

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4163003号
(P4163003)

(45) 発行日 平成20年10月8日(2008.10.8)

(24) 登録日 平成20年8月1日(2008.8.1)

(51) Int.Cl.

H01B 13/00 (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01)

F 1

H01B 13/00
H01B 1/22503D
A

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-580344 (P2002-580344)
 (86) (22) 出願日 平成14年4月4日 (2002.4.4)
 (65) 公表番号 特表2004-531027 (P2004-531027A)
 (43) 公表日 平成16年10月7日 (2004.10.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/010496
 (87) 国際公開番号 WO2002/082465
 (87) 国際公開日 平成14年10月17日 (2002.10.17)
 審査請求日 平成16年1月7日 (2004.1.7)
 (31) 優先権主張番号 0108887.1
 (32) 優先日 平成13年4月9日 (2001.4.9)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電子回路での導体組成物の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 銀、ニッケル、およびそれらの誘導体のうちの少なくとも1種、(b) 1種または複数種の無機バインダー、および(c) 亜鉛の細かく割られた粒子を含む組成物の使用であって、構成成分(a)、(b)および(c)が、導電性パターンのはんだ接着性を維持しつつ、固有抵抗を増加させる目的で、基材上へ導電性パターンを製造するに際し、液体ビヒクル中に分散され、構成成分(a)が組成物中に存在する全固形分の60~75重量%であり、かつ、構成成分(c)が組成物中に存在する全固形分の10~20重量%であり、構成成分(a)、(b)および(c)の全量は、組成物の60~90重量%であることを特徴とする組成物の使用。

10

【請求項 2】

導電性パターンのはんだ接着性を維持しつつ、固有抵抗を増加させる方法であって、前記導電性パターンの製造において(a)銀、ニッケル、およびそれらの誘導体のうちの少なくとも1種、(b) 1種または複数種の無機バインダー、および(c) 亜鉛の細かく割られた粒子を含む組成物を利用することを含み、構成成分(a)、(b)および(c)が液体ビヒクル中に分散されており、構成成分(a)が組成物中に存在する全固形分の60~75重量%であり、かつ、構成成分(c)が組成物中に存在する全固形分の10~20重量%であり、構成成分(a)、(b)および(c)の全量は、組成物の60~90重量%であることを特徴とする方法。

【請求項 3】

20

液体ビヒクル中に分散された(a)銀、ニッケル、およびそれらの誘導体のうちの少なくとも1種、および(b)1種または複数種の無機バインダーの細かく割られた粒子を含む組成物から製造された導電性パターンの固有抵抗を増加させる方法であって、前記方法が(c)前記組成物中へ亜鉛の細かく割られた粒子の組み入れを含み、構成成分(a)が組成物中に存在する全固形分の60~75重量%であり、かつ、構成成分(c)が組成物中に存在する全固形分の10~20重量%であり、構成成分(a)、(b)および(c)の全量は、組成物の60~90重量%であることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、亜鉛を含有する導体組成物に関する。これらの組成物は、例えば自動車グレイジング、特に自動車バックライトにおける加熱窓の曇り防止エレメントの製造に特に有用である。

【背景技術】

【0002】

ハイブリッド超小形電子回路の部品としての厚膜導体の使用は、エレクトロニクス分野では周知である。かかる部品の製造用組成物は、通常、固相が貴金属もしくは貴金属合金またはそれらの混合物と無機バインダーとの細かく割られた粒子を含む、ペースト様固体-液体分散系の形態をとる。分散系用の液体ビヒクルは、典型的には有機液体媒体であるが、水系液体媒体であってもよい。組成物の特性を改質するために添加剤が少量(一般的には組成物の約3重量%未満)添加されてもよく、これらは汚染剤、レオロジー改質剤、接着増進剤および焼結改質剤を含む。

20

【0003】

厚膜導体組成物の調製に使用される金属は、典型的には銀、金、白金およびパラジウムから選択される。金属は、単離して、または焼成時に合金を形成する混合物としてのいずれかで使用することができる。一般的な金属混合物は、白金/金、パラジウム/銀、白金/銀、白金/パラジウム/金および白金/パラジウム/銀を含む。発熱体の製造に使用される最も一般的な系は、銀および銀/パラジウムである。無機バインダーは、典型的にはガラスまたはケイ酸鉛のようなガラス形成材料であり、組成物内および組成物とその上へ組成物が被覆される基材との間の両方のバインダーとして機能する。環境上の配慮により、鉛含有バインダーの使用は、より一般的でなくなっている。ホウケイ酸亜鉛またはホウケイ酸ビスマスのような鉛を含まないバインダーが多くの場合使用される。有機媒体の役割は、微粒子構成成分を分散させること、および基材上への組成物の移行を促進することにある。

30

【0004】

組成物の粘稠度およびレオロジーは、スクリーン印刷、はけ塗り、浸漬塗り、押し出し、吹付け塗りなどを含んでもよい塗布の個々の方法に合わせられる。典型的には、スクリーン印刷が組成物を塗布するのに用いられる。ペーストは通常、アルミナ、ガラス、セラミック、エナメル、エナメル被覆ガラスまたは金属基材のような不活性基材に塗布されて、パターン化層を形成する。厚膜導体層は普通乾燥され、次に約600および900の間の温度で通常焼成されて、液体ビヒクルを揮発させるかまたは焼失させ、無機バインダーおよび金属構成成分を焼結または溶融させる。直接湿式焼成、すなわち厚膜層が焼成前に乾燥されない焼成もまた、パターン化層を生み出すのに用いられてきた。

