

(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
2017年7月27日(27.07.2017)



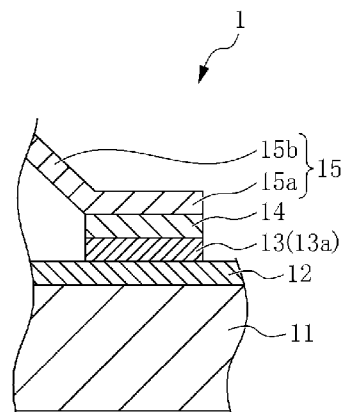
(10) 国際公開番号

WO 2017/126202 A1

- (51) 国際特許分類:
B60J 1/00 (2006.01) C03C 17/04 (2006.01)
B60S 1/02 (2006.01) C03C 17/06 (2006.01)
B60S 1/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/083669
- (22) 国際出願日: 2016年11月14日(14.11.2016)
- (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 2016-010348 2016年1月22日(22.01.2016) JP
- (71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 古橋 一範(FURUHASHI, Kazunori); 〒5150001 三重県松阪市大町1510番地 セントラル硝子株式会社硝子研究所内 Mie (JP). 新津 貴男(NIITSU, Takao); 〒5150001 三重県松阪市大町1510番地 セントラル硝子株式会社硝子研究所内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, 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: VEHICLE WINDOW GLASS AND METHOD FOR MANUFACTURING VEHICLE WINDOW GLASS

(54) 発明の名称: 車両用窓ガラス及び車両用窓ガラスの製造方法



(57) Abstract: To provide a vehicle window glass which is not susceptible to cracks, and a method for manufacturing the vehicle window glass. A vehicle window glass 1 of the present invention is provided with: a glass plate 11; a color ceramic layer 12, which is formed on the surface of the glass plate 11, and has a thickness more than 10 μm but equal to or less than 25 μm ; and a conductor layer 13, which is formed on the surface of the color ceramic layer 12, and has silver as a main component. The conductor layer 13 and a terminal electrically connected to the conductor layer 13 are connected to each other using a lead-free solder 14. In the vehicle window glass 1 of the present invention, since the thickness of the color ceramic layer 12 is more than 10 μm , the glass plate 1 is not susceptible to cracks.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/126202 A1



クラックが生じにくい車両用窓ガラス及び車両用窓ガラスの製造方法を提供する。本発明の車両用窓ガラス１は、ガラス板１１と、前記ガラス板１１の表面に形成された $10\text{ }\mu\text{m}$ より厚く $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下の膜厚のカラーセラミック層１２と、前記カラーセラミック層１２の表面に形成された銀を主成分とする導電体層１３と、を備え、前記導電体層１３と、前記導電体層１３に通電する端子との間が無鉛はんだ１４により接続される。本発明の車両用窓ガラス１は、カラーセラミック層１２の厚さが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ より厚いので、ガラス板１にクラックが発生しにくい。

明 細 書

発明の名称：車両用窓ガラス及び車両用窓ガラスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、車両用窓ガラス及び車両用窓ガラスの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 車両用窓ガラスにおいて、ベースとなるガラス板上に銀ペーストで形成された配線と、給電端子との間を接続するはんだ（はんだ合金）は、従来、鉛を含むものが使用されていた。しかし、近年、鉛の環境へ影響等が問題視され、無鉛はんだの使用へと移行している（特許文献1参照）。

無鉛はんだは、鉛を含む有鉛はんだに比べてヤング率が高く、剛性が高い。このため、機械的な応力や、熱膨張係数の違いによる応力が加わった場合、ガラス板にクラック等が発生したり、剥がれたりする可能性がある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開WO2012/096373号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の課題は、クラックが生じにくい車両用窓ガラス及び車両用窓ガラスの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、以下のような解決手段により上記課題を解決する。

請求項1に記載の発明は、ガラス板と、前記ガラス板の表面に形成された $10\mu\text{m}$ より厚く $25\mu\text{m}$ 以下の膜厚のカラーセラミック層と、前記カラーセラミック層の表面に形成された銀を主成分とする導電体層と、を備え、前記導電体層と、前記導電体層に通電する端子との間が無鉛はんだにより接続される車両用窓ガラスである。

請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載の車両用窓ガラスであって、前記カラーセラミック層の厚さが、 $16\mu\text{m}$ 以上であること、を特徴とする車両用窓ガラスである。

請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 又は 2 に記載の車両用窓ガラスであって、前記導電体層は、1 枚のスクリーンで塗布して形成されたものであること、を特徴とする車両用窓ガラスである。

請求項 4 に記載の発明は、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の車両用窓ガラスであって、前記導電体層は、 $7\sim 8\mu\text{m}$ の膜厚であること、を特徴とする車両用窓ガラスである。

請求項 5 に記載の発明は、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の車両用窓ガラスの製造方法であって、セラミックペーストを、開口率が 38%より大きく 60%より小さいスクリーンで前記ガラス板に印刷してカラーセラミック層の前駆体の塗膜を形成する工程と、銀ペーストを、前記カラーセラミック層の前駆体の塗膜上に、1 枚のスクリーンで印刷する工程と、を備える車両用窓ガラスの製造方法である。

