



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112174522 A

(43) 申请公布日 2021.01.05

(21) 申请号 202011042109.3

(22) 申请日 2015.08.27

(30) 优先权数据

2014-175642 2014.08.29 JP

(62) 分案原申请数据

201510532989.5 2015.08.27

(71) 申请人 日立化成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 内藤孝 立园信一 吉村圭

桥场裕司 青柳拓也 小野寺大刚

三宅龙也

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 龙淳 程采

(51) Int. Cl.

C03C 3/12 (2006.01)

C03C 3/21 (2006.01)

C03C 12/00 (2006.01)

C03C 8/24 (2006.01)

H01B 1/16 (2006.01)

H01L 31/0216 (2014.01)

H01L 31/0224 (2006.01)

H01L 31/068 (2012.01)

H01L 51/52 (2006.01)

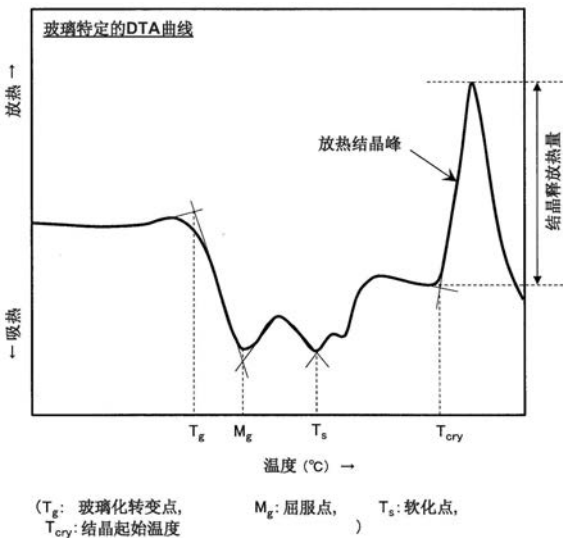
权利要求书3页 说明书37页 附图18页

(54) 发明名称

无铅低熔点玻璃组合物以及使用组合物的玻璃材料和元件

(57) 摘要

本申请公开一种 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ 无铅低熔点玻璃组合物,其加热引起的结晶得以防止或抑制以在低温下更加令人满意地软化和流动。该无铅低熔点玻璃组合物包含:主成分,其包括钒氧化物、碲氧化物和银氧化物;次级成分,其包括选自 BaO 、 WO_3 和 P_2O_5 中的至少一种;和附加成分,其包括选自元素周期表第13族元素的氧化物中的至少一种。主成分的总含量以 V_2O_5 、 TeO_2 和 Ag_2O 计为85摩尔%或更高。 TeO_2 和 Ag_2O 的含量各自为 V_2O_5 的含量的1~2倍。次级成分的含量为0~13摩尔%。附加成分的含量为0.1~3.0摩尔%。



1. 一种无铅低熔点玻璃组合物,包括:
钒氧化物、碲氧化物和银氧化物,
其中以氧化物换算计 V_2O_5 、 TeO_2 和 Ag_2O 的总含量为85摩尔%或更高,
 TeO_2 和 Ag_2O 的含量各自为 V_2O_5 的含量的1~2倍,
还包括0~13摩尔%的次级成分,该次级成分为选自 BaO 、 WO_3 和 P_2O_5 中的至少一种;
包括0.1~3.0摩尔%的附加成分,该附加成分为选自元素周期表第13族元素的氧化物中的至少一种,
具有280℃或更低的软化点,所述软化点通过差热分析而确定为第二吸热峰值温度,
结晶起始温度比所述软化点高出60℃或更多,所述结晶起始温度通过差热分析而确定。
2. 根据权利要求1所述的无铅低熔点玻璃组合物,
其中所述附加成分以氧化物换算为 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和 In_2O_3 中的至少一种。
3. 根据权利要求1所述的无铅低熔点玻璃组合物,
其中所述附加成分以氧化物换算为 B_2O_3 、 Ga_2O_3 和 In_2O_3 中的至少一种。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的无铅低熔点玻璃组合物,
其中所述附加成分的含量为0.1~2.0摩尔%。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的无铅低熔点玻璃组合物,
 V_2O_5 的含量为17摩尔%或更高且为27摩尔%或更低,
 TeO_2 的含量为34摩尔%或更高,
 Ag_2O 的含量为40摩尔%或更低。
6. 一种低温密封玻璃粉,包括:
根据权利要求1~5中任一项所述的无铅低熔点玻璃组合物;以及
低热膨胀陶瓷颗粒,
其中所述无铅低熔点玻璃组合物的含量为40~100体积%,并且
所述低热膨胀陶瓷颗粒的含量为0~60体积%。
7. 根据权利要求6所述的低温密封玻璃粉,
其中所述低热膨胀陶瓷颗粒包括选自钨酸磷酸锆、石英玻璃、硅酸锆、氧化铝、莫来石和氧化铌中的至少一种。
8. 根据权利要求6或7所述的低温密封玻璃粉,
其中所述低热膨胀陶瓷颗粒为钨酸磷酸锆或主要包括钨酸磷酸锆的化合物,并且
其中所述低热膨胀陶瓷颗粒的含量为30~50体积%。
9. 一种低温密封玻璃浆,包括:
根据权利要求1~5中任一项所述的无铅低熔点玻璃组合物的颗粒;
低热膨胀陶瓷颗粒;以及
溶剂。
10. 根据权利要求9所述的低温密封玻璃浆,
其中所述低热膨胀陶瓷颗粒包括选自钨酸磷酸锆、石英玻璃、硅酸锆、氧化铝、莫来石和氧化铌中的至少一种,并且
其中所述溶剂为 α -松油醇或二乙二醇正丁醚乙酸酯。

11. 根据权利要求9或10所述的低温密封玻璃浆，
其中所述低热膨胀陶瓷颗粒为钨酸磷酸锆或主要包括钨酸磷酸锆的化合物，并且
其中所述溶剂为 α -松油醇。
12. 一种导电材料，包括：
根据权利要求1~5中任一项所述的无铅低熔点玻璃组合物；以及
金属颗粒，
其中所述无铅低熔点玻璃组合物的含量为5~100体积%，并且
所述金属颗粒的含量为0~95体积%。
13. 根据权利要求12所述的导电材料，
其中所述金属颗粒为选自银、银合金、铜、铜合金、铝、铝合金、锡和锡合金中的至少一种。
14. 根据权利要求12或13所述的导电材料，
其中所述金属颗粒为银或铝，并且
其中所述金属颗粒的含量为10~90体积%。
15. 一种导电玻璃浆，包括：
根据权利要求1~5中任一项所述的无铅低熔点玻璃组合物的颗粒；以及
溶剂。
16. 根据权利要求15所述的导电玻璃浆，还包括金属颗粒。
17. 根据权利要求16所述的导电玻璃浆，
其中所述金属颗粒为选自银、银合金、铜、铜合金、铝、铝合金、锡和锡合金中的至少一种。
18. 根据权利要求15所述的导电玻璃浆，
其中所述溶剂为 α -松油醇或二乙二醇正丁醚乙酸酯。
19. 根据权利要求16或17所述的导电玻璃浆，
其中所述金属颗粒为银或铝，并且
其中所述溶剂为 α -松油醇。
20. 一种玻璃密封的元件，其具有密封部，所述密封部包括40~100体积%的无铅低熔点玻璃相，
其中所述无铅低熔点玻璃相包括根据权利要求1~5中任一项所述的无铅低熔点玻璃组合物。
21. 根据权利要求20所述的玻璃密封的元件，
其是真空隔离双层玻璃板或显示板。
22. 一种电气/电子元件，包括包含无铅低熔点玻璃相的电极、互连和导电接合部中的至少一种单元，
其中所述电极、互连和导电接合部中的至少一种单元包括5~100体积%的所述无铅低熔点玻璃相、以及0~95体积%的金属颗粒，
所述无铅低熔点玻璃相包括根据权利要求1~5中任一项所述的无铅低熔点玻璃组合物，
所述金属颗粒为选自银、银合金、铜、铜合金、铝、铝合金、锡和锡合金中的至少一种。

23. 根据权利要求22所述的电气/电子元件，
其中所述金属颗粒为银或铝，并且
其中所述金属颗粒的含量为10~90体积%。

24. 根据权利要求22或23所述的电气/电子元件，
其为选自太阳能电池、图像显示装置、多层电容器、石英谐振器、发光二极管和多层电路板中的一种。

无铅低熔点玻璃组合物以及使用组合物的玻璃材料和元件

[0001] 本申请是2015年8月27日提出的申请号为201510532989.5的同名专利申请的分案申请。

[0002] 要求优先权

[0003] 本申请要求2014年8月29日提交的日本专利申请第2014-175642号的优先权,其内容通过引用的方式在此并入本申请。

技术领域

[0004] 本发明涉及无铅低熔点玻璃组合物。具体而言,本发明涉及一种防止或抑制结晶从而可在较低温度下令人满意地软化和流动的无铅低熔点玻璃组合物。本发明还涉及低温密封玻璃粉、低温密封玻璃浆、导电材料和导电玻璃浆,其各自包含无铅低熔点玻璃组合物;并且涉及通过使用它们中的任意种制备的玻璃密封的元件和电气/电子元件。

背景技术

[0005] 在一些物品中,通常使用包括低熔点玻璃组合物和低热膨胀陶瓷颗粒的低温密封玻璃粉进行密封和/或接合。这些物品示例为通常应用于窗玻璃的真空隔离双层玻璃板;显示板例如等离子体显示板、有机电致发光显示板和荧光显示管;以及电气/电子元件例如石英谐振器、IC陶瓷封装和半导体传感器。低温密封玻璃粉通常以低温密封玻璃浆的形式应用。低温密封玻璃浆通常通过丝网印刷法或点胶(dispensing)进行施用、干燥并烧制,以用于密封和/或接合。在密封和/或接合时,低温密封玻璃粉或相应的低温密封玻璃浆中包含的低熔点玻璃组合物软化,流动,并由此与待被密封和/或待被接合的元件密切接触。

[0006] 同样地,将包括低熔点玻璃组合物和金属颗粒的导电材料用于在很多电气/电子元件例如太阳能电池、图像显示装置、多层电容器、石英谐振器、LED(发光二极管)和多层电路板中形成电极和/或互连。导电材料也用作导电用的导电接合材料。导电材料经常以导电玻璃浆的形式应用,如同低温密封玻璃粉。导电玻璃浆通常通过丝网印刷法或点胶进行施用、干燥并烧制,以形成电极、互连和/或导电接合部。同时在形成时,导电材料或相应的导电玻璃浆中包含的低熔点玻璃组合物软化,流动,并由此使得金属颗粒烧结或与基材密切接触。

[0007] 将要包含在低温密封玻璃粉或相应的低温密封玻璃浆、以及导电材料和相应的导电玻璃浆中的低熔点玻璃组合物经常采用含有非常大量铅氧化物的 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 低熔点玻璃组合物。 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 低熔点玻璃组合物具有 $350^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ 的低软化点,能够在 $400^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ 令人满意地软化和流动,并且仍然具有相对高的化学稳定性。“软化点”是指由差热分析“DTA”确定的第二吸热峰值温度。

[0008] 然而,根据最近对于绿色采购/绿色设计的全球趋势,在电气和电子仪器工业中需要更加安全的材料。通常而言,对于限制在电气和电子仪器中使用某些有害物质的指令(RoHS指令)于2006年7月1日在欧盟生效。RoHS指令限制六种有害材料的使用,即铅、汞、镉、六价铬、多溴化联苯和多溴化联苯醚。