40

【0005】

もちろん、電源、抵抗器および蓄電器ネットワーク、抵抗器、トリム電位差計、チップ抵抗器およびチップキャリアのような、電子回路の他の部品に導電性パターンを連結することが必要である。これは一般に、導電性層に直接隣接してかまたは該層の上面にかのいずれかでハンダ付けされている銅を典型的に含む金属チップを用いることによって達成される。チップが導電性層の上面にハンダ付けされる場合、結合は、導電性パターンそのものの上へ直接かまたはパターン上へオーバープリントされているハンダ付け可能な組成物

50

(「オーバープリント」)上へのいずれかである。オーバープリントは一般に、金属チップがハンダによって結合されている導電性パターンの領域であって、一般に「クリップ領域」と言われる領域においてのみ塗布される。導電性層上へハンダ付けする能力は、オーバープリントの要件を取り除くので、発熱体の製造における重要なパラメーターである。しかしながら、ペーストを基材上へ結合するのに重要である無機バインダーは、ハンダぬれを妨げ、ハンダ付けされた金属チップの導電性層への不満足な接着をもたらし得る。高い基材接着性および高いハンダ付け性(または金属チップの導電性パターンへの接着)の要件を同時に満たすことは多くの場合困難である。米国特許公報(特許文献1)は、組成物中へ長石族からの結晶性材料を組み入れることによってこの問題に対する一解決策を提供する。

10

【0006】

パターン化導電性層の重要な用途は、自動車産業においてであり、特に、窓に永久的に取り付けられた、電源によって電力供給された場合に熱を生み出すことが可能な導電性グリッドによって除霜および/または曇り防止することができる窓の製造においてである。窓が迅速に除霜するために、回路は、低電圧電源、典型的には12ボルトから大量の電力を供給することができなければならない。かかる電源について、導電性パターンの固有抵抗要件は、一般に約2～約5 μcm (焼成後10 μm で5m/Y)の範囲にある。この要件は、この用途にほとんど一般に使用される材料である貴金属、特に銀を含有する導体によって容易に満たされる。

【0007】

20

ある種の用途においては、より高い固有抵抗を有する導電性組成物が必要とされる。特に、自動車産業が近い将来に42および48ボルト供給電力の使用を採用すると期待されているので、自動車での窓発熱体の抵抗要件をまもなく変更する必要があろうことが予想される。結果として、窓発熱体を製造するのに使用される導電性組成物は、より高い固有抵抗値、典型的には約10 μcm よりも大きい、好ましくは約12 μcm よりも大きい、特に約20～約70 μcm の範囲の固有抵抗値を示すことが必要とされるであろう。

【0008】

多数の異なる材料が導電性組成物の比固有抵抗を調節するために添加されてもよい。米国特許公報(特許文献2)および米国特許公報(特許文献3)に開示されているように、例えば、ロジウムおよびマンガンレジネートのような金属レジネートが固有抵抗を増加させるために使用されてきた。さらに、貴金属、特に白金およびパラジウムのような白金族金属の含有量の増加もまた比固有抵抗を増加させるために使用されてきた。銀/パラジウムおよび銀/白金組成物は、約2 μcm (銀およびバインダーのみを含む組成物の値)から約100 μcm (70:30Pd:Agブレンドの)までの固有抵抗値を達成することができる。しかしながら、白金および/またはパラジウムを含む系は、著しくより高価であり、それらの使用は、自動車産業で使用される窓発熱体のような、大きい表面積の被覆率を必要とする用途では禁止されるであろう。さらに、十分なハンダ接着性を達成するために、高いパラジウムレベルを含有する組成物のような、ある種の金属ブレンドには高い量の銀(および典型的には少量の充填材)を含有する組成物のオーバープリントが一般に必要とされる。典型的に2～5 μcm の固有抵抗値で作動し、主として銀からなる従来の導電性組成物は、許容できるレベルのハンダ接着性が無機バインダーのレベルを調節することによって達成できるので、オーバープリントを必要としない。

30

【特許文献1】米国特許第5,518,663号明細書

【特許文献2】米国特許第5,162,062号明細書

【特許文献3】米国特許第5,378,408号明細書

【特許文献4】米国特許第3,583,931号明細書

【特許文献5】米国特許第5,378,406号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

50

【0009】

高い固有抵抗を達成するための他のより低成本のアプローチは、導電路を遮断するために銀含有導電性組成物中へ大量の充填材をブレンドすることを伴う。充填材は典型的には無機材料であり、一般に使用されるものはガラス（バインダーに使用されるものと同じであっても、異なってもよい）およびアルミナ（または他の金属酸化物）である。しかしながら、かかるアプローチは、ハンダ受入れおよびハンダ接着性のロスをもたらす傾向がある。例えば、十分なハンダ接着性は、組成物のたった約10重量%アルミナのレベルまでは維持することができるが、このレベルは一般に、固有抵抗の容易に感知できる上昇のためには低すぎる。ガラス型充填材については、ハンダ接着性のロスは、さらにより低いレベルで起こり、再び、このレベルは固有抵抗の容易に感知できる上昇のためには低すぎる。さらに、この問題は、焼成中のガラスの層間移行、具体的には導電性被膜からオーバープリント中への移行のために、銀オーバープリントの使用によって通常改善することができない。10

【0010】

導体組成物のさらなる好都合な特性は、温度、湿度、酸および塩のような変化する環境条件への暴露に対する化学的耐久性および弾力性である。大量のガラス充填材、特に鉛を含まないガラス充填材を含む組成物は、多くの場合かかる因子に比較的不安定である。

【0011】

追加の考察は、コーティング組成物の抵抗がパターン化導電性層の製造で用いられる焼成の温度と実質的に無関係であることが望ましいということである。例えば、導電性組成物のガラス基材への塗布の場合、焼結および溶融時の組成物の挙動は、約620および680 の温度の間で実質的に一定のままであるべきである。それにもかかわらず、純銀組成物の挙動に相当する、これら2つの温度の間で約10 %までの抵抗の変化は一般に許容される。固有抵抗を十分に増加させるための大量の充填材の使用は、一般にこの要件を満たさない組成物をもたらす。20