請求項 6 に記載の発明は、請求項 5 に記載の車両用窓ガラスの製造方法であって、セラミックペーストの印刷回数が 1 回である、車両用窓ガラスの製造方法である。

なお、上記構成は、適宜改良してもよく、また、少なくとも一部を他の構成物に代替してもよい。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、クラックが生じにくい車両用窓ガラス及び車両用窓ガラスの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]実施形態の車両用窓ガラスの断面図である。

[図2]実施形態の車両用窓ガラス 1 の平面図である。

発明を実施するための形態

[0008] 図 1 は、実施形態の車両用窓ガラス 1 の断面図である。図 2 は、実施形態

の車両用窓ガラス 1 の平面図である。

本実施形態の車両用窓ガラス 1 は、例えばリアウィンドウとして用いられるものであるが、これに限定されない。図 1 に示す車両用窓ガラス 1 は、車両に組み込まれた場合、図中の下が車の外側となり、上が車の内側となる。

図示するように、車両用窓ガラス 1 は、外側から、ガラス板 1 1 と、カラーセラミック層（セラミック焼結層） 1 2 と、導電体層 1 3 と、無鉛はんだ 1 4 と、給電端子 1 5 とを備える。

[0009] （ガラス板 1 1）

ガラス板 1 1 は、曲げ加工により湾曲した形状を備えていることが好ましい。例えば、ガラス板 1 1 が後部窓ガラスとして使用される場合は、略台形の湾曲した形状を有するものとするといよい。

ガラス板 1 1 は、風冷強化法や化学強化法によって、表面に圧縮応力層（外部圧力応用力）を形成させた強化ガラスや、2 枚のガラス板を樹脂フィルムによって貼り合わせた合わせガラスであってもよい。

ガラス板 1 1 の材質としては、ISO 16293-1 で規定されているようなソーダ石灰珪酸塩ガラスの他、公知のガラス組成のものを使用することができる。また、ガラス板 1 1 の材質として、鉄やコバルト等の着色成分がガラス組成の成分として適宜調整され、グレー、緑、青などの色調を呈するものも使用してもよい。

[0010] （カラーセラミック層 1 2）

カラーセラミック層 1 2 は、窓枠へ車両用窓ガラス 1 を接着した際の、ウレタン系接着剤の外部よりの日射による劣化防止、および車両用窓ガラス 1 の車内側の面に形成された導電体層 1 3 の配線等を外部から隠す等の目的で形成されるもので、好ましくは、黒色のものが使用される。

[0011] カラーセラミック層 1 2 は、無機成分である耐熱性顔料（金属酸化物）とガラス板 1 1 の軟化点温度よりも低い軟化点温度を有するガラス材料とを有するカラーセラミック組成物である。

組成物として、無機成分である耐熱性顔料（金属酸化物）の粉末、および

ガラス材料であるガラスフリットの粉末が、ビヒクルと共に混練され形成されたセラミックペーストがスクリーン印刷によってガラス板 11 の表面に塗布され、その塗布物が焼成されて形成されたものを用いることができる。

[0012] 耐熱性顔料は、セラミックカラーに目的の色を付与するために配合される。その粒径は、セラミックペーストへの分散性や発色性を考慮して適宜決定され、50%粒子径において、0.1~10 μ m、好ましくは0.2~5 μ m程度のものを使用することができる。

[0013] 耐熱性顔料としては、慣用の耐熱性顔料を使用できる。黒色を呈するための顔料例としては、銅ークロム複合酸化物、鉄ーマンガン複合酸化物、銅ークロムーマンガン複合酸化物、コバルトー鉄ークロム複合酸化物、マグネタイト等が挙げられる。また、茶色を呈するための顔料例としては、亜鉛ー鉄複合酸化物、亜鉛ー鉄ークロム複合酸化物等が挙げられる。

さらに、青色系顔料の例として、コバルトブルー、緑色系顔料の例として、クロムグリーン、コバルトー亜鉛ーニッケルーチタン複合酸化物、コバルトーアルミニウムークロム複合酸化物等が挙げられる。

[0014] これら顔料の他にも、白色系顔料（チタン白、酸化亜鉛等）、赤色系顔料（ベンガラ等）、黄色系顔料（チタンイエロー、チタンーバリウムーニッケル複合酸化物、チタンーアンチモンーニッケル複合酸化物、チタンーアンチモンークロム複合酸化物等）を使用することもできる。

[0015] ガラスフリットは、カラーセラミックをガラス板に結着させ、カラーセラミック層 12 を形成するためのものである。ガラスフリットとしては、カラーセラミックにおいて慣用的に使用されているガラスフリットを使用できる。そのようなガラスフリットの例として、ホウケイ酸系ガラス、ホウケイ酸亜鉛系ガラス、ビスマス系ガラスなどが挙げられる。これらのガラスフリットは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0016] ガラスフリットの軟化点温度は、ガラス板 11 の曲げ成形温度、例えば、600~750℃より低いものが好ましく、380~600℃、好ましくは400~580、より好ましくは410~550℃程度のもが使用できる。