[0009] PbO-B₂O₃低熔点玻璃组合物包含大量的受RoHS指令限制的铅且几乎不应用到低温密封玻璃粉、相应的低温密封玻璃浆、导电材料和相应的导电浆。由此,进行新的无铅低熔点玻璃组合物的开发。此外,对与PbO-B₂O₃低熔点玻璃组合物相比在较低温度软化和流动并仍然具有较好化学稳定性的无铅低熔点玻璃组合物的开发已做出强烈的要求。做出这些要求以使得各种玻璃密封的元件和电气/电子元件更少地经历热损伤(以具有较高的功能)并且具有更好的生产性(减少的节拍时间)。具体而言,做出要求以提供一种无铅低熔点玻璃组合物,其在350℃或更低、优选300℃或更低的温度下软化和流动,并且通常适用于密封和/或接合或适用于电极/互连和导电接合部的形成。

[0010] 日本专利申请特开平第2013-32255号(专利文献1)公开一种无铅低熔点玻璃组合物。该玻璃组合物以氧化物计包含10~60质量%的Ag₂O、5~65质量%的V₂O₅和15~50质量%的TeO₂。该玻璃组合物以75质量%~少于100质量%的总含量包含Ag₂O、V₂O₅和TeO₂,剩余部分为大于0质量%~25质量%的含量的P₂O₅、BaO、K₂O、WO₃、Fe₂O₃、MnO₂、Sb₂O₃、和ZnO中的至少一种。专利文献提及,Ag₂O-V₂O₅-TeO₂无铅低熔点玻璃组合物具有320℃或更低的低软化点,与常规PbO-B₂O₃低熔点玻璃组合物相比在较低温度下软化并流动,并仍然具有较好的化学稳定性,其中软化点通过差热分析(DTA)根据第二吸热峰值温度确定。此外,专利文献1提出低温密封玻璃粉、低温密封玻璃浆、导电材料和导电玻璃浆,各自包含Ag₂O-V₂O₅-TeO₂无铅低熔点玻璃组合物;以及使用它们中任意种制备的电气/电子元件。

发明内容

[0011] 本发明在实施方式中提供一种无铅低熔点玻璃组合物,该组合物包含:主成分,其包括钒氧化物、碲氧化物和银氧化物;次级成分,其包括选自BaO、WO₃和P₂O₅中的至少一种;和附加成分,其包括选自元素周期表第13族元素的氧化物中的至少一种,其中,主成分的总含量以V₂O₅、TeO₂和Ag₂O计为85摩尔%或更高,TeO₂和Ag₂O的含量各自为V₂O₅的含量的1~2倍,且其中次级成分的含量为0~13摩尔%,且附加成分的含量为0.1~3.0摩尔%。

[0012] 本发明使得包含钒氧化物、碲氧化物和银氧化物的无铅低熔点玻璃组合物具有较小的结晶倾向,并防止或抑制其在加热-烧制时结晶。这提供一种无铅低熔点玻璃组合物,其在350℃或更低、且优选300℃或更低的温度下更加令人满意地软化和流动,仍然具有优异的化学稳定性,并符合RoHS指令。

[0013] 当与陶瓷颗粒和/或金属颗粒组合时,根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物可以提供低温密封玻璃粉、低温密封玻璃浆、导电材料和导电玻璃浆,其各自可以具有本发明实施方式中的无铅低熔点玻璃组合物的有利效果。

[0014] 在施用,根据本发明实施方式的各自包含无铅低熔点玻璃组合物的低温密封玻璃粉、低温密封玻璃浆、导电材料和导电浆可以提供玻璃密封的元件和包括电极/互连或导电接合部的电气/电子元件。玻璃密封的元件、电极/互连以及导电接合部在350℃或更低、且优选300℃或更低的烧制温度下密封、接合或形成。在考虑环境负担的影响后得到这些元件。具体而言,根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物的使用使得玻璃密封的元件和电气/电子元件更少经历热损伤(以具有更高功能)、具有更好的生产性(以要求减少的节拍时间)以及更好的可靠性(一定水平的化学稳定性),并且对环境施加更少负担。

附图说明

- [0015] 图1是对常规玻璃配方的玻璃特定的差热分析 (DTA) 曲线；
- [0016] 图2是示出如何制备用于剪切应力测量的接合物品的示意图；
- [0017] 图3是示出接触电阻如何根据导电材料中包含的本发明实施方式无铅低熔点玻璃组合物和Ag颗粒的含量进行变化的图，其中接触电阻在Al/Al接合物品、Ag/Ag接合物品和Cu/Cu接合物品中确定，各接合物品使用导电材料装配并接合；
- [0018] 图4是示出接触电阻如何根据导电材料中包含的本发明实施方式无铅低熔点玻璃组合物和Cu颗粒的含量进行变化的图，其中接触电阻在Al/Al接合物品、Ag/Ag接合物品和Cu/Cu接合物品中确定，各接合物品使用导电材料装配并接合；
- [0019] 图5是示出接触电阻如何根据导电材料中包含的本发明实施方式无铅低熔点玻璃组合物和Al颗粒的含量进行变化的图，其中接触电阻在Al/Al接合物品、Ag/Ag接合物品和Cu/Cu接合物品中确定，各接合物品使用导电材料装配并接合；
- [0020] 图6是示出接触电阻如何根据导电材料中包含的本发明实施方式无铅低熔点玻璃组合物和Sn颗粒的含量进行变化的图，其中接触电阻在Al/Al接合物品、Ag/Ag接合物品和Cu/Cu接合物品中确定，各接合物品使用导电材料装配并接合；
- [0021] 图7是用于所形成电极/互连的互连电阻和剥离试验测量的互连图案的示意性透视图；
- [0022] 图8是示出互连电阻如何根据导电材料中包含的本发明实施方式无铅低熔点玻璃组合物和Ag颗粒的含量进行变化的图，其中互连电阻在使用导电材料形成的电极/互连中确定；
- [0023] 图9A是根据本发明实施方式制备的真空隔离双层玻璃板的示意性平面图；
- [0024] 图9B是沿着图9A中A-A线取得的截面图；
- [0025] 图10A是示出用于制备图9A的真空隔离双层玻璃板的方法中的步骤的示意性平面图；
- [0026] 图10B是沿着图10A中A-A线取得的截面图；
- [0027] 图11A是用于制备图9A的真空隔离双层玻璃板的方法中的另一步骤的示意性平面图；
- [0028] 图11B是沿着图11A中A-A线取得的截面图；
- [0029] 图12是用于制备图9A的真空隔离双层玻璃板的方法中又一步骤的示意性截面图；
- [0030] 图13是示出用于制备真空隔离双层玻璃板的方法的图12步骤中的密封温度分布的图；
- [0031] 图14A是根据本发明实施方式制备的有机发光二极管 (OLED) 显示器的示意性平面图；
- [0032] 图14B是沿着图14A的A-A线取得的截面图；
- [0033] 图15A是用于制备图14A和14B的OLED显示器的方法中的步骤的示意性平面图；
- [0034] 图15B是沿着图15A的A-A线取得的截面图；
- [0035] 图16A是示出用于制备图14A和14B的OLED显示器的方法中的另一步骤的示意性平面图；
- [0036] 图16B是沿着图16A的A-A线取得的截面图；

- [0037] 图17是示出用于制备图14A和14B的OLED显示器的方法中的又一步骤的示意性截面图；
- [0038] 图18A是根据本发明实施方式制备的太阳能电池的光接收表面的示意性平面图；
- [0039] 图18B是图18A的太阳能电池的光接收表面的后视图；
- [0040] 图18C是沿着图18A的A-A线取得的截面图；
- [0041] 图19A是示出用于制备根据本发明实施方式的石英谐振器封装的方法中的步骤的示意性截面图；
- [0042] 图19B是示出用于制备根据本发明实施方式的石英谐振器封装的方法中的另一步骤的示意性截面图；
- [0043] 图19C是示出用于制备根据本发明实施方式的石英谐振器封装的方法中的又一步骤的示意性截面图；
- [0044] 图19D是示出用于制备根据本发明实施方式的石英谐振器封装的方法中的又一步骤的示意性截面图；
- [0045] 图19E是示出用于制备根据本发明实施方式的石英谐振器封装的方法中的另一步骤的示意性截面图；
- [0046] 图19F是示出用于制备根据本发明实施方式的石英谐振器封装的方法中的又一步骤的示意性截面图；
- [0047] 图19G是示出通过图19A~19F所示方法制备的石英谐振器封装的示意性截面图。

具体实施方式

[0048] 在专利文献1中公开的 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ 无铅低熔点玻璃组合物当然具有与常规 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 低熔点玻璃组合物相比而较低的软化点,但是具有结晶倾向,因而由于加热-烧制时的结晶倾向而不令人满意地软化和流动。具体而言,由于对结晶倾向的考虑不充分,玻璃组合物不利地在 350°C 或更低、优选 300°C 或更低的低温下不令人满意地软化和流动。假设玻璃组合物与低热膨胀陶瓷颗粒或金属颗粒混合或在使用时形成浆料。在此情况下,玻璃组合物更加显著地经历结晶。这造成玻璃组合物几乎难以膨胀为低温密封玻璃粉、低温密封玻璃浆、导电材料和导电浆,且几乎难以应用于使用它们中的任意种获得的玻璃密封的元件和电气/电子元件。

[0049] 本发明的目的是防止或抑制 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ 无铅低熔点玻璃组合物的结晶并由此提供在 350°C 或更低、优选 300°C 或更低的温度下令人满意地软化和流动的无铅低熔点玻璃组合物。本发明的另一目的是基于以上提供即使在与低热膨胀陶瓷颗粒或金属颗粒混合或形成浆料时也具有较小的结晶倾向的无铅低熔点玻璃组合物。本发明的又一目的是扩展无铅低熔点玻璃组合物以提供低温密封玻璃粉、低温密封玻璃浆、导电材料和导电玻璃浆;以及使用它们中任意种获得的玻璃密封的元件和电气/电子元件。

[0050] 本发明提供无铅低熔点玻璃组合物,其包含主成分、0~13摩尔%的次级成分、以及以氧化物计为0.1~3.0摩尔%的附加成分。主成分包括钒氧化物、碲氧化物和银氧化物。主成分的总含量以 V_2O_5 、 TeO_2 和 Ag_2O 计为85摩尔%或更高。 TeO_2 和 Ag_2O 的含量各自为 V_2O_5 的含量的1~2倍。次级成分包括选自 BaO 、 WO_3 和 P_2O_5 中的至少一种。附加成分包括选自元素周期表第13族元素的氧化物中的至少一种。如本文所用,术语“无铅”还指代并包括以RoHS指令

(在2006年7月1日生效)中限制的限制水平或更低的含量包含限制材料的那些。对于铅(Pb)的限制水平为1000ppm或更低。

[0051] 玻璃组合物优选地以氧化物计0.1~2.0摩尔%的含量(总含量)包含选自 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和 In_2O_3 中的至少一种作为附加成分。具体而言,玻璃组合物可以有效地包含选自 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和 In_2O_3 中的至少一种作为附加成分。玻璃组合物更加优选地以0.1~1.0摩尔%的含量包含附加成分。

[0052] 根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物可以具有280℃或更低的软化点,其中软化点通过差热分析(DTA)而确定为第二吸热峰值温度。玻璃组合物可以具有比第二吸热峰值温度(软化点)高出60℃或更多的结晶起始温度,其中结晶起始温度通过差热分析(DTA)确定。

[0053] 本发明在另一实施方式中提供一种低温密封玻璃粉,其包含40~100体积%的无铅低熔点玻璃组合物和0~60体积%的低热膨胀陶瓷颗粒。在本文中,低温密封玻璃粉包含无铅低熔点玻璃组合物和低热膨胀陶瓷颗粒。因此,无铅低熔点玻璃组合物的含量实际上少于100体积%,且低热膨胀陶瓷颗粒的量实际上高于0体积%。这也适用于以下数值范围。

[0054] 低热膨胀陶瓷颗粒优选地包括选自钨酸磷酸锆($Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$)、石英玻璃(SiO_2)、硅酸锆($ZrSiO_4$)、氧化铝(Al_2O_3)、莫来石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、和氧化铌(Nb_2O_5)中的至少一种。具体而言,低热膨胀陶瓷颗粒优选地为钨酸磷酸锆($Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$)颗粒和/或主要含有钨酸磷酸锆($Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$)的化合物的颗粒。玻璃粉有效地包含30~50体积%的低热膨胀陶瓷颗粒。