【0012】

さらなる追加の考察は、固有抵抗と組成物に添加される固有抵抗改質剤の量との間の関係が比較的予想可能であり、および／または所望の固有抵抗の目標範囲内で実質的に一次であることが望ましいことである。大量の充填財を含む組成物の固有抵抗は、臨界濃度に達するまで、ほとんど一次風に一般に増加する。この臨界濃度では、固有抵抗改質剤のレベルが重量パーセントのほんの数分の1だけ増加する場合に、固有抵抗は非常に急激に、多くの場合1桁ほど上昇する。結果として、かかる組成物に対して固有抵抗の具体的な値を目標とすることは困難である。30

【0013】

上述の不都合によって損なわれない、より高い固有抵抗導電性組成物を提供することが本発明の目的である。特に、増加した固有抵抗を有するが同時に良好なハンダ付け性を示す、経済的な導電性コーティング組成物を提供することが本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】**【0014】**

本発明によれば、(a)導電性材料、(b)1種または複数種の無機バインダー、および(c)亜鉛の細かく割られた粒子を含む組成物であって、基材上の導電性パターンの固有抵抗を増加させる目的のために、構成成分(a)、(b)および(c)が液体ビヒクル、好ましくは有機媒体中に分散されている組成物の使用が提供される。40

【0015】

本発明のさらなる形態によれば、組成物から製造された導電性パターンの固有抵抗を増加させる目的のために、液体ビヒクル中に分散された(a)導電性材料および(b)1種または複数種の無機バインダーの細かく割られた粒子をさらに含む前記組成物中における亜鉛の細かく割られた粒子の使用が提供される。

【0016】

本発明のさらなる形態によれば、液体ビヒクル中に分散された(a)導電性材料および50

(b) 1種または複数種の無機バインダーの細かく割られた粒子を含む組成物から製造された導電性パターンの固有抵抗を増加させる方法であって、(c) 亜鉛の細かく割られた粒子を前記組成物中へ組み入れることを含む方法が提供される。

【0017】

本発明のさらなる形態によれば、導電性パターンの製造方法であって、(a) 導電性粒子、(b) 1種または複数種の無機バインダー、および(c) 亜鉛の細かく割られた粒子を含み、前記構成成分(a)、(b) および(c) が液体ビヒクル、好ましくは有機媒体中に分散されている組成物を基材に塗布する工程と、被覆された基材を焼成して、細かく割られた粒子の基材への焼結を達成する工程とを含む方法が提供される。好ましくは、該方法はスクリーン印刷法である。

10

【0018】

本発明のさらなる形態によれば、基材、典型的には、ガラス（強化ガラスおよび合せガラスをはじめとする）、エナメル、エナメル被覆ガラス、セラミック、アルミナまたは金属基材のような硬質の基材であって、(a) 導電性材料、(b) 1種または複数種の無機バインダー、ならびに(c) 亜鉛を含む導電性パターンをその1つまたは複数の表面上に有する基材が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本明細書に記載される組成物は、例えば、スクリーン印刷の方法によって基材上に厚膜導線性パターンを形成するためのペースト組成物としての使用に好適である。これらの組成物は、窓に付けられた導電性グリッドによって除霜および/または曇り防止ができる窓の製造における部品として、特に自動車産業での使用に特に有用である。

20

【0020】

組成物は、約 $10\text{ }\mu\text{ cm}$ よりも大きい、好ましくは約 $12\text{ }\mu\text{ cm}$ よりも大きい、好ましくは約 $20\sim70\text{ }\mu\text{ cm}$ の範囲の、より好ましくは約 $20\sim50\text{ }\mu\text{ cm}$ の範囲の固有抵抗の値を好ましくは示す。こうして、本明細書で使用されるように、用語「固有抵抗を増加させること」は、約 $10\text{ }\mu\text{ cm}$ よりも大きい、好ましくは約 $12\text{ }\mu\text{ cm}$ よりも大きい、好ましくは約 $20\sim70\text{ }\mu\text{ cm}$ の範囲の、より好ましくは約 $20\sim50\text{ }\mu\text{ cm}$ の範囲の固有抵抗の値に好ましくは固有抵抗を増加させることを意味する。一実施形態において、固有抵抗は約 $30\sim40\text{ }\mu\text{ cm}$ の範囲にある。

30

【0021】

本明細書で使用されるように、用語「細かく割られた」は、粒子が400メッシュ篩い（米国標準篩いスケール）を通るほど十分に細かいことを意味することが意図される。粒子の少なくとも50%、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは実質的にはすべてが $0.01\sim20\text{ }\mu\text{ m}$ のサイズ範囲にあることが好ましい。好ましくは、実質的にすべての粒子の最大寸法は約 $10\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、望ましくは約 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下である。

【0022】

好ましくは、構成成分(a)、(b) および(c) の全量が組成物の約 $50\sim95$ 重量%であるような量で構成成分が存在し、液体ビヒクルが組成物の約 $5\sim50$ 重量%の量で存在する。好ましい実施形態において、構成成分(a)、(b) および(c) の全量は、組成物の約 $60\sim90$ 重量%、好ましくは約 $70\sim85$ 重量%の範囲にある。

40

【0023】

配合物(a)、(b) および(c) は一般に、本発明で用いられる組成物を調製するのに使用される固相材料の実質的にすべてを含む。

【0024】

好ましくは構成成分(a)は、組成物中に存在する全固形分の約 $30\sim99.4$ 重量%、好ましくは約 $50\sim98$ 重量%、より好ましくは約 $60\sim90$ 重量%、そしてより好ましくは約 $60\sim75$ 重量%の量で存在する。