ガラスフリットの粒径は、スクリーン印刷時のセラミックペーストの塗布性を考慮して適宜決定され、例えば、50%粒子径において、0.1～10 μm 、好ましくは0.5～5 μm 、より好ましくは1～4 μm 程度のものを使用できる。

[0017] カラーセラミック層12において、ガラス材料（ガラスフリットが焼成されたもの）含有量は、50～95質量%、好ましくは、60～80質量%とすることができる。この含有量は、カラーセラミック層12のガラス板11への結着性、カラーセラミック層12の色調を考慮して、適宜調整することができる。

[0018] 所定の厚みを有するカラーセラミック層12が介在することで無鉛はんだ14からガラス板11への応力を緩和できるような理由は明らかではない。カラーセラミック層12は、前記ガラス材料と、前記耐熱性顔料との焼成物であり、カラーセラミック層12は、気孔を含む多孔体となる。カラーセラミック層12は、ガラス11よりは柔軟な材料となるため、所定の厚みを有するカラーセラミック層12においては、応力の緩和が生じているのではないかと推察される。

[0019] ビヒクルは、無機成分である耐熱性顔料（金属酸化物）の粉末、およびガラス材料であるガラスフリットの粉末を、ペースト化し、スクリーン印刷などの塗布工程に適用するために配合されるもので、分散媒とバインダーとを有するものである。ビヒクルは、印刷性（塗布性）を考慮して適宜配合され、例えば、カラーセラミックペースト全体に対して、10～50質量%、好ましくは15～45質量%含有させることができる。

[0020] 分散媒は、常温での揮発性が低く、ガラスフリットが軟化する温度よりも低い温度で揮発する程度の沸点を有するものが好ましく、例えば、50～250℃程度のものを使用できる。

[0021] 分散媒との例としては、脂肪族アルコール（例えば、2-エチルー1-ヘキサノール、オクタノール、デカノール等の飽和又は不飽和C6-3。脂肪族アルコール等）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、

ブチルセロソルブ等のC 1－4 アルキルセロソルブ類等)、セロソルブアセテート類(エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のC 1－4 アルキルセロソルブアセテート類)、カルビトール類(メチルカルビトール、エチルカルビトール、プロピルカルビトール、ブチルカルビトール等のC 1－4 アルキルカルビトール類等)、カルビトールアセテート類(エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のC 1－4 アルキルセロソルブアセテート類)、脂肪族多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4－ブタンジオール、トリエチレングリコール、グリセリン等)、脂環族アルコール類[例えば、シクロヘキサノール等のシクロアルカノール類1テルピネオール、ジヒドロテルピネオール等のテルペンアルコール類(例えば、モノテルペンアルコール等)等]、芳香族カルボン酸エステル類(ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等のフタル酸ジC 1－10 アルキルエステル、ジブチルベンジルフタレート等のフタル酸ジC 1－10 アルキラルキルエステル等)、これら混合物等が挙げられる。

[0022] バインダーとして、カラーセラミックペーストに適度な粘度を与え、200～550℃、好ましくは220～400℃程度で分解できるものであればよい。

その例としては、熱可塑性樹脂(オレフィン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロース誘導体など)、熱硬化性樹脂(熱硬化性アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂等)、これらの混合物等などが挙げられる。アクリル系樹脂が好ましい。バインダーのビヒクル全体に対する割合は、5～80質量%、好ましくは10～50質量%、さらに好ましくは15～40質量%としてもよい。

[0023] (導電体層13)

導電体層13は、図2に示すように、ガラス板11の側辺両側のカラーセラミック層12上に形成された、バスバー13aと、両バスバー13aを連

結して所定間隔で平行に配列された、線条 13b とを有する。

導電体層 13 は、銀金属（銀、又は銀合金）、とガラス板 11 の軟化点温度よりも低い軟化点温度を有するガラス材料とを有する導電体組成物である。組成物は、銀を主成分とする銀ペーストを、カラーセラミック層 12 の上に、所定パターンに従ってスクリーン印刷によって塗布され、その塗布物が焼成されて形成されている。導電体層 13 は、例えばデフォッグやデフロスタの熱線プリントであるが、放送受信用のアンテナプリントであってもよい。

[0024] カラーセラミック層 12 及び導電体層 13 は、前述のように、スクリーン印刷及び乾燥の後、ともに焼結される。

銀ペーストは、銀、又は銀合金からなる銀粉末、導電体組成物でのガラス材料となるガラスフリット、ビヒクル、必要に応じてその他添加剤を含むものである。

導電体組成物中の銀金属の含有量、及び銀ペースト中の銀粉末の粒径は、導電体層 13 の比抵抗を考慮して適宜決定される。導電体組成物中の銀金属の含有量は、例えば、85～99質量%、好ましくは88～98質量%とすることができる。

他の成分は、実質的にはガラス板 11 の軟化点温度よりも低い軟化点温度を有するガラス材料からなり、このガラス成分は、ガラスフリットを焼成して形成することができる。銀粉末の粒径は、50%粒子径において、0.1～10 μ m、好ましくは0.2～7 μ m程度のものを使用することができる。