[0055] 低温密封玻璃粉可以由包含颗粒形式的根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物、低热膨胀陶瓷颗粒和溶剂的低温密封玻璃浆进行制备。在低温密封玻璃浆中,低热膨胀陶瓷颗粒优选地包括选自钨酸磷酸锆($Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$)、石英玻璃(SiO_2)、硅酸锆($ZrSiO_4$)、氧化铝(Al_2O_3)、莫来石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、和氧化铌(Nb_2O_5)中的至少一种,且溶剂优选地包括 α -松油醇和/或二乙二醇正丁醚乙酸酯(例如,二甘醇丁醚乙酸酯)。具体而言,低热膨胀陶瓷颗粒有效地包括钨酸磷酸锆($Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$)和/或主要包括钨酸磷酸锆($Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$)的化合物,且溶剂有效地包括 α -松油醇。

[0056] 本发明在又一个实施方式中提供包含5~100体积%的无铅低熔点玻璃组合物和0~95体积%的金属颗粒的导电材料。导电材料优选地包含选自银(Ag)、银合金、铜(Cu)、铜合金、铝(Al)、铝合金、锡(Sn)和锡合金中的至少一种作为金属颗粒。特别地,导电材料优选地包含银(Ag)和铝(Al)中的至少一种作为金属颗粒。金属颗粒的含量有效地为10~90体积%。

[0057] 导电材料可以由包含颗粒形式的根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物以及溶剂的导电玻璃浆形成。导电玻璃浆还可以包含金属颗粒。金属颗粒可以包括选自银(Ag)、银合金、铜(Cu)、铜合金、铝(Al)、铝合金、锡(Sn)和锡合金中的至少一种。溶剂优选地包括 α -松油醇和/或二乙二醇正丁醚乙酸酯。在有效的实施方式中,金属颗粒可以包括银(Ag)和/或铝(Al),且溶剂可以包括 α -松油醇。

[0058] 本发明在又一实施方式中提供包括密封部的玻璃密封的元件,该密封部包含无铅低熔点玻璃相。密封部包含40~100体积%的无铅低熔点玻璃相。无铅低熔点玻璃相可以得自根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物。玻璃密封的元件通常可以有效地扩展到

真空隔离双层玻璃板和显示板中。

[0059] 本发明在另一实施方式中提供包括选自电极、互连和导电接合部中的至少一种单元的电气/电子元件,其中至少一种单元包含无铅低熔点玻璃相。该单元包含5~100体积%的无铅低熔点玻璃相和0~95体积%的金属颗粒。电气/电子元件通常可以有效地扩展到太阳能电池、图像显示装置、多层电容器、石英谐振器、LED(发光二极管)和多层电路板。

[0060] 本发明将参照其某些实施方式和所附附图进行进一步说明。然而,应该注意到,这些实施方式不应解释为限制本发明的范围;并且在不背离本发明的精神和范围的情况下可以进行各种组合、变化、修改和改进。

[0061] (玻璃组合物)

[0062] 一般而言,低熔点玻璃组合物随着特性温度(例如,玻璃化转变点、屈服点或软化点)降低而在低温下更加令人满意地软化和流动。相对而言,若特性温度过低,低熔点玻璃组合物具有较高的结晶倾向,变得在加热-烧制时更易于结晶,并且相反地在低温下令人不满意地软化和流动。此外,具有较低特性温度的玻璃具有较差的化学稳定性例如耐水性和耐酸性。该玻璃还具有对环境产生较大负担的倾向。通常而言,随着有害PbO的含量增加,常规的PbO-B₂O₃低熔点玻璃组合物可以具有较低的特性温度,但是具有较高的结晶倾向和较低的化学稳定性,并对环境产生较大的负担。

[0063] 本发明的发明者对玻璃组合物做出深入研究,该玻璃组合物为低熔点玻璃组合物,近乎不包含铅,但是与常规的PbO-B₂O₃低熔点玻璃组合物相比能够在较低的温度下令人满意地软化和流动,并仍然具有较好的化学稳定性。结果,本发明发现新的低熔点玻璃组合物同时满足这些要求。本发明基于这些发现而作出。

[0064] 如上所述,根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物是包含钒氧化物、碲氧化物和银氧化物作为主成分的无铅低熔点玻璃组合物。主成分的总含量以V₂O₅、TeO₂和Ag₂O计为85摩尔%或更高。TeO₂和Ag₂O的含量各自为V₂O₅的含量的1~2倍。玻璃组合物还包含0~13摩尔%的次级成分,该次级成分包括选自BaO、W₂O₃和P₂O₅中的至少一种。玻璃组合物还包含0.1~3.0摩尔%的包括选自元素周期表第13族元素的氧化物中的至少一种的附加成分。本发明的发明者发现,V₂O₅-TeO₂-Ag₂O无铅低熔点玻璃组合物当与少量的选自元素周期表第13族元素的氧化物中的至少一种组合时可以具有较低的结晶倾向。具体而言,元素周期表第13族元素的氧化物示例为B₂O₃、Al₂O₃、Ga₂O₃、In₂O₃和Tl₂O₃。附加成分的含量可以有效地使附加成分落入0.1~3.0摩尔%的含量范围内。附加成分如果以少于0.1摩尔%的含量包含附加成分则可能几乎不促成较低的结晶倾向。相对而言,如果以高于3.0摩尔%的含量包含附加成分,则附加成分可能造成玻璃组合物具有较高的特性温度例如软化点和/或相反地具有较高的结晶倾向。作为元素周期表第13族元素的氧化物中的一种,Tl₂O₃不受RoHS指令的限制,但是其为有毒物质,且应当尽可能地避免其使用,即使以少量进行使用。出于该原因,在元素周期表第13族元素的氧化物中,优选B₂O₃、Al₂O₃、Ga₂O₃和In₂O₃中的至少一种。对于更低的结晶倾向,玻璃组合物优选地以0.1~2.0摩尔%的含量包含附加成分。在它们中,玻璃组合物更加有效地包含Al₂O₃、Ga₂O₃和In₂O₃中的至少一种以防止或抑制结晶。附加成分的含量更有效地为0.1~1.0摩尔%。

[0065] 接下来,将示例说明作为主成分的钒氧化物(V₂O₅)、碲氧化物(TeO₂)和银氧化物(Ag₂O)如何在无铅低熔点玻璃组合物中起作用。

[0066] 添加 Ag_2O ,从而使得玻璃组合物具有较低的特性温度例如玻璃化转变点、屈服点和软化点,并具有较好的化学稳定性。添加 V_2O_5 ,从而在制造玻璃时防止 Ag_2O 还原并析出为金属银(Ag)。作为玻璃成分包含的 Ag_2O 可能无法有效地提供所需低水平的特性温度,除非其在玻璃中以 Ag^+ 离子的形式存在。随着银氧化物的含量增加,即随着玻璃中银离子的量增加,玻璃组合物可以提供更低的特性温度。然而,这需要更高含量的 V_2O_5 ,从而防止或抑制金属银(Ag)的析出。玻璃在其制造时可以相对于每一个 V^{5+} 离子包含多达2个的 Ag^+ 离子。 TeO_2 用作玻璃化成分,从而在制造玻璃时引起玻璃化。玻璃组合物如果不包含 TeO_2 则无法形成玻璃。如果玻璃组合物以过低的含量包含 TeO_2 ,则玻璃组合物可以具有较高的结晶倾向。然而,当 Te^{4+} 离子相对于每一个 V^{5+} 离子以多达1个的数目被包含时可以有效地起作用。如果数目大于1, Te 和 Ag 之间的化合物可能析出。

[0067] 考虑到上述钒氧化物、碲氧化物和银氧化物的功能和作用,根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物有效地具有以下基础配方,使得以氧化物计的 V_2O_5 、 TeO_2 和 Ag_2O 的总含量为85摩尔%或更高,且 TeO_2 和 Ag_2O 的含量各自为 V_2O_5 的含量的1~2倍。不利地,如果玻璃组合物具有低于或高于该范围的基础配方,玻璃组合物可能在制造玻璃时造成金属银析出,可能具有降低程度减少的特性温度,可能在加热-烧制时经历显著的结晶,或者可能具有较差的化学稳定性。此外,玻璃组合物优选地还以氧化物计为高于0摩尔%至13摩尔%的含量包含次级成分,该次级成分包括 BaO 、 WO_3 和 P_2O_5 中的至少一种。这对于使根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物形成均匀玻璃态(无定形态)的玻璃,且使所得玻璃具有较低的结晶倾向是优选的。然而,玻璃组合物如果以高于13摩尔%的含量包含次级成分,则可以具有较高的特性温度。

[0068] 由于具有上述构造,根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物可以具有280℃或更低的软化点,其中软化点通过差热分析(DTA)而确定为第二吸热峰值温度。此外,玻璃组合物可以具有比第二吸热峰值温度(软化点)高出60℃或更多的结晶起始温度,其中结晶起始温度通过DTA确定。根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物优选地具有较低的软化点以及相比之下较高的结晶起始温度。这使得玻璃组合物在低温下更加令人满意地软化和流动。这是优选的,从而将玻璃组合物扩展到低温密封玻璃粉、低温密封玻璃浆、导电材料和导电浆,并将它们应用至玻璃密封的元件和电气/电子元件。然而,当设计成具有较低的软化点时,常规的低熔点玻璃组合物经常可能具有较低的结晶起始温度。

[0069] 本发明中的特性温度将在以下说明。本文中的特性温度通过差热分析(DTA)进行测量。图1是对典型的玻璃配方的玻璃特定的示例性DTA曲线。经由DTA的玻璃测量通常使用粒径为约数十微米的玻璃颗粒进行,以高纯度的氧化铝($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)颗粒作为参照标准物。测量可以在空气中以每分钟5℃的升温速率进行。如图1所示,第一吸热峰的起始温度被定义为玻璃化转变点 T_g ;第一吸热峰的峰值温度被定义为屈服点(变形点) M_g ;第二吸热峰值温度被定义为软化点 T_s ;并且放热结晶峰的起始温度被定义为结晶起始温度 T_{cry} 。特性温度通常各自通过切线法确定。特性温度 T_g 、 M_g 和 T_s 通过玻璃粘度确定并且分别是与 $10^{13.3}$ 泊、 $10^{11.0}$ 泊和 $10^{7.65}$ 泊的粘度相对应的温度。结晶倾向可以通过结晶起始温度 T_{cry} 和放热结晶峰的大小(即,结晶释放的热量)进行确定。可以说,当具有较高结晶起始温度 T_{cry} (即,软化点 T_s 与结晶起始温度 T_{cry} 之间的差值较大)并具有较少的结晶释放热量时,玻璃较不易于结晶。

[0070] 假设将低熔点玻璃组合物用于密封和/或接合各种部件或元件以形成电极/互连和导电接合部。在该工序中,低熔点玻璃组合物大体上经常在高出软化点 T_s 约 $20^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的预设温度下进行烧制,尽管烧制温度通常可以根据所含的低热膨胀陶瓷颗粒或金属颗粒的类型、含量和粒径以及烧制条件例如升温速率、大气和压力而变化。低熔点玻璃组合物须在烧制温度下令人满意地软化和流动。因此,使低熔点玻璃组合物在烧制温度下的结晶最小化很重要。

[0071] (低温密封玻璃粉和低温密封玻璃浆)

[0072] 根据本发明实施方式的低温密封玻璃粉包含 $40\sim 100$ 体积%的根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物、以及 $0\sim 60$ 体积%的低热膨胀陶瓷颗粒。根据本发明实施方式的低温密封玻璃浆包含颗粒形式的根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物、低热膨胀陶瓷颗粒和溶剂。玻璃粉如果以低于 40 体积%的含量包含根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物或者如果以高于 60 体积%的含量包含低热膨胀陶瓷颗粒,则可能无法实现较好的密封和/或接合。