【0025】

好ましくは構成成分(b)は、組成物中に存在する全固形分の約 $0.5\sim40$ 重量%

50

、好ましくは約1～約25重量%、好ましくは約2～約15重量%の量で存在する。

【0026】

好ましくは構成成分(c)は、組成物中に存在する全固形分の約1～約30重量%、好ましくは約2～約20重量%、より好ましくは約10～約20重量%の量で存在する。

【0027】

構成成分(a)の導電性粒子は、本発明で使用された組成物の生産に好適な任意の形態であることができる。例えば、導電性金属粒子は、金属粉末または金属フレークまたはそれらのブレンドのいずれかの形態であってもよい。本発明の一実施形態において、金属粒子は粉末およびフレークのブレンドである。金属粉末またはフレークの粒子サイズは、技術的効力の点から見て、単独で綿密には決定的に重要ではない。しかしながら、大きな粒子は小さな粒子よりも低速度で焼結するので、粒子サイズは金属の焼結特性に影響を及ぼす。異なるサイズおよび/または割合の粉末および/またはフレークのブレンドを、当該技術において周知であるように、焼成中の導体配合物の焼結特性に合わせるために使用することができる。しかしながら、金属粒子は、通常はスクリーン印刷である、その塗布法に適切なサイズであるべきである。従って、金属粒子は一般にサイズが約20μm以下、好ましくは約10μm未満である。最小粒子サイズは普通約0.1μmである。

10

【0028】

導体組成物の導電性構成成分(a)に好ましい金属は銀である。約1.0μmよりも大きい銀粒子は、組成物により大きな着色を与える。組成物は1.0μmよりも大きい少なくとも50重量%銀粒子を含有することが好ましい。銀は通常高純度であり、典型的には純度が99%よりも大きい。しかしながら、導電性層またはパターンの電気的要件次第で、より純度の低い材料を使用することができる。本発明の一実施形態において、構成成分(a)は、銀とニッケルおよび/または好適な誘導体との混合物を含む。本発明のこの実施形態における使用に好適な好ましいニッケル誘導体はニッケルホウ化物(Ni₃B)である。典型的には、Ag:Ni比は、約1:1～約25:1、好ましくは少なくとも約1.5:1、より好ましくは約1.5:1～約3:1である。たとえ構成成分(c)の粒子がそれ自体導電性であったとしても、本明細書での導電性構成成分(a)への、およびその相対量への言及が、構成成分(c)へのまたはその相対量への言及を含まないことは、当業者によって理解されるであろう。同様に、たとえ構成成分(c)の粒子がそれ自体導電性であったとしても、構成成分(c)の粒子およびその相対量への言及は、構成成分(a)の導電性粒子およびその相対量への言及を含まない。

20

【0029】

本発明で使用される組成物中の構成成分(c)は、次の形態、

(i) 金属亜鉛粒子、

(ii) 亜鉛含有合金の粒子、および

(iii) 熱の作用の下で金属に実質的に変換される亜鉛の誘導体、のうちの1つまたは複数の亜鉛を含む。

30

【0030】

好ましくは、構成成分(c)の粒子は、金属亜鉛粒子および/または亜鉛含有合金の粒子である。より好ましくは、構成成分(c)の粒子は金属亜鉛粒子である。

40

【0031】

粒子のサイズは一般に約20μm以下、好ましくは10μm未満であるべきである。最小粒子サイズは、普通は約0.1μmである。粒子は、球状もしくは回転楕円体または形状が不規則で、フレークもしくは粉末の形態で、または他の好適なモルフォロジであってもよい。

【0032】

添加物としての構成成分(c)の使用は、(i)高い固有抵抗、および(ii)高いハンダ接着性、好ましくは(iii)固有抵抗を増加させるために大量の充填材が使用されている組成物に関して添加物の濃度を増加させると共に固有抵抗のより一様な上昇、および好ましくはまた(iv)焼成温度での抵抗の低い変化を示す組成物を提供する。さらに

50

、亜鉛は、比較的安価な材料であり、固有抵抗を増加させる経済的な方法である。

【0033】

本発明での使用に好適な無機バインダーは、焼結時にガラス（強化ガラスおよび合せガラスをはじめとする）、エナメル、エナメル被覆ガラス、セラミック、アルミナまたは金属基材のような基材に金属を結合するのに役立つ材料である。またフリットとしても知られる無機バインダーは、細かく割られた粒子を含み、本明細書で記載される組成物中の重要な構成成分である。金属粉末／フレークおよび基材についてのぬれ特性だけでなく焼成中のフリットの軟化点および粘度が重要な因子である。フリットの粒子サイズは、綿密には決定的に重要ではなく、本発明において有用なフリットは、典型的には約0.5～約4.5 μm、好ましくは約1～約3 μmの平均粒子サイズを有する。

10

【0034】

適切な焼結、ぬれおよび基材、特にガラス基材への接着を達成するのに望ましい温度（典型的には300～700、特に580～680）で組成物を焼成することができるため、無機バインダーは約350と620との間の軟化点を有するフリットであることが好ましい。高融点および低融点のフリットの混合物を使用して導電性粒子の焼結特性を制御できることは公知である。特に、高温フリットはより低融点フリット中に溶解し、それらが一緒にになって、低融点フリットのみを含有するペーストに比べて導電性粒子の焼結速度を遅くすると考えられる。焼結特性のこの制御は、組成物が装飾エナメル上に印刷されて焼成される場合に、特に好都合である。（装飾エナメルは通常、有機媒体中に分散された1種または複数種の顔料酸化物および乳白剤およびガラスフリットからなるペーストである。）高融点フリットは500より上の軟化点を有するものであると考えられ、低融点フリットは500より下の軟化点を有するものであると考えられる。高融点および低融点フリットの溶融温度の差は、少なくとも100、好ましくは少なくとも150であるべきである。異なる溶融温度を有する3種以上のフリットの混合物もまた使用することができる。高融点および低融点フリットの混合物が本発明で使用される場合、それらは通常4：1～1：4の重量比で使用される。