[0025] 銀ペーストで使用されるガラスフリットと、ビヒクルは、カラーセラミックペーストの項で述べたガラスフリット、ビヒクルと同様のものを適用することができる。ビヒクルの配合割合は、ペースト全体に対して、10～50質量%、好ましくは15～45質量%含有させることができる。

[0026] 導電体組成物は、該組成物の導電性を確保することから、銀金属の含有率を高めとする必要があり、カラーセラミック層よりも、ガラス材

料の含有率が低いものとなっている。導電体層 13 の厚膜化によって、本発明の目的を達成できる可能性はあるが、導電体層 13 を厚膜化するためには、銀ペーストをガラス板 11 に多めに塗布する必要がある。銀ペーストのガラス板 11 への塗布は、スクリーン印刷により行うことができるが、生産効率向上のためには、印刷回数は 1 回とすることが好ましい。そのため、スクリーンを少なくとも 2 枚重ねることで、銀ペーストのガラス板への吐出量を増やすことがなされる。この方法による塗布では、導電体層 13 の厚膜化は、導電体層表面の粗面化を促すことになる。

[0027] 導電体層 13 表面の粗面化は、無鉛はんだ 14 がアンカー効果により、強固に導電体層に接合するようになる。こうなると、無鉛はんだ 14 が、ガラス板 11 に与える応力が、より大きくなる。生産効率を考慮したうえで、カラーセラミック層 12 を厚膜化を図ると、結果として、車両用窓ガラス 1 において、ガラス板 11 にクラックが生じやすくなる。これを考慮すると、導電体層 13 の厚みは、 $7 \sim 8 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。この厚みであれば、導電体層 13 の粗面化を生じせしめることなく、導電体層 13 を効率良く形成することができる。

[0028] (無鉛はんだ 14)

無鉛はんだ 14 は、導電体層 13 で形成された、デフォッグ熱線やアンテナ線と給電端子 15 とを接合する。

無鉛はんだ 14 は、例えば、 $\text{Sn}-\text{Ag}$ 系、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}$ 系無鉛はんだであるがこれに限定されない。ただし、無鉛はんだ 14 による銀線の銀くわれ、すなわち導電体層 13 中の銀が無鉛はんだ 14 に拡散し、導電体層 14 中の銀の含有率が低下することを抑制するため、無鉛はんだ 14 は、 Ag を含むことが好ましい。

無鉛はんだ中、 Sn の含有量 95 質量%以上含んでいるものは使用され、その含有量は、好ましくは 95 $\sim$ 99 質量%、より好ましくは 96 $\sim$ 98 質量%とされる。 Ag の含有量は、5 質量%以下で、好ましくは 1.5 $\sim$ 5 質量%、より好ましくは 2 $\sim$ 4 質量%とされる。無鉛はんだが Cu を含む場合

、 1. 5 質量%以下で、好ましくは 1 ~ 0. 1 質量%含むものとすることができる。

[0029] (給電端子 1 5)

給電端子 1 5 は、車両に積載された電源（図示せず）と接続されるものであり、導電体層 1 3 に電流を供給するために設けられるものである。端子 1 5 の材料としては、導電性物質が良好で、機械加工が容易なものが好ましく、銅、黄銅（真鍮）のようなものを使用できる。

給電端子 1 5 の構造例としては、無鉛はんだ 1 4 と接合する一対の端子座 1 5 a と、これらを連結する脚部 1 5 b と、電気ケーブルを接続させるための部位（図示せず）を有するものが挙げられる。

[0030] このようにして、ガラス板 1 1 と、カラーセラミック層 1 2 と、導電体層 1 3 と、無鉛はんだ 1 4 と、給電端子 1 5 とが積層された車両用窓ガラス 1 が製造される。

[0031] (クラック発生)

ここで、導電体層 1 3 により形成されたデフォッグ配線やアンテナ配線には、給電端子 1 5 を介して、電流が流れたり遮断されたりする。これにより、ガラス板 1 1 は加熱と冷却とが繰り返される。また、大気環境の影響によって、加熱と冷却が繰り返される。

無鉛はんだ 1 4 は、従来の有鉛はんだと比べてヤング率が大きく、剛性が高いため、ガラス板 1 1 の膨張収縮に対して柔軟に追従しにくい。したがって、ガラス板 1 1 との熱膨張係数が異なると、ガラス板 1 1 に応力が加わり、クラック（亀裂、割れ、ヒビ等）が生じやすい。

[0032] 上述のように、本発明者らは、無鉛はんだ 1 4 を用いた場合であっても、カラーセラミック層 1 2 及び導電体層 1 3 の膜厚等が所定の条件の場合、ガラス板 1 1 の加熱・冷却を繰り返しても、ガラス板 1 1 が割れにくいことを見出した。以下、その実験結果について説明する。

[0033] (実験内容)