[0073] 一些低热膨胀陶瓷颗粒使得根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物较少经历结晶。玻璃粉或玻璃浆可以优选地包含选自钨酸磷酸锆($\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$)、石英玻璃(SiO_2)、硅酸锆(ZrSiO_4)、氧化铝(Al_2O_3)、莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)、和氧化铌(Nb_2O_5)中的至少一种作为这样的低热膨胀陶瓷颗粒。在这些低热膨胀陶瓷颗粒中,钨酸磷酸锆($\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$)和/或主要包含钨酸磷酸锆($\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$)的化合物可以有效地使得根据本发明实施方式的低温密封玻璃粉较少经历热膨胀。玻璃粉优选地以 $30\sim 50$ 体积%的含量包含至少一种成分。一些溶剂使得根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物较少经历结晶。这些溶剂示例为 α -松油醇和二乙二醇正丁醚乙酸酯,其中 α -松油醇特别有效。低温密封玻璃浆还可以按需包含一种或多种添加剂,例如粘度调节剂和润湿剂,以控制稳定性和涂覆性。

[0074] 假设将根据本发明实施方式的低温密封玻璃粉或低温密封玻璃浆用于密封和/或接合以形成玻璃密封的元件。在该情况下,将低温密封玻璃粉或低温密封玻璃浆设置于或施用至物品的将要被密封或接合的部分,并在比所含无铅低熔点玻璃组合物的软化点 T_s 高出约 $20^{\circ}\text{C}\sim$ 约 60°C 的温度下烧制。根据本发明实施方式的低温密封玻璃粉和低温密封玻璃浆各自包含具有较低软化点和较低结晶倾向的无铅低熔点玻璃组合物,由此可以在低温下更加令人满意地软化和流动,并且可以在较低温度下烧制。这减少对环境的负担,并仍然使得玻璃密封的元件较少经历热损伤(以具有较好功能)并且提供更好的生产性(减少的节拍时间)。此外,根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物具有较好的化学稳定性。这使得玻璃密封的元件具有一定水平的可靠性。

[0075] (导电材料和导电玻璃浆)

[0076] 根据本发明实施方式的导电材料包含 $5\sim 100$ 体积%的根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物、以及 $0\sim 95$ 体积%的金属颗粒。根据本发明实施方式的导电玻璃浆包含颗粒形式的根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物、金属颗粒和溶剂。导电材料如果以少于 5 体积%的含量包含根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物或者以高于 95 体积%的含量包含金属颗粒,则可能造成金属颗粒之间不充分的烧结,或者可能对基材提供不充分的接合(粘合)。

[0077] 一些金属颗粒在与根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物混合时提供较好的导电性。这样的金属颗粒可以包括选自银 (Ag)、银合金、铜 (Cu)、铜合金、铝 (Al)、铝合金、锡 (Sn) 和锡合金中的至少一种。在这些金属颗粒中,银 (Ag) 和/或铝 (Al) 颗粒可有效使得根据本发明实施方式的导电材料具有较低的电阻。导电材料可以优选地以10~90体积%的含量包含银 (Ag) 和铝 (Al) 中的至少一种。所得的根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物可以加速银 (Ag) 颗粒的烧结并且可以从铝 (Al) 颗粒去除表面氧化物膜。作为用于本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物的溶剂,优选 α -松油醇和二乙二醇正丁醚乙酸酯(例如,二甘醇丁醚乙酸酯),其中 α -松油醇特别有效,如同根据本发明实施方式的低温密封玻璃浆。导电玻璃浆还可以按需包含一种或多种添加剂,例如粘度调节剂和润湿剂,以控制稳定性和涂覆性。

[0078] 假设将根据本发明实施方式的导电材料或导电玻璃浆用于形成电气/电子元件中的电极/互连和/或导电接合部。在此情况下,导电材料或导电玻璃浆可以设置于或施用至通常为基材的预设部分,并在比所含无铅低熔点玻璃组合物的软化点 T_s 高出约20℃~60℃的温度下烧制。假设将要使用的金属颗粒包括易于氧化的金属。在这种情况下,烧制优选在惰性气氛或真空氛围中进行以防止金属颗粒氧化。

[0079] 根据本发明实施方式的导电材料和导电玻璃浆包含具有较低软化点和较低结晶倾向的无铅低熔点玻璃组合物,由此可以在低温下更加令人满意地软化和流动,并且可以在较低温度下烧制。具体而言,导电材料和导电玻璃浆可以在较低温度下形成电极/互连和/或导电接合部,即,可以在较低温度下烧制。这减少对环境负担,并仍然使得电气/电子元件经历较少热损伤(以具有较高功能)并提供较好的生产性(减少的节拍时间)。此外,根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物具有较好的化学稳定性。这使得电气/电子元件具有一定水平的可靠性。

[0080] (玻璃密封的元件)

[0081] 对根据本发明实施方式的玻璃密封的元件没有限制,只要包括用根据本发明实施方式的低温密封玻璃粉和低温密封玻璃浆中的任意种密封和/或接合的部分即可。玻璃密封的元件的优选实例包括通常应用于窗玻璃的真空隔离双玻璃板;以及显示板例如等离子体显示板、有机电致发光显示板和荧光显示管。玻璃粉和玻璃浆通常还可以扩展到在电气/电子元件例如石英谐振器、IC陶瓷封装和半导体传感器的接合中。

[0082] (电气/电子元件)

[0083] 对根据本发明实施方式的电气/电子元件没有限制,只要包括使用根据本发明实施方式的导电材料和导电玻璃浆中的任意种形成的电极/互连和/或导电接合部即可。电气/电子元件的优选实例包括太阳能电池、图像显示装置、多层电容器、石英谐振器、LED和多层电路板。

[0084] [实施例]

[0085] 本发明将参考以下特定实验例进行更详细的说明。然而,应当注意到,实验例不应理解为限制本发明的范围;并且在不背离本发明的精神和范围的情况下可以进行各种修改和变化。

[0086] [实验例1]

[0087] 在本实验例中,将痕量的元素周期表第13族元素的氧化物中的任意种作为附加成

分添加至包含钒氧化物、碲氧化物和银氧化物作为主成分的无铅低熔点玻璃组合物中。在该过程中, 检定该添加如何影响玻璃特性。无铅低熔点玻璃组合物基本上包含 $21\text{V}_2\text{O}_5$ - 38TeO_2 - $37\text{Ag}_2\text{O}$ - 3BaO - 1WO_3 (摩尔%) 作为制造玻璃时的配方。本文使用的元素周期表第13族元素的氧化物为 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 和 Tl_2O_3 。无铅低熔点玻璃组合物以0.3摩尔%的含量包含这些氧化物中的任一种。添加该附加成分且同时替换部分 WO_3 。即, 本文中的 WO_3 含量设定为0.7摩尔%。

[0088] 在本实验例中, 制备6种不同的无铅低熔点玻璃组合物VTA-100~VTA-105, 包括具有基础配方的一种。检定所得的无铅低熔点玻璃组合物, 并评估玻璃化、与结晶倾向相关的特性温度、以及化学稳定性。VTA-100具有 $21\text{V}_2\text{O}_5$ - 38TeO_2 - $37\text{Ag}_2\text{O}$ - 3BaO - 1WO_3 (摩尔%) 的基础玻璃配方。VTA-101~VTA-105是以0.7摩尔%的含量包含 WO_3 并以0.3摩尔%的含量分别包含 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 和 Tl_2O_3 的玻璃组合物。

[0089] (无铅低熔点玻璃组合物的制备)

[0090] 制备如表1所示的无铅低熔点玻璃组合物VTA-100~VTA-105。在表1中给出的配方是制造玻璃时的配方。本文所用的起始原料为 V_2O_5 (Shinko Chemical Co., Ltd.)、 TeO_2 (Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.)、 Ag_2O (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)、 BaCO_3 (Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.) 和 WO_3 (Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.) 的粉末。本文所用的元素周期表第13族元素的氧化物为 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 和 Tl_2O_3 的粉末, 各自由Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd. 供应。

[0091] 称量各个单独的起始原料粉末、配制并混合至约200g的总量, 并将混合物放置在石英玻璃坩埚中。将容纳起始原料粉末混合物的石英玻璃坩埚放置在玻璃熔炉中, 以每分钟约 10°C 的升温速率加热至 700°C ~ 750°C 的温度, 并在用氧化铝杆搅拌下在该温度保持一个小时以使石英玻璃坩埚中的熔体的制剂均匀化。将石英玻璃坩埚从玻璃熔炉中取回, 将熔体倒入先前加热至约 120°C 的不锈钢模具中, 并由此产生无铅低熔点玻璃组合物VTA-100~VTA-105。接下来, 将各个制备的无铅低熔点玻璃组合物粉碎为约 $10\mu\text{m}$ 的尺寸。

[0092]

[表 1]
无铅低熔点玻璃组合物的玻璃化、特性温度、结晶倾向和化学稳定性

	玻璃编号	附加成分 (0.3 摩尔%)	玻璃化	特性温度 (°C)				结晶起始温度 T _{cr}	结晶释热量 (μV)	结晶倾向的 降低	化学稳定性	
				玻璃化转变 点 T _g	屈服点 Mg	软化点 Ts	结晶点 T _{cr}				耐水测试	耐酸测试
比较 例	基础配方 ¹⁾	无	合格	167	182	216	260		12	-	合格	合格
实 施 例	元素周期表第 13 族元素的氧化物 ²⁾	VTA-101	合格	167	181	215	260		5.2	3	合格	合格
		VTA-102	合格	168	184	220	无放热结晶峰		0	5	合格	合格
		VTA-103	合格	166	183	219	288		0.5	4	合格	合格
		VTA-104	合格	166	181	218	280		2.2	4	合格	合格
		VTA-105	合格	162	180	217	261		3.5	3	合格	合格
比较 例	常规含铅玻璃 ³⁾	无	合格	313	332	386	-		-	-	不合格	不合格

1) 21V₂O₃-38TeO₂-38Ag₂O-3BaO-1WO₃ (摩尔%)
2) 21V₂O₃-38TeO₂-38Ag₂O-3BaO-0.7WO₃-0.3 附加成分 (摩尔%)
3) 84PbO-13B₂O₃-2SiO₂-1Al₂O₃ (质量%)

[0093] (玻璃化的评估)
[0094] 使所制备的无铅低熔点玻璃组合物VTA-100～VTA-105进行X射线衍射以确定是否

在粉末形式的各个玻璃组合物中发生结晶并且评估玻璃化。不经历结晶的样品被认为是令人满意地玻璃化并评估为“合格”。相反,经历结晶的样品被认为是无法具有作为玻璃化结果的均质无定形态并评估为“不合格”。

[0095] (特性温度和结晶倾向的评估)

[0096] 将所制备的无铅低熔点玻璃组合物VTA-100~VTA-105使用各个玻璃组合物的粉末进行差热分析(DTA),以评估或确定其特性温度和结晶倾向。DTA用宏单元(macrocell)系统进行,其中将约500mg的样品玻璃粉末放在宏单元中,在空气中以每分钟5℃的升温速率从室温加热至400℃以绘制图1所示的DTA曲线。基于绘制的DTA曲线,确定玻璃化转变点 T_g 、屈服点 M_g 、软化点 T_s 和结晶起始温度 T_{cry} 。此外,测量放热结晶峰的大小以确定结晶释放的热量。基于结晶起始温度 T_{cry} 和结晶释放的热量以五个等级评估如何有效地降低结晶倾向。将与具有基础配方的VTA-100玻璃相比没有提供放热结晶峰的样品评估为极好并评分为“5”。将明显地同时提供较高结晶起始温度 T_{cry} 和较少释放热量的样品评估为非常好并评分为“4”,并且将明显地提供这两个因素之一的样品评估为较好并评分为“3”。相反,将明显地同时提供较低结晶起始温度 T_{cry} 和较大释放热量的样品评估为有很大缺点并评分为“1”,并将明显地提供这两个因素之一的样品评估为有缺点并评分为“2”。具有评分“3”或更高的样品被认为具有有效降低的结晶倾向。

