 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 20 March 1995 (20.03.1995), claim 1; examples (Family: none)	1-2, 4, 6-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 June 2015 (30.06.15)

Date of mailing of the international search report
07 July 2015 (07.07.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064064

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-290634 A (Miyoshi Electronics Corp.), 18 October 1994 (18.10.1994), claims 1 to 2; paragraphs [0009] to [0030] (Family: none)	1-5, 7, 9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B1/22, H01B5/14, H05K1/09

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2006/098160 A1（株式会社村田製作所）2006.09.21, 請求項1-9, 段落0022-0071（ファミリーなし）	1-9
X	JP 7-94306 A（ナショナル スターチ アンド ケミカル インベ ストメント ホールディング コーポレーション）1995.04.07, 請求項1, 実施例 & US 5345212 A & EP 633580 A1 & DE 69407498 T & ES 2111807 T	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 0 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山下 裕久

4 X

3 9 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 7-78506 A (株式会社村田製作所) 1995. 03. 20, 請求項 1, 実施例 (ファミリーなし)	1-2, 4, 6-9
X	JP 6-290634 A (ミヨシ電子株式会社) 1994. 10. 18, 請求項 1 - 2, 段落 0 0 0 9 - 0 0 3 0 (ファミリーなし)	1-5, 7, 9