1. カラーセラミック層 1 2、導電体層 1 3 のガラス板 1 1 への形成

ガラス板 11 (300 mm 角 (厚さ 3.5 mm) の平板ガラス) の周縁部にカラー (黒色) セラミックペーストをスクリーン印刷によって塗布し、120℃で20分間乾燥し、カラーセラミック層 13 の前駆体塗膜をガラス板 11 の周縁部に額縁状に形成した。

その後、銀ペーストをスクリーン印刷によって、カラーセラミック層 12 の前駆体の塗膜上、及びガラス板 11 上に塗布し、120℃で10分間乾燥し、導電体層 13 の前駆体塗膜を形成した。

[0034] 各前駆体塗膜が形成されたガラス板 11 を、公知の風冷強化炉で、曲げ加工、及び風冷強化処理をし、カラーセラミック層 12、及び導電体層 13 が形成されたガラス板 11 を得た。

[0035] 導電体層 13 は、ガラス板 11 の側辺両側のカラーセラミック層 12 上に形成された、幅 18 mm、長さ 250 mm のバスバー 13a と、両バスバー 13a を連結し、40 mm 間隔で平行に配列された、線幅 0.5 mm の線条 13b とを有する。

各実施例、比較例のカラーセラミック層 12 の厚み、導電体層 13 の厚み、導電体層の表面粗さ (Ra)、スクリーン印刷の条件は表 1 に示すとおりである。

[0036] 2. 導電体層 13 (バスバー 13a) への無鉛はんだ 14 を介しての給電端子 15 の接合

0.3~0.6 g 量の Sn (98 質量%) - Ag (2 質量%) からなる無鉛はんだ 14 を加熱して、給電端子 15 の端子座 15a に付着させた。

その後、無鉛はんだ 14 にフラックスを塗布し、導電体層 13 (バスバー 13a) 上に無鉛はんだ 14 を局所加熱して、導電体層 13 (バスバー 13a) への無鉛はんだ 14 を介しての給電端子 15 の接合を行った。

尚、本実施例では、ガラス板 11 への無鉛はんだ 14 の影響を見るための実験として、平板ガラスを用いたが、車両ガラスに使用される三次元に曲げ加工されたガラス板であっても同様の結果が得られることは言うまでもない。

[0037] 3. 無鉛はんだ 14 による接合部の良否評価

接合部の良否を、耐冷熱サイクル試験を車両用窓ガラス 1 に行うことで評価した。具体的には、20℃ → -40℃ (90分) → 20℃ → 105℃ (120分) → 20℃を1サイクルとし、60サイクルを繰り返し実施した後のガラス板 11 へのクラック発生有無を観察した。

[0038] また、導電体層 13 と端子座 15 a の接合面に対して垂直方向に、プッシュ・プルゲージで給電端子 15 を 80 N の強度で引っ張ることで、接合物の接合強度を測定した。ガラス板 11 へのクラックの発生が無く、接合部で、剥がれが生じないものを良品と判定した。

[0039] 以下、試験結果を示す。

[表1]

カラーセラミック 層の膜厚 μm	カラーセラミック層 のスクリーン印刷の メッシュの種類及び 回数	導電体層の膜厚 μm	導電体層のスクリ ーン印刷のメッシ ュの種類及び回数	ガラス板の クラックの有無
20	#180を2回	7~8 (Ra: 1.0 μm) (Rz: 6.4 μm)	#200を1回	なし
20	#180を2回	10 (Ra: 1.1 μm) (Rz: 7.3 μm)	#200+#135, 2種類のスク リーンを重ねて銀 ペーストを塗布	なし
20	#180を2回	13 (Ra: 1.3 μm) (Rz: 8.3 μm)	#200+#110, 2種類のスク リーンを重ねて銀 ペーストを塗布	なし
18	#110を1回	7~8	#200を1回	なし
18	#110を1回	10~12	#200+#135, 2種類のスク リーンを重ねて銀 ペーストを塗布	あり
18	#110を1回	16~17	#200+#110, 2種類のスク リーンを重ねて銀 ペーストを塗布	あり
10	#180を1回	7~8	#200を1回	あり
10	#180を1回	10~12	#200+#135, 2種類のスク リーンを重ねて銀 ペーストを塗布	あり
10	#180を1回	16~17	#200+#110, 2種類のスク リーンを重ねて銀 ペーストを塗布	あり

[0040] なお、前記スクリーンには、日本特殊織物株式会社によるスマートメッシュが使用された。メッシュの種類、#110、#135、#180、#20

0は、スクリーンメッシュ規格であり、1インチ（25.4mm）角内の線の数を表している。使用されたスクリーンにおいて、スクリーンの線幅、メッシュオープニング（線間距離）、及び開口率は、それぞれ、以下のとおりである。

[0041] [表2]

1インチ角内の線	スクリーンの線幅	メッシュオープニング	開口率
#110	71 μm	160 μm	48%
#135	54 μm	134 μm	51%
#180	54 μm	87 μm	38%
#200	54 μm	73 μm	32%