[0097] (化学稳定性的评估)

[0098] 将所制备的无铅低熔点玻璃组合物VTA-100~VTA-105各自进行耐水测试和耐酸测试以评估化学稳定性。玻璃测试样品是粉碎前尺寸约为10~20mm的碎玻璃。在耐水测试中,将碎玻璃在纯水中于50℃浸48小时。在耐酸测试中,将碎玻璃在1N硝酸水溶液中于室温浸24小时。在两个测试后对碎玻璃样品的外观进行视觉观察。将外观没有变化的样品评估为“合格”,而将外观改变的样品评估为“不合格”。作为比较例,使常规含铅低熔点玻璃组合物PB-100的碎玻璃进行如上测试。用作比较例的含铅低熔点玻璃组合物PB-100具有 $84PbO-13B_2O_3-2SiO_2-1Al_2O_3$ (质量%)的配方、313℃的玻璃化转变点 T_g 、332℃的屈服点 M_g 和386℃的软化点 T_s 。

[0099] 表1示出无铅低熔点玻璃组合物VTA-100~VTA-105的玻璃化、与结晶倾向相关的特性温度、以及化学稳定性的评估结果。表1还示出常规含铅低熔点玻璃组合物PB-100的评估结果。

[0100] 与含铅低熔点玻璃组合物PB-100(比较例)相比,具有基础配方的无铅低熔点玻璃组合物VTA-100(比较例)具有显著低的特性温度 T_g 、 M_g 和 T_s ,并且可以在显著低的温度下软化和流动。样品VTA-100具有非常高的化学稳定性,尽管其具有较低的特性温度。然而,样品在约260℃的温度具有结晶倾向。样品在 T_{cry} 与 T_s 之间具有约40℃的温度差,但是提供相对较大的结晶释放热量,并且在加热-烧制时较不令人满意地软化和流动。难以将样品扩展到电极/互连和导电接合部的密封和/或接合以及形成中。相对而言,包含痕量的元素周期表第13族元素的氧化物中的任意种的无铅低熔点玻璃组合物VTA-101~VTA-105(实施例)与比较例VTA-100相比仍然具有较低的结晶倾向。此外,实施例VTA-101~VTA-105的特性温度 T_g 、 M_g 和 T_s 几乎没有上升,且化学稳定性几乎没有变差。

[0101] 然而,VTA-105中包含的 Tl_2O_3 是有毒物质,且应当尽可能地避免其使用,即使以痕量进行使用。出于该原因,在元素周期表第13族元素的氧化物中,优选将 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和

In₂O₃用在VTA-101~VTA-104中。数据说明如下。在它们中,特别在VTA-103~VTA-105中,Al₂O₃、Ga₂O₃、和In₂O₃的存在对于较低结晶倾向显著有效,其中Al₂O₃最有效,之后按序为Ga₂O₃和In₂O₃。

[0102] 这些数据 and 考虑说明如下。假设无铅低熔点玻璃组合物包含钒氧化物(V₂O₅)、碲氧化物(TeO₂)和银氧化物(Ag₂O)作为主成分。这些无铅低熔点玻璃组合物,当还包含元素周期表第13族元素的氧化物中的至少一种作为附加成分时,可以特别地具有较低的结晶倾向,而没有软化点Ts的显著升高也没有化学稳定性变差。考虑到对环境负担的影响,在元素周期表第13族元素的氧化物中,优选包含的是B₂O₃、Al₂O₃、Ga₂O₃和In₂O₃,其中Al₂O₃、Ga₂O₃和In₂O₃显著有效地促成较低的结晶倾向。对于较低的结晶倾向而言,其中Al₂O₃最有效,之后按序为Ga₂O₃和In₂O₃。

[0103] [实验例2]

[0104] 在本实验例中,制备包含钒氧化物(V₂O₅)、碲氧化物(TeO₂)和银氧化物(Ag₂O)作为主成分且还包含元素周期表第13族元素的氧化物中任意种的无铅低熔点玻璃组合物。研究元素周期表第13族元素的氧化物中任意种的含量如何影响玻璃化、与结晶倾向相关的特性温度、以及化学稳定性。本文使用的元素周期表第13族元素的氧化物为Al₂O₃、Ga₂O₃和In₂O₃,其各自的含量为0~5摩尔%。

[0105] 所研究的无铅低熔点玻璃组合物的配方(摩尔%) 在表2中给出。检定无铅低熔点玻璃组合物以评估玻璃化、与结晶倾向相关的特性温度、以及化学稳定性,且结果在表3中给出。制备无铅低熔点玻璃组合物,并通过实验例1的步骤进行评估。表2和3中的VTA-106和VTA-118~VTA-122是不包含元素周期表第13族元素的氧化物的无铅低熔点玻璃组合物,并将其用作比较例。其他无铅低熔点玻璃组合物包含Al₂O₃、Ga₂O₃和In₂O₃中的至少一种。

[0106] [表2]

[0107] 无铅低熔点玻璃组合物的配方(摩尔%)

[0108]

玻璃编号	主成分			次级成分			附加成分		
	V ₂ O ₅	TeO ₂	Ag ₂ O	BaO	WO ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	In ₂ O ₃
VTA-106	20.0	40.0	40.0	-	-	-	0.0	-	-
VTA-107	20.0	40.0	39.9	-	-	-	0.1	-	-
VTA-108	20.0	40.0	39.9	-	-	-	-	0.1	-
VTA-109	20.0	39.7	40.0	-	-	-	0.3	-	-
VTA-110	20.0	40.0	39.5	-	-	-	0.5	-	-
VTA-111	20.0	40.0	39.5	-	-	-	-	0.5	-
VTA-112	20.0	40.0	39.0	-	-	-	1.0	-	-
VTA-113	20.0	40.0	39.0	-	-	-	0.5	0.5	-
VTA-114	20.0	40.0	38.0	-	-	-	2.0	-	-
VTA-115	20.0	40.0	38.0	-	-	-	1.0	1.0	-
VTA-116	20.0	39.0	38.0	-	-	-	3.0	-	-
VTA-117	20.0	39.0	36.0	-	-	-	5.0	-	-
VTA-118	20.0	39.0	36.0	5.0	-	-	-	-	-
VTA-119	20.0	39.0	36.0	-	5.0	-	-	-	-
VTA-120	20.0	37.0	33.0	5.0	5.0	-	-	-	-
VTA-121	20.0	40.0	30.0	5.0	5.0	-	-	-	-
VTA-122	30.0	30.0	30.0	5.0	-	5.0	-	-	-
VTA-123	20.0	38.9	36.0	5.0	-	-	0.1	-	-
VTA-124	20.0	39.9	30.0	5.0	5.0	-	0.1	-	-

比较例

比较例

比较例

比较例

比较例

比较例

比较例

[0109]

VTA-125	20.0	38.0	36.0	5.0	0.7	-	0.3	-	-
VTA-126	20.0	38.0	36.0	5.0	0.7	-	-	0.3	-
VTA-127	20.0	38.5	36.0	5.0	-	-	0.5	-	-
VTA-128	20.0	38.5	36.0	-	5.0	-	0.5	-	-
VTA-129	20.0	39.5	30.0	5.0	5.0	-	0.5	-	-
VTA-130	20.0	37.5	35.0	5.0	2.0	-	0.5	-	-
VTA-131	20.0	36.5	33.0	5.0	5.0	-	0.5	-	-
VTA-132	20.0	37.5	35.0	5.0	-	2.0	0.5	-	-
VTA-133	27.0	35.0	27.0	-	4.0	6.5	0.5	-	-
VTA-134	19.0	37.5	33.0	4.0	4.0	2.0	0.5	-	-
VTA-135	20.0	40.0	26.5	13.0	-	-	-	0.5	-
VTA-136	20.0	35.0	40.0	2.0	1.0	2.0	-	0.5	-
VTA-137	20.0	36.5	30.0	5.0	5.0	3.0	-	0.5	-
VTA-138	20.0	36.5	30.0	3.0	7.0	3.0	-	0.5	-
VTA-139	20.0	38.5	35.5	5.0	-	-	1.0	-	-
VTA-140	20.0	38.5	35.5	-	-	5.0	1.0	-	-
VTA-141	20.0	36.0	32.0	6.0	5.0	-	1.0	-	-
VTA-142	20.0	38.0	28.0	5.0	8.0	-	1.0	-	-
VTA-143	25.5	35.0	25.5	-	8.0	5.0	1.0	-	-
VTA-144	20.0	40.0	36.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0	-
VTA-145	20.0	38.5	35.5	5.0	-	-	0.5	0.5	-
VTA-146	20.0	40.0	29.0	5.0	5.0	-	0.5	0.5	-
VTA-147	20.0	36.0	33.0	5.0	5.0	-	0.5	0.5	-
VTA-148	20.0	36.0	33.0	5.0	5.0	-	0.5	-	0.5
VTA-149	20.0	36.0	33.0	5.0	5.0	-	0.5	0.5	0.5
VTA-150	20.0	38.0	35.0	5.0	-	-	2.0	-	-
VTA-151	20.0	37.0	31.0	5.0	5.0	-	2.0	-	-
VTA-152	17.0	34.0	34.0	6.0	5.0	2.0	1.0	1.0	-
VTA-153	20.0	37.0	35.0	5.0	-	-	3.0	-	-
VTA-154	20.0	37.0	30.0	5.0	5.0	-	3.0	-	-
VTA-155	20.0	37.0	30.0	5.0	5.0	-	-	3.0	-
VTA-156	20.0	37.0	30.0	5.0	5.0	-	1.0	1.0	1.0
VTA-157	20.0	35.0	35.0	5.0	-	-	5.0	-	-
VTA-158	20.0	37.0	28.0	5.0	5.0	-	5.0	-	-
VTA-159	20.0	37.0	28.0	5.0	5.0	-	-	5.0	-
VTA-160	20.0	37.0	28.0	5.0	5.0	-	2.0	2.0	1.0

比较例

比较例

比较例

比较例

[0110] [表3]

[0111] 无铅低熔点玻璃组合物的玻璃化、特性温度、结晶倾向和化学稳定性

[0112]

玻 璃 编 号	玻 璃 化	特性温度 (°C)				结 晶 释 放 热 量 (μV)	结 晶 倾 向 的 降 低	化学稳定性	
		玻 璃 化 转 变 点 T _g	屈 服 点 Mg	软 化 点 T _s	结 晶 起 始 温 度 T _{cry}			耐 水 测 试	耐 酸 测 试
VTA-106	合格	153	168	196	260	150	-	合格	合格
VTA-107	合格	155	169	197	295	27	4	合格	合格
VTA-108	合格	152	167	194	278	35	4	合格	合格
VTA-109	合格	153	166	195	293	17	4	合格	合格
VTA-110	合格	156	172	199	299	3	4	合格	合格
VTA-111	合格	155	170	196	285	15	4	合格	合格

比较例

[0113]