20

【0035】

本明細書で使用されるように、用語「軟化点」は、ASTM C338-57の繊維伸び法によって得られた軟化温度を意味する。

【0036】

30

好適なバインダーは、ホウ酸鉛、ケイ酸鉛、ホウケイ酸鉛、ホウ酸カドミウム、ホウケイ酸鉛カドミウム、ホウケイ酸亜鉛、ホウケイ酸ナトリウムカドミウム、ケイ酸ビスマス、ホウケイ酸ビスマス、ケイ酸ビスマス鉛およびホウケイ酸ビスマス鉛を含む。典型的には、高含有量の酸化ビスマス、好ましくは少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも70重量%酸化ビスマスを有する任意のガラスが好ましい。剥離相としての酸化鉛もまた、必要ならば加えられてもよい。しかしながら、環境上の配慮により、鉛を含まないバインダーが好ましい。ガラス組成物の例（組成物A～I）が下の表1に示され、酸化物構成成分は重量パーセントで示されている。

【0037】

【表1】

表1:ガラス組成物

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Bi ₂ O ₃	75.1	82.7			78.1	94.8	73.3	73.7	69.82
PbO	10.9	1.83	43.6	0.7					
B ₂ O ₃	1.2	1.34	4.8	26.7					8.38
SiO ₂	9.3	10.3	37.5	21.7	8.6	5.2	4.7	4.8	7.11
CaO	2.4	2.68	9.7	4.0					0.53
BaO				0.9					
ZnO				27.6	3.9			5.0	12.03
CuO					7.6		5.5		
CoO					1.8				
Al ₂ O ₃	1.1	1.22	4.3	5.7					2.13
Na ₂ O				8.7					
ZrO ₂				4.0					
GeO ₂							16.5	16.6	

【0038】

ガラスバインダーは、従来のガラス製造技術によって、所望の構成成分（またはその前駆体、例えばB₂O₃についてはH₃BO₃）を所望の割合で混合し、その混合物を加熱して溶融体を形成することによって調製される。当該技術において周知であるように、加熱は、溶融体が完全に液体になり、さらにガス発生が終わるようなピーク温度へおよび時間行われる。ピーク温度は一般に1100～1500、通常1200～1400の範囲にある。次に溶融体は、それを冷却することによって、典型的には冷たいベルト上へまたは冷たい流水中へ注ぐことによって急冷される。次に粒子粉碎は、所望のように粉碎機にかけることによって成し遂げることができる。

【0039】

当業者には周知であるように、他の遷移金属酸化物もまた、無機バインダーの一部として使用されてもよい。亜鉛、コバルト、銅、ニッケル、マンガンおよび鉄の酸化物または酸化物前駆体が、特に、アルミナ基材のようなガラス基材以外の基材と共に一般に使用される。これらの添加物はハンダ付け接着性を改善することが知られている。

【0040】

無機バインダーはまた、一般式

$$(M_x M'_{2-x}) M''_2 O_{7-z}$$

(式中、

Mは、Pb、Bi、Cd、Cu、Ir、Ag、Yおよび57～71の原子番号を有する希土類金属ならびにそれらの混合物の少なくとも1種から選択され、

M'は、Pb、Biおよびそれらの混合物から選択され、

M''は、Ru、Ir、Rhおよびそれらの混合物から選択され、

X = 0～0.5であり、および

Z = 0～1である)

を有する黄緑石関連酸化物のペーストをおよそ4重量基準部まで含有することができる。

【0041】

黄緑石材料は、その開示が参照により本明細書に援用される米国特許公報（特許文献4

10

20

30

40

50

)に詳細に記載された。黄緑石材料は、本発明の組成物のための接着促進剤として作用する。銅ビスマスルテネット ($Cu_{0.5}Bi_{1.5}Ru_2O_{6.75}$) が好ましい。

【0042】

伝統的に、導電性組成物は鉛フリットをベースにしてきた。現行の毒性および環境規制に適合するためにガラス組成物から鉛を除去すると、ぬれ性、熱膨張、化粧および性能要件に同時に適合しながら、所望の軟化および流動特性を達成するために使用できるバインダーのタイプが限定されるかもしれない。その開示が参照により本明細書に援用される(特許文献5)は、そのすべてが本明細書に記載される組成物に使用されてもよい成分 Bi_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 ZnO および B_2O_3 をベースとする一連の低毒性で鉛を含まないガラスを記載している。

10

【0043】

本発明の好ましい実施形態において、フリットは本明細書の表1の組成物Iである。

【0044】

本明細書で先に記載された組成物の構成成分(a)～(c)は、通常液体ビヒクル中へ分散されて、所望の回路パターンに印刷することが可能である半・流体ペーストを形成する。液体ビヒクルは、有機媒体であってもよいし、または水系であってもよい。好ましくは液体ビヒクルは有機媒体である。任意の好適にも不活性な液体を有機媒体として使用することができる。液体ビヒクルは、固形分と基材との許容できるぬれ性、ペースト中の粒子の比較的安定な分散、良好な印刷性能、乱暴な取扱いに耐えるのに十分な乾燥フィルム強度、および良好な焼成特性を提供するべきである。増粘剤、安定剤および/または他の一般的な添加剤入りまたはなしの様々な有機液体が本発明の組成物の調製での使用に好適である。使用することができる有機液体の代表的なものは、アルコール(グリコールをはじめとする)、酢酸エステル、プロピオン酸エステルおよびフタル酸エステル、例えばフタル酸ジブチルのようなかかるアルコールのエステル、パイン油、テルピネオールなどのようなテルペン、低級アルコールのポリメタクリレートのような樹脂の溶液、またはパイン油およびジエチレングリコールのモノブチルエーテルのような溶剤中のエチルセルロースの溶液である。ビヒクルはまた、基材への塗布後の速いセッティングを促進するために揮発性液体を含有することもできる。