[0042] スクリーンの線幅が同じ場合、メッシュを構成する線の数が多いほどスクリーンがきめ細かくなってガラスへのペースト吐出量が下がる傾向がある。

なお、カラーセラミック層12を形成するためには、印刷の回数を1回とできるように、メッシュオープニングが140～180 μm （好ましくは150～170 μm ）、開口率が40～60%（好ましくは45～55%）のスクリーンを使用することが好ましいことがわかる。また、導電体層13を形成するためには、印刷の回数を1回とできるように、メッシュオープニングが53～93 μm （好ましくは63～83 μm ）、開口率が24～39%（好ましくは28～36%）のスクリーンを使用することが好ましい。

[0043] （カラーセラミック層12の膜厚に関する考察）

表に示すように、カラーセラミック層12の厚さが10 μm （#180を1回）の場合は、導電体層13の膜厚にかかわらず、ガラス板11にクラックが発生した。

カラーセラミック層12の厚さが18 μm （#110を1回）の場合は、導電体層13の膜厚が7～8 μm において、ガラス板11にクラックが発生しなかったが、導電体層13の膜厚が10 μm 以上において、ガラス板11にクラックが発生した。

カラーセラミック層12の厚さが20 μm （#180を2回）の場合は、

導電体層 13 の膜厚にかかわらずガラス板 11 にクラックが発生しなかった。

[0044] カラーセラミック層 12 は、 $10\ \mu\text{m}$ （#180 を 1 回）の場合、導電体層 13 の厚さやスクリーン印刷の回数にかかわらず、クラックが発生することが分かった。

したがって、カラーセラミック層 12 の厚さは、 $10\ \mu\text{m}$ より厚いことが好ましい。さらに、 $18\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

一方、カラーセラミック層 12 の厚さは、 $25\ \mu\text{m}$ 超えになると、生産効率が低下するという問題がある。

したがって、本実施形態のカラーセラミック層 12 の厚さは、 $10\ \mu\text{m}$ より厚く、 $25\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $18\ \mu\text{m}$ 以上 $22\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0045] セラミック層 12 の厚さが $10\ \mu\text{m}$ となるのは、#180 を 1 回の場合である。すなわち、開口率が 38% の場合である。したがって、開口率は 38% より大きいことが好ましい。

セラミック層 12 の厚さが $18\ \mu\text{m}$ となるのは、#110 を 1 回の場合である。すなわち、開口率は 48% なので、開口率は 48% 以上であることがより好ましい。

なお、セラミック層 12 の厚さが $25\ \mu\text{m}$ となるのは、開口率が 60% 以上の場合である。

[0046] （導電体層 13 に関する考察）

上述のように、カラーセラミック層 12 の厚さが $10\ \mu\text{m}$ の場合は、導電体層 13 の膜厚にかかわらず、ガラス板 11 にクラックが発生した。

カラーセラミック層 12 の厚さが $18\ \mu\text{m}$ の場合は、導電体層 13 の膜厚が $7\sim 8\ \mu\text{m}$ において、ガラス板 11 にクラックが発生しなかったが、導電体層 13 の膜厚が $10\ \mu\text{m}$ 以上において、ガラス板 11 にクラックが発生した。

カラーセラミック層 12 の厚さが $20\ \mu\text{m}$ の場合は、導電体層 13 の膜厚

にかかわらずガラス板 1 1 にクラックが発生しなかった。

[0047] これは、カラーセラミック層 1 2 の厚さが $10\ \mu\text{m}$ 及び $20\ \mu\text{m}$ の場合、カラーセラミック層 1 2 の厚さの影響が強いため、導電体層 1 3 の厚さに関係なく、ガラス板 1 1 のクラックの有無が決定されていると考えられる。

すなわち、カラーセラミック層 1 2 の厚さが $10\ \mu\text{m}$ の場合、カラーセラミック層 1 2 が薄いので、無鉛はんだ 1 4 とガラス板 1 1 との間の熱膨張の差によって生じる応力を緩衝することができず、ガラス板 1 1 にクラックが発生する。

カラーセラミック層 1 2 の厚さが $20\ \mu\text{m}$ の場合、カラーセラミック層 1 2 が厚いので、無鉛はんだ 1 4 とガラス板 1 1 との間の熱膨張の差によって生じる応力が緩衝され、ガラス板 1 1 にクラックが発生しない。

[0048] 一方、カラーセラミック層 1 2 の厚さが $18\ \mu\text{m}$ の場合、カラーセラミック層 1 2 の厚さがガラスのクラックの有無に与える影響が流動的であると考えられる。

したがって、導電体層 1 3 の状態もガラスのクラックの有無に影響を与え、導電体層 1 3 が、スクリーン印刷を 1 回行って厚さが $7\sim 8\ \mu\text{m}$ である場合、ガラス板 1 1 にクラックが発生せず、スクリーン印刷を 2 回行って厚さが $10\ \mu\text{m}$ 以上である場合、ガラス板 1 1 にクラックが発生すると考えられる。