VTA-112	合格	158	175	207	305	2	4	合格	合格
VTA-113	合格	157	174	203	301	2	4	合格	合格
VTA-114	合格	162	180	214	303	3	4	合格	合格
VTA-115	合格	159	176	209	306	5	4	合格	合格
VTA-116	合格	165	188	224	310	11	4	合格	合格
VTA-117	合格	168	192	234	255	47	2	合格	合格
VTA-118	合格	167	180	218	258	33	-	合格	合格
VTA-119	合格	175	184	225	283	12	-	合格	合格
VTA-120	合格	186	203	236	285	26	-	合格	合格
VTA-121	合格	191	208	242	305	14	-	合格	合格
VTA-122	合格	224	247	284	337	7	-	合格	合格
VTA-123	合格	168	178	219	288	4	4	合格	合格
VTA-124	合格	190	205	242	325	2	4	合格	合格
VTA-125	合格	173	188	227	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-126	合格	170	186	222	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-127	合格	172	182	224	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-128	合格	179	189	229	326	1	4	合格	合格
VTA-129	合格	193	215	255	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-130	合格	177	195	235	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-131	合格	189	205	244	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-132	合格	179	199	240	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-133	合格	223	234	277	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-134	合格	200	212	263	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-135	合格	212	242	279	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-136	合格	187	204	236	316	1	4	合格	合格
VTA-137	合格	221	245	280	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-138	合格	220	241	278	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-139	合格	171	191	230	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-140	合格	174	192	237	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-141	合格	193	210	250	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-142	合格	226	238	280	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-143	合格	228	241	280	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-144	合格	177	193	226	313	2	4	合格	合格
VTA-145	合格	170	195	232	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-146	合格	197	213	253	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-147	合格	190	205	248	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-148	合格	190	203	247	无放热峰	0	5	合格	合格
VTA-149	合格	193	202	252	348	2	4	合格	合格
VTA-150	合格	177	202	245	365	0.4	4	合格	合格
VTA-151	合格	197	207	256	364	0.7	4	合格	合格
VTA-152	合格	222	236	280	385	0.5	4	合格	合格
VTA-153	合格	173	202	238	265	5	3	合格	合格
VTA-154	合格	201	211	254	315	3	3	合格	合格
VTA-155	合格	197	208	251	317	7	3	合格	合格
VTA-156	合格	200	209	253	313	6	3	合格	合格
VTA-157	合格	209	248	290	342	18	2	合格	合格
VTA-158	合格	207	221	265	295	6	2	合格	合格
VTA-159	合格	202	215	257	282	9	2	合格	合格
VTA-160	合格	203	216	260	285	7	2	合格	合格

比较例
比较例
比较例
比较例
比较例

比较例
比较例
比较例
比较例

[0114] 无铅低熔点玻璃组合物VTA-106~VTA-117为 V_2O_5 - TeO_2 - Ag_2O 三元组合物。在它们中,VTA-107~VTA-117还以0.1~5.0摩尔%的含量包含 Al_2O_3 和 Ga_2O_3 中的至少一种作为附

加成分,其中 Al_2O_3 和 Ga_2O_3 为元素周期表第13族元素的氧化物。VTA-107~VTA-117与不包含元素周期表第13族元素的氧化物的VTA-106进行比较。比较表明,以0.1~3.0摩尔%的含量包含 Al_2O_3 和 Ga_2O_3 中的至少一种的VTA-107~VTA-116具有较高的结晶起始温度 T_{cry} 和较低的结晶释放热量并且可以具有较低的结晶倾向。相反,包含5摩尔%的 Al_2O_3 的VTA-117具有的结晶释放热量小至VTA-106的约三分之一,但是倾向于具有比VTA-106更低的结晶起始温度 T_{cry} 。VTA-107~VTA-117具有目标水平的软化点 T_{s} ,即等于或低于 280°C ,尽管它们随着 Al_2O_3 和 Ga_2O_3 中至少一种的含量的增加倾向于具有比VTA-106更高的软化点 T_{s} 。与VTA-106相比,VTA-107~VTA-117的化学稳定性没有变差。综合评估VTA-107~VTA-117的软化点 T_{s} 、结晶起始温度 T_{cry} 、结晶释放热量和化学稳定性。其表明, Al_2O_3 和 Ga_2O_3 中的至少一种当以0.1~3.0摩尔%的总含量被包含时是有效的。

[0115] 除主成分 V_2O_5 、 TeO_2 和 Ag_2O 外,无铅低熔点玻璃组合物VTA-118~VTA-160还包含次级成分,该次级成分包括选自 BaO 、 WO_3 、和 P_2O_5 中的至少一种。在它们中,VTA-123~VTA-160还以0.1~5.0摩尔%的总含量包含附加成分,该附加成分包括选自 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和 In_2O_3 中的至少一种元素周期表第13族元素的氧化物。无铅低熔点玻璃组合物VTA-118~VTA-122是不包含元素周期表第13族元素的氧化物的比较例。这些比较例与比较例VTA-106相比具有较少的结晶释放热量,并且具有较低的结晶倾向,因为这些比较例包含 BaO 、 WO_3 、和 P_2O_5 中的至少一种作为次级成分。基于无铅低熔点玻璃组合物VTA-118~VTA-122的配方,向配方中添加 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和 In_2O_3 中的至少一种。结果,当无铅低熔点玻璃组合物如同VTA-123~VTA-156以0.1~3.0摩尔%的总含量包含这些成分中的至少一种时,其具有较高的结晶起始温度 T_{cry} 和较少的结晶释放热量。且无铅低熔点玻璃组合物可以具有较低的结晶倾向。

[0116] 在VTA-123~VTA-156中,VTA-123~VTA-152具有特别有效降低的结晶倾向。这些样品具有的 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和 In_2O_3 的总含量为0.1~2.0摩尔%。此外,VTA-125~VTA-127、VTA-129~VTA-135、VTA-137~VTA-143以及VTA-145~VTA-148可以具有显著较低的结晶倾向使得不具有放热结晶峰。这是因为除包括 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和 In_2O_3 中的至少一种的附加成分外,这些样品还包含 BaO 、 WO_3 和 P_2O_5 中的至少一种作为次级成分。

[0117] 其他样品VTA-123、VTA-124、VTA-128、VTA-136和VTA-144具有放热结晶峰,但是与不包含元素周期表第13族元素的氧化物的VTA-118~VTA-122相比具有显著降低的结晶倾向。这些数据表明, Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和 In_2O_3 中的至少一种,当以0.1~1.0摩尔%的总含量被包含时,最有效地促成较低的结晶倾向。以5摩尔%的总含量包含 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和 In_2O_3 中的至少一种的VTA-157~VTA-160与VTA-118~VTA-122相比具有显著较低的结晶释放热量,但是倾向于具有相等或稍微较低的结晶起始温度 T_{cry} 。与VTA-118~VTA-122相比,VTA-123~VTA-160的化学稳定性没有变差。

[0118] 随着 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和 In_2O_3 中的至少一种的总含量增加,VTA-123~VTA-160倾向于具有增加的软化点 T_{s} 。 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和 In_2O_3 中的至少一种的总含量为0.1~3.0摩尔%的VTA-118~VTA-156可以具有目标水平的软化点 T_{s} ,即 280°C 或更低。然而, Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和 In_2O_3 中的至少一种的总含量为5.0摩尔%的VTA-157无法达成目标。综合评估软化点 T_{s} 、结晶起始温度 T_{cry} 、结晶释放热量和化学稳定性。其表明, Al_2O_3 、 Ga_2O_3 和 In_2O_3 中的至少一种在以0.1~1.0摩尔%的总含量被包含时最为有效,如在VTA-123~VTA-148中。

[0119] 这些数据和考虑说明如下。假设无铅低熔点玻璃组合物包含钒氧化物(V_2O_5)、碲氧

化物(TeO_2)和银氧化物(Ag_2O)作为主成分。这些无铅低熔点玻璃组合物,当还以0.1~3.0摩尔%的总含量包含元素周期表第13族元素的氧化物中的至少一种时,可以有效地具有较低的结晶倾向。当对样品的软化点 T_s 、结晶起始温度 T_{cry} 、结晶释放热量和化学稳定性进行综合评估时,元素周期表第13族元素的氧化物中的至少一种的含量更优选为0.1~2.0摩尔%,最有效且最优选为0.1~1.0摩尔%。此外,当还包含选自 BaO 、 WO_3 、和 P_2O_5 中的至少一种作为次级成分时,玻璃组合物可以更加有效地具有仍然较低的结晶倾向。

[0120] 当还包含元素周期表第13族元素的氧化物中的至少一种时,无铅低熔点玻璃组合物可以具有较低的结晶倾向,而无论其玻璃配方如何,只要包含钒氧化物(V_2O_5)、碲氧化物(TeO_2)和银氧化物(Ag_2O)作为主成分即可。然而,对主成分 V_2O_5 、 TeO_2 和 Ag_2O 以及次级成分 BaO 、 WO_3 、和 P_2O_5 可以存在优选含量范围(配方范围),以将玻璃组合物扩展到玻璃密封的元件和电气/电子元件的密封和/或接合以及电极/互连和导电接合部的形成中。对于主成分,表2和3表明 V_2O_5 、 TeO_2 和 Ag_2O 的总含量有效地为85摩尔%或更高,且 TeO_2 和 Ag_2O 的含量各自有效地为 V_2O_5 含量的1~2倍。对于次级成分,表2和3还表明,玻璃组合物以13摩尔%或更低的含量有效地包含选自 BaO 、 WO_3 、和 P_2O_5 中的至少一种。这些可以提供软化点 T_s 为280℃或更低并且结晶起始温度 T_{cry} 比软化点 T_s 高出60℃或更多的无铅低熔点玻璃组合物。

[0121] [实验例3]

[0122] 在本实验例中,制备各自包含低热膨胀陶瓷颗粒和根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物的低温密封玻璃粉。使用玻璃粉接合相同种类的一对金属基材、一对玻璃基材或一对陶瓷基材,并用剪切应力评估一对基材是如何接合的。本文使用的无铅低熔点玻璃组合物是颗粒形式的两种不同玻璃组合物VTA-126和VTA-131(参见表2和3)。本文使用的低热膨胀陶瓷颗粒是7种不同的颗粒CF-01~CF-07(参见表4)。表4还示出低热膨胀陶瓷颗粒的密度和热膨胀系数。表2和3中的无铅低熔点玻璃组合物具有5.0~6.0g/cm³的密度以及在室温至150℃的温度范围内 160×10^{-7} ~ 195×10^{-7} /℃的热膨胀系数。本文使用的金属基材是铝(Al)、银(Ag)、铜(Cu)、镍(Ni)和铁(Fe)基材。玻璃基材是碱石灰玻璃基材,且陶瓷基材为氧化铝(Al_2O_3)基材。各个评估样品以以下方式制备。最开始,制备包含颗粒形式的无铅低熔点玻璃组合物、低热膨胀陶瓷颗粒和溶剂的低温密封玻璃浆。将浆料施用到各基材、使其干燥并进行初步烧制。之后将这对基材层压、加热并由此接合。

[0123] [表4]

[0124] 所测试的低热膨胀陶瓷颗粒的密度和热膨胀系数

[0125]

编号	低热膨胀陶瓷颗粒	密度 (g/cm ³)	热膨胀系数 (×10 ⁻⁷ /°C)
CF-01	钨酸磷酸锆 $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$	3.8	-32
CF-02	包含痕量钨酸铁的钨酸磷酸锆 包含痕量 $FeWO_4$ 的 $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$	3.8	-30
CF-03	石英玻璃 SiO_2	2.2	5
CF-04	硅酸锆 $ZrSiO_4$	4.6	45
CF-05	氧化铝 Al_2O_3	4.0	81
CF-06	莫来石 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	3.2	33
CF-07	氧化铌 Nb_2O_5	4.6	12

[0126] (低温密封玻璃浆的制备)

[0127] 将颗粒形式的无铅低熔点玻璃组合物、低热膨胀陶瓷颗粒和溶剂调配,混合并得到一系列低温密封玻璃浆。无铅低熔点玻璃组合物颗粒是粒径为约10 μ m的颗粒形式的VTA-126和VTA-131。低热膨胀陶瓷颗粒是钨酸磷酸锆 (CF-01)、含有痕量钨酸铁的钨酸磷酸锆 (CF-02)、石英玻璃 (CF-03)、硅酸锆 (CF-04)、氧化铝 (CF-05)、莫来石 (CF-06) 和氧化铌 (CF-07) 颗粒,其各自具有约10~30 μ m的粒径。将要在惰性气体或真空氛围下加热和烧制的样品包含 α -松油醇作为溶剂,且还包含异冰片基环己醇作为粘度调节剂。将要在空气中烧制的样品包含二乙二醇正丁醚乙酸酯作为溶剂,并还包含乙基纤维素作为树脂粘合剂。将无铅低熔点玻璃组合物颗粒和低热膨胀陶瓷颗粒以100:0、90:10、80:20、70:30、60:40、50:50、40:60和30:70的八种不同比率(体积%)进行调配,以给出相应的低温密封玻璃浆。低温密封玻璃浆制备成具有约80质量%的固含量。“固含量”是指无铅低熔点玻璃组合物颗粒和低热膨胀陶瓷颗粒的总含量。