20

【0045】

好ましい有機媒体は、例えばフタル酸ジブチルと、またはジエチレングリコールのモノブチルエーテル(ブチルカルビトールTMとして販売されている)と任意に組み合わせられた、テルピネオール中のエチルセルロース(典型的には1対9の比の)からなる増粘剤の組み合わせをベースにしている。さらなる好ましい有機媒体は、エチルセルロース樹脂とアルファ-、ベータ-およびガンマ-テルピネオールの溶剤混合物(典型的には8～15%ベータおよびガンマ-テルピネオールを含有する85～92%アルファ-テルペネオール)とをベースにしている。

30

【0046】

分散系中の液体ビヒクル対固形分の比は、かなり変化することができ、最終の所望配合物粘度によって決定され、その粘度は今度はシステムの印刷要件によって決定される。通常、良好な被覆率を達成するために、分散系は、上記のように、約50～約95重量%、好ましくは約60～約90重量%固形分、および約5～約50重量%、好ましくは約10～約40重量%液体ビヒクルを含有するであろう。

40

【0047】

組成物は、着色剤および汚染剤、レオロジー改質剤、接着増進剤、焼結防止剤、グリーンステート(green-state)改質剤、界面活性剤などのような、当該技術で公知のさらなる添加物をさらに含んでもよい。

【0048】

組成物の調製において、粒状の無機固形分は液体ビヒクルと混合され、当該技術において周知の従来技術に従って、3ロールミルまたはパワーミキサーのような好適な装置で分散され、懸濁液を形成する。生じた組成物は、一般に例えば、ブルックフィールド(Br

50

ook field) HBT 粘度計で 10 rpm および 25 で #5 スピンドルを用いて測定されるように、4 / 秒の剪断速度で、約 10 ~ 500 Pa · s の範囲の、好ましくは約 10 ~ 200 Pa · s の範囲の、より好ましくは約 15 ~ 100 Pa · s の範囲の粘度を有する。本発明で使用される組成物を調製するための一般手順が下に説明される。

【 0049 】

ペーストの原料を容器中に一緒に量り取る。次に構成成分をメカニカルミキサーにより激しく混合して一様なブレンドを形成し、次にブレンドを、3ロールミルのような分散装置を通過させて粒子の良好な分散を達成し、例えばスクリーン印刷による基材上への塗布にとって好適な粘稠度とレオロジーとを有するペースト様組成物を作り出す。ヘッグマン (Hegman) 計器を用いてペースト中の粒子の分散状態を測定する。この計器は、一端で深さが 25 μm (1ミル) であり、他端で深さゼロまで勾配をなしているスチールのブロック中のチャネルからなる。そのチャネルの長さに沿ってペーストを引き降ろすためにブレードが使用される。凝集物の直径がチャネル深さよりも大きい場合、チャネル中にスクラッチが現れる。満足な分散系は、典型的に 10 ~ 18 μm の第四スクラッチポイントを与えるであろう。チャネルの半分が十分に分散されたペーストで覆われないポイントは、典型的に 3 と 8 μm との間である。> 20 μm の第四スクラッチ測定値および > 10 μm の「半分 - チャネル」測定値は、不満足に分散された懸濁液を示唆する。

【 0050 】

次に組成物は、当該技術で公知の従来技術を用いて、典型的にはスクリーン印刷法によつて、約 20 ~ 60 μm 、好ましくは約 35 ~ 50 μm の湿潤厚さに基材に塗布される。組成物は、従来のやり方で自動プリンターか手動プリンターのいずれかを用いることによつて、基材上へ印刷することができる。好ましくは、インチ当たり 200 ~ 325 メッシュスクリーンを用いて自動スクリーン印刷技術が使用される。印刷されたパターンは、任意に、焼成前に 200 より下で、好ましくは約 150 で、約 30 秒 ~ 約 15 分の時間乾燥される。無機バインダーおよび細かく割られた金属粒子の両方の焼結を達成するための焼成は、約 200 ~ 500 でのビヒクルの焼失を可能にし、約 30 秒 ~ 約 15 分間続く約 500 ~ 1000 、好ましくは約 600 ~ 850 の最高温度の期間がそれに続く温度プロファイルの十分に換気されたベルトコンベア炉中で好ましくは行われる。オーバー焼結 (sintering) 、中間温度での望まれない化学反応または速すぎる冷却から起こり得る基材破損を防止するために、冷却サイクル、任意に制御された冷却サイクルがこれに続く。アルミナ基材は特に、速すぎる冷却から生じる破損を受けやすい。全焼成手順は、焼成温度に到達するための約 1 ~ 2.5 分と、焼成温度での約 10 秒 ~ 約 10 分と、冷却での約 5 秒 ~ 約 2.5 分とで、好ましくは約 2 ~ 6.0 分の期間にわたるであろう。強化ガラス基材の製造のためには、焼成温度に到達するための約 1 ~ 4 分と、引き続く急速な冷却とで、全焼成手順が典型的に約 2 ~ 5 分の期間にわたる、制御された冷却サイクルが一般に用いられる。

【 0051 】

焼成後の厚膜の典型的な厚さは、約 3 μm ~ 約 40 μm 、好ましくは約 8 μm ~ 約 20 μm である。

【 0052 】

本明細書に記載される組成物は、第一に、自動車グレイジング、特に自動車バックライトでの除霜または曇り防止エレメントのような窓での発熱体の製造における使用を意図される。組成物はまた、プリントされた空中線またはアンテナのような他の導電性機能を窓中へ組み入れるのに使用されてもよい。しかしながら、コーティング組成物は、一般にプリント回路および発熱体をはじめとする、様々な他の用途で使用することができる。例えば、組成物は、温水暖房装置で底板として使用されてもよい。エレクトロニクスおよび電気産業内には、より低コスト発熱体、特にスクリーン印刷可能な発熱体を求める一般的な要請がある。