[0049] これは、導電体層 1 3 を形成する際のスクリーンを重ねる枚数が影響すると考えられる。

導電体層 1 3 は、2 枚のスクリーンで塗布されて形成されたものであると、1 枚のスクリーンで塗布されて形成された場合より導電体層 1 3 の表面が粗くなる。表面が粗くなるほど、アンカー効果で導電体層 1 3 と無鉛はんだ 1 4 との接着が強くなる。接着力が強すぎると、ガラス板 1 1 の膨張係数と無鉛はんだ 1 4 の熱膨張係数との差によってガラス板 1 1 へ加わる応力が大きく、クラックが発生しやすくなる。

[0050] 一方、導電体層 1 3 を、1 枚のスクリーンで塗布して形成した場合、導電

体層 1 3 の表面は 2 枚のスクリーンで塗布して形成した場合と比べて滑らかである。このため、1 枚のスクリーンで塗布して形成した場合、2 枚のスクリーンで塗布して形成した場合と比べて導電体層 1 3 と無鉛はんだ 1 4 との間の接着力が弱い。したがってガラス板 1 1 の膨張係数と無鉛はんだ 1 4 の熱膨張係数との差によって生じる応力が緩和され、ガラス板 1 1 がクラック生じにくくなる。なお、この場合であっても、導電体層 1 3 と無鉛はんだ 1 4 とが剥がれることはなかった。

すなわち、導電体層 1 3 と無鉛はんだ 1 4 との間の接着力は、剥がれが生じるほどではないが、無鉛はんだ 1 4 とガラス板 1 1 との間の熱膨張の差を緩衝する程度に弱かったためガラス板 1 1 にクラックの発生が生じなかったと考えられる。

[0051] ゆえに、実施形態の導電体層 1 3 は、カラーセラミック層 1 2 の厚さが $18\ \mu\text{m}$ の場合、1 枚のスクリーンで塗布して形成したものとしてもよい。

導電体層 1 3 を形成するためには、1 枚のスクリーンできるように、メッシュオープニングは # 200、すなわち開口率 32% が好ましい。

[0052] (実施形態の効果)

(1) 本実施形態の車両用窓ガラス 1 は、ガラス板 1 1 と、ガラス板 1 1 の表面に形成されたカラーセラミック層 1 2 と、カラーセラミック層 1 2 の表面に形成された銀を主成分とする導電体層 1 3 と、を備え、導電体層 1 3 と、導電体層 3 に通電する端子 1 5 との間が無鉛はんだ 1 4 により接続されている。そして、カラーセラミック層 1 2 の厚さが、 $10\ \mu\text{m}$ より厚く $25\ \mu\text{m}$ 以下である。

本実施形態によると、カラーセラミック層 1 2 の厚さが、 $10\ \mu\text{m}$ より厚いので、ガラス板 1 にクラックが発生しにくい。

(2) また、カラーセラミック層 1 2 の厚さが、 $18\ \mu\text{m}$ 以上の場合、クラックがより発生しにくい。さらに、カラーセラミック層 1 2 の厚さが、 $20\ \mu\text{m}$ 以上の場合、ガラス板 1 にクラックがさらに発生しにくい。

(3) 実施形態の車両用窓ガラス 1 カラーセラミック層 1 2 の厚さが $18\ \mu$

mで、導電体層13が1枚のスクリーンで塗布して形成されたものであるもので、ガラス板1にクラックが発生しにくい。

(4) 実施形態の車両用窓ガラス1の導電体層13は、カラーセラミック層12の厚さが、18 μm の場合、7～8 μm の膜厚であるので、ガラス板1にクラックが発生しにくい。