[0128] (评估样品的制备)

[0129] 图2示出如何制备各个评估样品。

[0130] 最开始,制备包括接合面2并具有5mm直径和5mm厚度的圆柱形基材1(步骤(a))。

[0131] 接下来,用低温密封玻璃浆3通过点胶 (dispensing) 涂覆圆柱形基材1的接合面2(步骤(b))。

[0132] 将所得的物品在空气中在120°C~150°C下干燥。将其放置在电炉中,在惰性气体(氮)或空气中以每分钟10°C的升温速率加热至220°C,保持15分钟,以与上述相同的升温速率加热至比所含无铅低熔点玻璃组合物的软化点 T_s 高出约50°C的温度,保持15分钟,并由此在圆柱形基材1的接合面2上形成低温密封玻璃粉4(步骤(c))。具体而言,将包含无铅低熔点玻璃组合物VTA-126和VTA-131的玻璃浆分别加热至270°C和295°C。

[0133] 将所得的物品放置在厚度为3~5mm并包括与圆柱形基材1相同类型材料的板式基材5上,用耐热夹紧固于其上,在惰性气体(氮)或空气中以每分钟10°C的升温速率加热至270°C或295°C,保持15分钟,并得到接合物品(步骤(d))。

[0134] 使接合物品进行剪切应力测量。将使用铜(Cu)或铁(Fe)基材的样品在惰性气(氮)氛中加热,并将使用其他基材的样品在空气中加热。在考虑到将要接合的基材的热膨胀系数的情况下选择低温密封玻璃浆中无铅低熔点玻璃组合物颗粒和低热膨胀陶瓷颗粒之间

的调配比以及低热膨胀陶瓷颗粒的类型。所使用基材的热膨胀系数为 $224 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (铝 (Al))、 $197 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (银 (Ag))、 $164 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (铜 (Cu))、 $133 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (镍 (Ni))、 $127 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (铁 (Fe))、 $88 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (碱石灰玻璃) 和 $81 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (氧化铝 (Al_2O_3))。

[0135] [接合评估]

[0136] 检定各个使用低温密封玻璃浆制备的接合物品,以测量并评估剪切应力。在剪切应力评估中,将剪切应力为30MPa或更高的样品评估为“优异”,将剪切应力为20~30MPa的样品评估为“较好”,将剪切应力为10~20MPa的样品评估为“中等”,并将剪切应力小于10MPa的样品评估为“不合格”。

[0137] 包括不同基材的接合物品中的剪切应力的评估结果显示在表5~11中。对于铝 (Al) 基材之间的接合物品,评估结果显示在表5中;对于银 (Ag) 基材之间的接合物品,评估结果显示在表6中;对于铜 (Cu) 基材之间的接合物品,评估结果显示在表7中;对于镍 (Ni) 基材之间的接合物品,评估结果显示在表8中;对于铁 (Fe) 基材之间的接合物品,评估结果显示在表9中;对于碱石灰玻璃基材之间的接合物品,评估结果显示在表10中;并且对于氧化铝 (Al_2O_3) 基材之间的接合物品,评估结果显示在表11中。

[0138] [表5]

[0139] 所评估的铝基材之间的接合物品的剪切应力

[0140]	无铅低熔点玻璃组合物的量(体积%)		100	90	80
	低热膨胀陶瓷颗粒的量(体积%)		0	10	20
	VTA-126	CF-04	优异	优异	优异
		CF-05	优异	优异	优异
		CF-06	优异	优异	优异
	VTA-131	CF-04	优异	优异	优异
		CF-05	优异	优异	优异
		CF-06	优异	优异	优异

[0141] [表6]

[0142] 所评估的银基材之间的接合物品的剪切应力

[0143]	无铅低熔点玻璃组合物的量(体积%)		100	90	80
	低热膨胀陶瓷颗粒的量(体积%)		0	10	20
	VTA-126	CF-04	优异	优异	优异
		CF-05	优异	优异	优异
		CF-06	优异	优异	优异
	VTA-131	CF-04	优异	优异	优异
		CF-05	优异	优异	优异
		CF-06	优异	优异	优异

[0144] [表7]

[0145] 所评估的铜银基材之间的接合物品的剪切应力

[0146]	无铅低熔点玻璃组合物的量(体积%)		80	70	60
	低热膨胀陶瓷颗粒的量(体积%)		20	30	40
	VTA-126	CF-04	较好	优异	优异
		CF-06	较好	优异	优异
		CF-07	优异	优异	较好
	VTA-131	CF-04	较好	较好	较好
		CF-06	较好	较好	较好
		CF-07	较好	较好	较好

[0147] [表8]

[0148] 所评估的镍基材之间的接合物品的剪切应力

[0149]	无铅低熔点玻璃组合物的量(体积%)		70	60	50
	低热膨胀陶瓷颗粒的量(体积%)		30	40	50
	VTA-126	CF-03	较好	优异	较好
		CF-06	较好	较好	优异
		CF-07	较好	优异	优异
	VTA-131	CF-03	较好	优异	较好
		CF-06	较好	较好	优异
		CF-07	较好	优异	优异

[0150] [表9]

[0151] 所评估的铁基材之间的接合物品的剪切应力

[0152]	无铅低熔点玻璃组合物的量(体积%)		70	60	50
	低热膨胀陶瓷颗粒的量(体积%)		30	40	50
	VTA-126	CF-01	优异	优异	优异
		CF-02	优异	优异	优异
		CF-03	较好	较好	优异
	VTA-131	CF-01	优异	优异	优异
		CF-02	优异	优异	优异
		CF-03	较好	较好	优异

[0153] [表10]

[0154] 所评估的碱石灰玻璃基材之间的接合物品的剪切应力

[0155]	无铅低熔点玻璃组合物的量 (体积%)		60	50	40	30
	低热膨胀陶瓷颗粒的量 (体 积%)		40	50	60	70
	VTA-126	CF-01	较好	优异	较好	不合格
		CF-02	较好	优异	较好	不合格
	VTA-131	CF-01	较好	优异	较好	不合格
		CF-02	较好	优异	较好	不合格

[0156] [表11]

[0157] 所评估的氧化铝基材之间的接合物品的剪切应力

[0158]	无铅低熔点玻璃组合物的量 (体积%)		60	50	40	30
	低热膨胀陶瓷颗粒的量 (体 积%)		40	50	60	70
	VTA-126	CF-01	较好	优异	较好	不合格
		CF-02	较好	优异	较好	不合格
	VTA-131	CF-01	较好	优异	较好	不合格
		CF-02	较好	优异	较好	不合格

[0159] 参照表5,所测试的铝 (Al) 基材之间的接合物品以0~20体积%的不同含量(调配量)采用低热膨胀陶瓷颗粒CF-04或CF-05(参见表4)并以100~80体积%的不同含量采用无铅低熔点玻璃组合物VTA-126或VTA-131。数据表明,这些样品在所有条件下提供优异的结果,具有非常高的接合强度和对铝 (Al) 非常好的粘合性,且即使在使用VTA-126或VTA-131时也提供相似的结果。参照表6,银 (Ag) 基材之间的接合物品也提供优异的结果,且构成性的玻璃粉具有非常高的接合强度和对银 (Ag) 非常好的粘合性,如同对铝 (Al) 的粘合性。

[0160] 参照表7,所测试的铜 (Cu) 基材之间的接合物品以20~40体积%的不同含量(调配量)采用低热膨胀陶瓷颗粒CF-04、CF-05和CF-06(参见表4)并以80~60体积%的不同含量采用无铅低熔点玻璃组合物VTA-126和VTA-131。这些样品在所有条件下提供较好或更好的结果。采用VTA-126的玻璃粉,当还包含的CF-04或CF-06含量(量)增加时,提供更高的接合强度和对铜 (Cu) 更好的粘合性。这是因为玻璃粉变得具有适合铜 (Cu) 的热膨胀系数。相反,使用CF-07的玻璃粉提供相反的结果。这是因为CF-07与CF-04和CF-06相比具有非常低的热膨胀系数。相反,使用VTA-131的样品,与使用VTA-126的样品不同,在各调配比之间没有显著的剪切应力差异。这可能是因为使用VTA-131的样品在更高温度下加热和接合,而这加速铜 (Cu) 经VTA-131的氧化。

[0161] 参照表8,所测试的镍 (Ni) 基材之间的接合物品以30~50体积%的不同含量(量)采用低热膨胀陶瓷颗粒CF-03、CF-06和CF-07(参见表4)并以70~50体积%的不同含量采用无铅低熔点玻璃组合物VTA-126和VTA-131。样品在所有条件下提供较好或更好的结果,并且即使在使用VTA-126和VTA-131时也提供相似的结果。使用CF-03的样品,当以40体积%的

含量(量)包含CF-03时,具有最高的剪切应力并提供非常高的接合强度和对镍(Ni)基材非常好的粘合性。数据表明,以递增含量(量)使用CF-06和CF-07的样品具有越高(递增的)剪切应力并提供越高的接合强度和对镍(Ni)基材越好的粘合性。这可能是因为样品变得具有适合镍(Ni)的热膨胀系数。

[0162] 参照表9,所测试的铁(Fe)基材之间的接合物以30~50体积%的不同含量(量)采用低热膨胀陶瓷颗粒CF-01~CF-03(参见表4)并以70~50体积%的不同含量采用无铅低熔点玻璃组合物VTA-126和VTA-131。样品在所有条件下提供较好或更好的结果,并且即使在使用VTA-126和VTA-131时也提供相似的结果。数据表明,使用CF-01和CF-02的样品具有高剪切应力,而不论其含量(量)多少,并提供非常高的接合强度和对铁(Fe)非常好的粘合性。这可能是因为如下原因。CF-01和CF-02具有如表4陶瓷颗粒中最低的热膨胀系数,并仍然具有对VTA-126和VTA-131较好的润湿性和粘合性。所得的低温密封玻璃粉可以容易地具有适合铁(Fe)基材的热膨胀系数的有效降低的热膨胀系数。数据还表明,使用CF-03的样品与使用CF-01和CF-02的样品相比不具有如此显著的结果,随着CF-03含量(量)的递增,具有递增的剪切应力并提供更高的接合强度以及对铁(Fe)基材更好的粘合性。这也是因为样品变得具有适合铁(Fe)的热膨胀系数。

[0163] 参照表10,所测试的碱石灰玻璃基材之间的接合物以40~70体积%的不同含量(量)采用低热膨胀陶瓷颗粒CF-01和CF-02(参见表4)并以60~30体积%的不同含量采用无铅低熔点玻璃组合物VTA-126和VTA-131。在CF-01与CF-02之间,以及在VTA-126和VTA-131之间,剪切应力几乎没有差异。样品在以40~60体积%的含量(量)包含CF-01或CF-02并以60~40体积%的含量(量)包含VTA-126和VTA-131时在所有条件下提供较好或更好的结果。样品当以50体积%的含量包含CF-01或CF-02时具有最高的剪切应力并提供非常高的接合强度和对碱石灰玻璃基材非常好的粘合性。样品当以60体积%或更高的含量(量)包含CF-01或CF-02时具有较低的剪切应力,并在70体积%的含量时评估为不合格。这是因为以下原因。假设玻璃粉相对于CF-01或CF-02的含量(量)以过低的含量(量)包含VTA-126和VTA-131。在这种情况下,玻璃粉作为低温密封玻璃粉不令人满意地软化和流动,对碱石灰玻璃基材具有较差的粘合性和接合特性,并且无法具有较好的剪切应力。参照表11,氧化铝(Al_2O_3)基材之间的接合物也提供与碱石灰玻璃基材之间的接合物相似的剪切应力评估结果。这是因为氧化铝(Al_2O_3)和碱石灰玻璃具有相似水平的热膨胀系数。这些结果和考虑表明,将低温密封玻璃粉设计成以40体积%或更高的含量(量)包含根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物并以60体积%或更低的含量(量)包含低热膨胀陶瓷颗粒较为重要。所测试的碱石灰玻璃基材之间以及氧化铝(Al_2O_3)基材之间的接合采用包含作为溶剂的二乙二醇正丁醚乙酸酯和作为树脂粘合剂的乙基纤维素的低温密封玻璃浆。对于进一步的测试,接合物通过制备包含作为溶剂的 α -松油醇和作为粘度调节剂的异冰片基环己醇而非上述成分的低温密封玻璃浆并在空气中执行加热而制备。使所制备的接合物以相似的方式进行剪切应力评估并发现容易具有更高的剪切应力。这是因为在接合部的低温密封玻璃粉包含较少量的残留气泡。数据表明, α -松油醇作为溶剂不仅在惰性气氛中有效而且在空气中有效。