【 0053 】

次の手順を用いて、本明細書で記載する組成物を評価した。

10

20

30

40

50

【0054】

(試験手順)

(接着性)

銅チップ（英國、（ウイックワード（Wickward））のクオリティ・プロダクト・ジエン・・イング・（Quality Product Gen. Eng.）から入手した）を、70 / 27 / 3 の Pb / Sn / Ag ハンダ合金を用いて 350 ~ 380 の鉄ハンダ付け温度でガラス基材（寸法 10.2 cm × 5.1 cm × 3 mm）上の焼成導電性パターンにハンダ付けした。アルファ（ALPHA）615 - 25（登録商標）（英國、クロイドンのアルファ・メタルズ社（Alpha Metals Limited, Croydon, U.K.））のような、わずかに活性な少量のロジンフラックスを用いて、ハンダぬれを高め、部品の組み立ての間ハンダとクリップとを適所に保持してもよく、その場合フラックスは、新フラックスの薄膜を含有する浅いトレイを用いてハンダに付けられてもよい。接着力は、シャティロン（Chatillon）（登録商標）引張試験機モデル USTM で、 0.75 ± 0.1 インチ / 分 (1.91 ± 0.25 cm / 分) の引張スピードで測定し、接着破壊で引張強度を記録した。8 試料にわたる接着破壊の平均値を求めた。接着力は好ましくは 10 kg よりも大、より好ましくは 15 kg よりも大、さらにより好ましくは 20 kg よりも大であるべきである。接着の主な破壊方式は次のとおりである。

(a) クリップが導電性パターンから分離する（すなわち、不満足なハンダ接着）。

(b) 導電性パターンが基材から分離する（すなわち、不満足な基材接着）。 20

(c) ガラスプルアウト / 破損（すなわち、クリップと導電性層、および導電性層と機材との間の接合強度が基材の強度よりも大きい）。

(d) ハンダ内破壊

【0055】

(抵抗および固有抵抗)

ガラス基材（寸法 10.2 cm × 5.1 cm × 3 mm）上に固定された導電性パターンの抵抗は、1 と 900 または当量との間での使用のために較正されたジェンラッドモデル（GenRad Model 1657 RLC ブリッジ）を用いて測定した。導電性層の厚さは、イソ波分析器（例えば、ばね荷重式スタイラスを用いて 2 次元で基材の表面を分析する接触測定装置であるタリーサーフ（TALYSURF）；高さの任意の変化がスタイラスを偏向させ、かつ次にこの変化がチャート式記録計のような記録計に記録され、ベースラインと平均高さとの間の差がプリント厚さを示す）のような厚さ測定装置を用いて測定する。パターンの抵抗は、導電性トラックがハンダパッドに出会うポイントにプローブチップを置くことによって測定する。層の体固有抵抗（厚さ標準化）は、パターンについて測定した抵抗をその平方形の数で割ることによって求められ、ここで、正方形の数は トラックの幅で割った導電性トラックの長さである。固有抵抗値は、標準化された厚さ（本明細書では $10 \mu m$ ）での m / Y として得られ、本明細書では μcm の単位で与えられる。

【0056】

(粒子サイズ)

組成物中の粒子サイズは、大きいヘッグマン（Hegman）タイプ粒度計器を用いて ASTM D1210 - 79 に従って測定する。 40

【0057】

(化学的耐久性)

脱イオン水中の 1 % 氷酢酸溶液をこの試験で使用する。その上に焼成した導電性パターンを有するガラス基材（ $50 \times 100 mm$ ）を、試験液で半分満たしたプラスチック容器中へ入れる。次に容器をシールし、周囲温度で放置する。96、168 および 336 時間後に試験基材を取り出し、乾燥し、次にリフト試験によって分析する。リフト試験は、0.75 インチ（19.1 mm）幅のマスキングテープ（ナイスデイ（Nice Day））TM を基材上へ貼り付け、次におよそ 1 / 2 秒後に鋭く取り除くことからなる。リフト試

10

20

30

40

50

験の結果は、テープによって除去されたフィルム面積のおよそのパーセンテージとして示す。

【0058】

本発明を、今、次の実施例に関して記載する。実施例は限定することを意図するものではなく、本発明の範囲から逸脱することなく詳細の変形を行うことができるこ¹⁰とが認められるであろう。

【実施例】

【0059】

(実施例1~4)

導電性パターンは、本明細書の先に記載した方法を用いて調製した。使用した亜鉛粒子は、サブ-100メッシュの回転柱円体粒子であった。銀粒子は、50%球状銀粒子(0.80~1.40m²g⁻¹の表面積)と50%フレーク銀粒子(0.60~0.90m²g⁻¹の表面積)との混合物であった。使用したガラスは、本明細書の表1の組成物Iであった。液体ビヒクルは、ジエチレングリコールのモノブチルエーテル(ブチルカルビトールTMとして販売されている)と混ぜ合わせたテルピネオール中のエチルセルロース(1対9の比での)であった。基材は、フロートガラス(非焼き戻し)基材であった。焼成フィルム厚さは8~20μmであった。特に明記しない限り、試料がピーク温度でおよそ72秒を経過し、660のピーク焼成温度のベルト炉を通して全部品を焼成した。炉の入口から出口までの全通過時間はおよそ21分であった。

【0060】

パターンの固有抵抗およびハンダ接着性を、上記の手順に従って組成の関数として測定した。その結果を下の表2に示す。

【0061】

【表2】

表2—組成の関数としての接着強度(W)および固有抵抗(ρ)