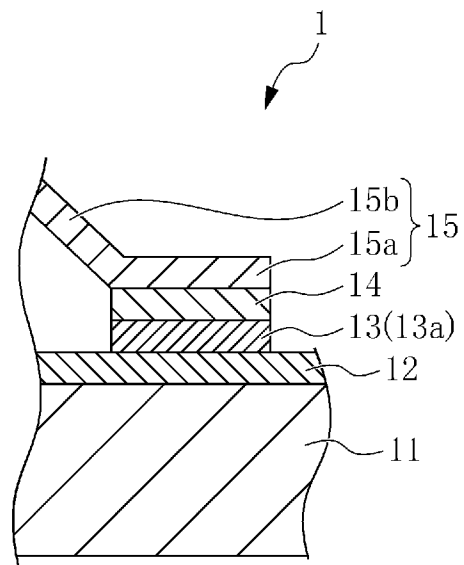
符号の説明

[0053] 1：車両用窓ガラス、11：ガラス板、12：カラーセラミック層、13：導電体層、14：無鉛はんだ、15：給電端子

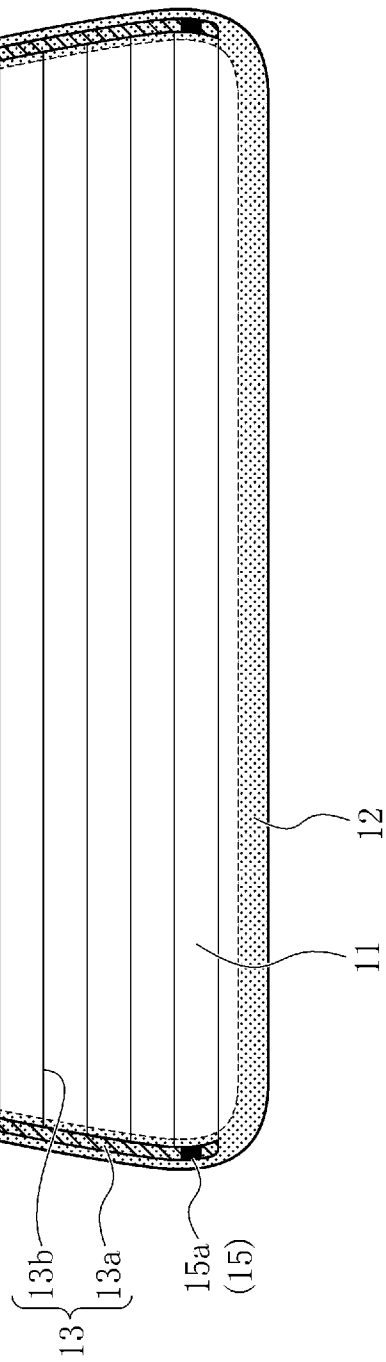
請求の範囲

- [請求項1] ガラス板と、
 前記ガラス板の表面に形成された $10\ \mu\text{m}$ より厚く $25\ \mu\text{m}$ 以下の膜厚のカラーセラミック層と、
 前記カラーセラミック層の表面に形成された銀を主成分とする導電体層と、を備え、
 前記導電体層と、前記導電体層に通電する端子との間が無鉛はんだにより接続される車両用窓ガラス。
- [請求項2] 請求項1 に記載の車両用窓ガラスであって、
 前記カラーセラミック層の厚さが、 $16\ \mu\text{m}$ 以上であること、
 を特徴とする車両用窓ガラス。
- [請求項3] 請求項1 又は2 に記載の車両用窓ガラスであって、
 前記導電体層は、1枚のスクリーンで塗布して形成されたものであること、
 を特徴とする車両用窓ガラス。
- [請求項4] 請求項1 から3 のいずれか1 項に記載の車両用窓ガラスであって、
 前記導電体層は、 $7\sim 8\ \mu\text{m}$ の膜厚であること、
 を特徴とする車両用窓ガラス。
- [請求項5] 請求項1 から4 のいずれか1 項に記載の車両用窓ガラスの製造方法であって、
 セラミックペーストを、開口率が 38% より大きく 60% より小さいスクリーンで前記ガラス板に印刷してカラーセラミック層の前駆体の塗膜を形成する工程と、
 銀ペーストを、前記カラーセラミック層の前駆体の塗膜上に、1枚のスクリーンで印刷する工程と、
 を備える車両用窓ガラスの製造方法。
- [請求項6] 請求項5 に記載の車両用窓ガラスの製造方法であって、セラミックペーストの印刷回数が1 回である、車両用窓ガラスの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B60J1/00(2006.01)i, B60S1/02(2006.01)i, B60S1/58(2006.01)i, C03C17/04(2006.01)i, C03C17/06(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)

B60J1/00, B60S1/02, B60S1/58, C03C17/04, C03C17/06, B60J1/20, H01Q1/32

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	WO 2012/096373 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 July 2012 (19.07.2012), & US 2014/0008347 A1 & EP 2664503 A1 & CN 103313886 A & KR 10-2014-0032973 A	1-6
A	JP 2014-96198 A (Central Glass Co., Ltd.), 22 May 2014 (22.05.2014), & WO 2012/118203 A1	1-6
A	JP 2012-192449 A (Central Glass Co., Ltd.), 11 October 2012 (11.10.2012), & US 2013/0336837 A1 & WO 2012/117988 A1 & EP 2671666 A1 & CN 103402695 A & KR 10-2013-0122684 A	1-6

☒ 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
28 November 2016 (28.11.16)

Date of mailing of the international search report
06 December 2016 (06.12.16)

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/JP2016/083669

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/090353 A1 (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 05 July 2012 (05.07.2012), (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B60J1/00(2006.01)i, B60S1/02(2006.01)i, B60S1/58(2006.01)i, C03C17/04(2006.01)i, C03C17/06(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. B60J1/00, B60S1/02, B60S1/58, C03C17/04, C03C17/06, B60J1/20, H01Q1/32

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
A	WO 2012/096373 A1（旭硝子株式会社）2012.07.19 & US 2014/0008347 A1 & EP 2664503 A1 & CN 103313886 A & KR 10-2014-0032973 A	1 - 6
A	JP 2014-96198 A（セントラル硝子株式会社）2014.05.22 & WO 2012/118203 A1	1 - 6

☒ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

2 8 . 1 1 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 2 . 2 0 1 6

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

高島 壮基

3 Q

3 4 1 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 8 1

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
A	JP 2012-192449 A (セントラル硝子株式会社) 2012. 10. 11 & US 2013/0336837 A1 & WO 2012/117988 A1 & EP 2671666 A1 & CN 103402695 A & KR 10-2013-0122684 A	1 - 6
A	WO 2012/090353 A1 (日本板硝子株式会社) 2012. 07. 05 (ファミリーなし)	1 - 6