実施例	銀 (固形分の%)	ガラス (固形分の%)	構成成分(c) (固形分の%)	ρ (μΩcm)	W (Kg)
1	84.11	4.21	11.68	7.45	19.77
2	75.32	3.82	20.86	38.35	16.08
3	74.17	17.18	8.65	14.46	19.30
4	51.02	17.73	31.25	97.10	12.50

【0062】

データは、亜鉛含有組成物が、増加した固有抵抗を示すがハンダ接着性を維持する導電性パターンの調製を可能にすることを実証している。

本発明は、以下の(1)~(26)に記載の発明を包含する。

(1) (a)導電性材料、(b)1種または複数種の無機バインダー、および(c)亜鉛の細かく割られた粒子を含む組成物の使用であって、構成成分(a)、(b)および(c)が、導電性パターンのはんだ接着性を維持しつつ、固有抵抗を増加させる目的で、基材上へ導電性パターンを製造するに際し、液体ビヒクル中に分散されていることを特徴とする組成物の使用。

(2) 導電性パターンのはんだ接着性を維持しつつ、固有抵抗を増加させる方法であって、前記導電性パターンの製造において(a)導電性材料、(b)1種または複数種の無機バインダー、および(c)亜鉛の細かく割られた粒子を含む組成物を利用することを含み、構成成分(a)、(b)および(c)が液体ビヒクル中に分散されていることを特徴とする方法。

(3) 前記液体ビヒクルが有機媒体であることを特徴とする上記(1)に記載の使用。

10

20

30

40

50

(4) 構成成分(c)が金属亜鉛粒子を含むことを特徴とする上記(1)に記載の使用。

(5) 構成成分(c)が亜鉛を含有する合金の粒子を含むことを特徴とする上記(1)に記載の使用。

(6) 前記導電性粒子が銀粒子であることを特徴とする上記(1)に記載の使用。

(7) 実質的にすべての粒子が0.01~20μmの範囲にあることを特徴とする上記(1)に記載の使用。

(8) 構成成分(a)、(b)および(c)の総量が組成物の約50~約95重量%であることを特徴とする上記(1)に記載の使用。

(9) 構成成分(a)が組成物中に存在する全固形分の約50~約98重量%の量で存在することを特徴とする上記(1)に記載の使用。 10

(10) 構成成分(b)が組成物中に存在する全固形分の約2~15重量%の量で存在することを特徴とする上記(1)に記載の使用。

(11) 構成成分(c)が組成物中に存在する全固形分の約2~15重量%の量で存在することを特徴とする上記(1)に記載の使用。

(12) 導電性パターンの前記製造が(a)導電性材料、(b)1種または複数種の無機バインダー、および(c)亜鉛の細かく割られた粒子を含む組成物であって、前記構成成分(a)、(b)および(c)が液体ビヒクル中に分散されている組成物を基材に塗布する工程と、被覆された基材を焼成して基材への細かく割られた粒子の焼結を達成する工程とを含むことを特徴とする上記(1)、または上記(3)~(11)のいずれか1つに記載の使用。 20

(13) 前記製造がスクリーン印刷法を含むことを特徴とする上記(12)に記載の使用。

(14) 亜鉛の細かく割られた粒子の組成物中の使用であって、該組成物から製造された導電性パターンの固有抵抗を増加させる目的のために、液体ビヒクル中に分散された(a)導電性材料および(b)1種または複数種の無機バインダーの細かく割られた粒子をさらに含むことを特徴とする組成物の使用。

(15) 液体ビヒクル中に分散された(a)導電性材料および(b)1種または複数種の無機バインダーの細かく割られた粒子を含む組成物から製造された導電性パターンの固有抵抗を増加させる方法であって、前記方法が(c)前記組成物中へ亜鉛の細かく割られた粒子の組み入れを含むことを特徴とする方法。 30

(16) 前記液体ビヒクルが有機媒体であることを特徴とする上記(2)に記載の方法。

(17) 構成成分(c)が金属亜鉛粒子を含むことを特徴とする上記(2)に記載の方法。

(18) 構成成分(c)が亜鉛含有合金の粒子を含むことを特徴とする上記(2)に記載の方法。

(19) 前記導電性粒子が銀粒子であることを特徴とする上記(2)に記載の方法。

(20) 実質的にすべての粒子が0.01~20μmの範囲にあることを特徴とする上記(2)に記載の方法。 40

(21) 構成成分(a)、(b)および(c)の全量が組成物の約50~約95重量%であることを特徴とする上記(2)に記載の方法。

(22) 構成成分(a)が組成物中に存在する全固形分の約50~約98重量%の量で存在することを特徴とする上記(2)に記載の方法。

(23) 構成成分(b)が組成物中に存在する全固形分の約2~15重量%の量で存在することを特徴とする上記(2)に記載の方法。

(24) 構成成分(c)が組成物中に存在する全固形分の約2~15重量%の量で存在することを特徴とする上記(2)に記載の方法。

(25) 導電性パターンの前記製造が、(a)導電性材料、(b)1種または複数種の無機バインダー、および(c)亜鉛の細かく割られた粒子を含む組成物であって、前記構 50

成成分(a)、(b)および(c)が液体ビヒクル中に分散されている組成物を基材に塗布する工程と、被覆された基材を焼成して、細かく割られた粒子の基材への焼結を達成する工程とを含むことを特徴とする上記(2)または上記(16)～(24)のいずれか1項に記載の方法。

(26) 前記製造がスクリーン印刷法を含むことを特徴とする上記(25)に記載の方法。

フロントページの続き

(72)発明者 サラ ジェーン ミアーズ
イギリス ピース15 4エーダブリュー ブリストル キングスウッド ランズダウン ビュ
ー 19

審査官 富士 美香

(56)参考文献 米国特許第04510179(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 13/00

H01B 1/22