[0164] 这些数据表明,根据本发明实施方式的低温密封玻璃粉有效地包含40~100体积%的根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物和0~60体积%的低热膨胀陶瓷颗

粒。数据还表明,低热膨胀陶瓷颗粒可以选自各自为颗粒形式的钨酸磷酸锆($Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$)、石英玻璃(SiO_2)、硅酸锆($ZrSiO_4$)、氧化铝(Al_2O_3)、莫来石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、和氧化铌(Nb_2O_5)。具体而言,低温密封玻璃粉更有效地包含钨酸磷酸锆($Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$)和/或主要包含钨酸磷酸锆($Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$)的化合物,以仍然较少经历热膨胀。该成分的含量优选为30~50体积%。根据本发明实施方式的低温密封玻璃浆可以包含可选自 α -松油醇和/或二乙二醇正丁醚乙酸酯的溶剂,其中 α -松油醇更有效。

[0165] [实验例4]

[0166] 在本实验例中,制备包含根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物以及金属颗粒的导电材料。使用导电材料接合相同种类的金属基材对,并用金属基材之间的电阻(接触电阻)来评估金属基材如何接合。本文使用的无铅低熔点玻璃组合物为VTA-130(参见表2和3),且金属颗粒为银(Ag)、铜(Cu)、铝(Al)和锡(Sn)的4种不同颗粒。金属基材是铝(Al)、银(Ag)和铜(Cu)的基材。各个评估样品以以下方式制备。最开始,制备包含无铅低熔点玻璃组合物颗粒、金属颗粒和溶剂的导电玻璃浆。将其施用至一对基材的两个基材,干燥,初步烧制。之后将两个基材层压、加热并由此接合。

[0167] (导电玻璃浆的制备)

[0168] 将无铅低熔点玻璃组合物颗粒、金属颗粒和溶剂调配并混合,以得到各个导电玻璃浆。本文使用的无铅低熔点玻璃组合物颗粒是粒径为约 $10\mu m$ 的颗粒形式的VTA-130。金属颗粒是平均粒径为约 $1.5\mu m$ 的球形(球状)银(Ag)颗粒、平均粒径为约 $20\mu m$ 的球形铜(Cu)颗粒、平均粒径为约 $10\mu m$ 的球形铝(Al)颗粒和平均粒径为约 $25\mu m$ 的球形锡(Sn)颗粒。溶剂为添加有异冰片基环己醇作为粘度调节剂的 α -松油醇。无铅低熔点玻璃组合物颗粒和金属颗粒以100:0、80:20、60:40、40:60和20:80五种不同的调配比(体积%)调配,以制备相应的导电玻璃浆。制备导电玻璃浆,从而具有约80质量%的固含量。“固含量”是指无铅低熔点玻璃组合物颗粒和金属颗粒的总含量。

[0169] (评估样品的制备)

[0170] 各对金属基材之间的接触电阻通过实验例3的步骤如同实验例3制备评估样品而进行测量。具体而言,本实验例采用与图2所示相似的评估样品及其制备方法。

[0171] 最开始,制备包括接合面2'并具有5mm直径和5mm厚度的圆柱形金属基材1'(步骤(a))。

[0172] 接下来,使用低温密封玻璃浆3'通过点胶涂覆圆柱形金属基材1'的接合面2'(步骤(b))。

[0173] 将所得的物品在空气中在 $120^\circ C \sim 150^\circ C$ 下干燥。将其放置在电炉中,在惰性气体(氮或氩)中以每分钟 $10^\circ C$ 的升温速率加热至 $220^\circ C$,保持15分钟,以与上述相同的升温速率加热至比所含无铅低熔点玻璃组合物的软化点 T_s 高出约 $40^\circ C$ 的温度,保持10分钟,并由此形成圆柱形金属基材1'的接合面2'上的低温密封玻璃粉4'(步骤(c))。本实验例采用无铅低熔点玻璃组合物VTA-130,并执行加热至比软化点 T_s 高出约 $40^\circ C$ 的温度 $280^\circ C$ 。将所得的物品放置在厚度为1~3mm并包括与圆柱形基材1'相同类型材料的板式金属基材5'上,用耐热夹紧固于其上,在惰性气体(氮)中以每分钟 $10^\circ C$ 的升温速率加热至 $280^\circ C$,保持30分钟,得到接合物品(步骤(d))。

[0174] 使接合物品进行金属基材间接触电阻的测量。

[0175] [接合评估]

[0176] 检定各个所制备的接合物以通过四探针法测量金属基材之间的接触电阻(电阻)。作为比较,还进行使用无铅锡焊料进行的金属基材的接合。用焊料接合的接合物品的接触电阻,对于铝(Al)基材之间的接合(Al/Al接合)为 $3.2 \times 10^{-3} \Omega/\text{mm}^2$,对于银(Ag)基材之间的接合(Ag/Ag接合)为 $4.7 \times 10^{-6} \Omega/\text{mm}^2$,并且对于铜(Cu)基材之间的接合(Cu/Cu接合)为 $5.0 \times 10^{-6} \Omega/\text{mm}^2$ 。Al/Al接合具有比Ag/Ag接合以及Cu/Cu接合高出约三个数量级的接触电阻。这是因为在Al基材表面上形成具有高电阻的天然氧化物层。

[0177] 通常而言,使用各个包含无铅低熔点玻璃组合物VTA-130和Ag金属颗粒的导电材料来进行Al/Al接合、Ag/Ag接合以及Cu/Cu接合。图3示出接触电阻如何根据VTA-130和Ag的含量而变化。在Al/Al接合以及Ag/Ag接合中,在较大的VTA-130和Ag含量范围内,接触电阻达到 $10^{-6} \Omega/\text{mm}^2$ 的量级,对含量几乎没有依赖性。相反,在Cu/Cu接合中,接触电阻随着Ag含量的增加和VTA-130含量的降低而降低,并在约30体积%或更高的Ag含量以及约70体积%或更低的VTA-130含量达到 $10^{-6} \Omega/\text{mm}^2$ 的量级。在Al/Al接合中,VTA-130与Al基材反应以去除Al基材表面上的天然氧化物层并在Al与V之间在界面处形成 Al_3V 或另一合金。VTA-130在与Al反应以释放V(钒)时从中析出金属Ag。当Al基材以其间较小的距离进行接合时,析出的金属Ag在Al基材之间建立连接。出于该原因,即使不包含Ag颗粒而只包含VTA-130的玻璃浆也提供较低的接触电阻。此外,测试数据表明,当使用还包含Ag颗粒的玻璃浆时,VTA-130与Ag颗粒反应,促进Ag颗粒之间的颈缩(necking)。这可能是因为Ag在VTA-130中具有一定溶解度,并且在通过加热而接合时,溶解在因加热而软化并流动的VTA-130中。Ag随着温度降低而析出并引起Ag颗粒之间的颈缩。在Al/Al接合中,与根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物相关的上述两个反应很可能在较大VTA-130含量范围和Ag含量范围内引起 $10^{-6} \Omega/\text{mm}^2$ 量级的接触电阻,几乎不依赖于含量。Ag/Ag接合中的接触电阻以与Al/Al接合相似的方式表现。这是因为Al/Al接合中的第二个反应,即Ag颗粒与VTA-130之间的反应也对Ag基材发生,且金属Ag在Ag基材与VTA-130之间的界面上析出。当Ag基材以其间较小的距离进行接合时,析出的金属Ag在Ag基材之间建立连接。出于该原因,即使不包含Ag颗粒而只包含VTA-130的玻璃浆也提供较低的接触电阻。即使当使用还包含Ag颗粒的导电玻璃浆时,如同在Al/Al接合中VTA-130促进Ag颗粒之间的颈缩,并且这在较大VTA-130含量范围和Ag含量范围内实现 $10^{-6} \Omega/\text{mm}^2$ 量级的接触电阻,几乎不依赖于含量。在Cu/Cu接合中,Ag颗粒的颈缩主要促成导电路径的形成,与Al/Al接合和Ag/Ag接合不同。因此,接触电阻随着Ag颗粒含量的增加而降低并且在30体积%或更多的Ag颗粒含量下实现 $10^{-6} \Omega/\text{mm}^2$ 的量级。

[0178] 另外,使用各自包含无铅低熔点玻璃组合物VTA-130和Cu金属颗粒的导电材料进行Al/Al接合、Ag/Ag接合以及Cu/Cu接合。图4示出接触电阻如何基于导电材料中VTA-130和Cu的含量而变化。在Al/Al接合以及Ag/Ag接合中,接触电阻随着Cu含量的增加和VTA-130含量的降低而逐渐增加,并在40体积%或更高的Cu含量和60体积%或更低的VTA-130含量下显著降低。相对而言,接触电阻在约30体积%或更低的Cu含量和约70体积%或更高的VTA-130含量下达到 $10^{-6} \Omega/\text{mm}^2$ 的量级。在Cu/Cu接合中,接触电阻随着Cu含量的增加和VTA-130含量的降低而降低,但是在40体积%或更高的Cu含量和60体积%或更低的VTA-130含量下显著增加,如同在Al/Al接合以及Ag/Ag接合中。Cu/Cu接合与Al/Al接合和Ag/Ag接合相比提供更高的接触电阻。该现象因为VTA-130软化、流动并由此氧化Cu颗粒和Cu基材以在其表面

上形成氧化物层而发生。

[0179] Al/Al接合、Ag/Ag接合以及Cu/Cu接合还使用各自包含无铅低熔点玻璃组合物VTA-130和Al金属颗粒的导电材料进行实施。图5示出接触电阻如何基于导电材料中VTA-130和Al的含量而变化。在使用VTA-130和Al颗粒的Al/Al接合、Ag/Ag接合以及Cu/Cu接合中,接触电阻以与使用Cu金属颗粒的样品相似的方式变化和表现,但是与使用Cu金属颗粒的样品相比更低。具体而言,在Al/Al接合以及Ag/Ag接合中,接触电阻在约60体积%或更低的Al含量和约40体积%或更高的VTA-130含量下达到 $10^{-6} \Omega/\text{mm}^2$ 的量级。在Cu/Cu接合中,接触电阻与Al/Al接合以及Ag/Ag接合相比更高,如同在使用Cu颗粒的样品中,但是与使用Cu颗粒的样品相比更低。这是因为Cu颗粒更易于被根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物氧化。在40体积%或更高的Al含量以及60体积%或更低的VTA-130含量下,本文的样品与使用Ag金属颗粒的样品相比具有更高的接触电阻。这是因为Ag颗粒与Al颗粒相比更易于因无铅低熔点玻璃组合物而颈缩。

[0180] Al/Al接合、Ag/Ag接合和Cu/Cu接合还使用各自包含无铅低熔点玻璃组合物VTA-130和Sn金属颗粒的导电材料进行。图6示出接触电阻如何基于导电材料中VTA-130和Sn的含量而变化。在使用VTA-130和Sn颗粒的Ag/Ag接合以及Cu/Cu接合中,接触电阻提供与使用Ag金属颗粒的样品相似的结果。在Ag/Ag接合中,接触电阻在较大的VTA-130和Sn的含量范围内达到 $10^{-6} \Omega/\text{mm}^2$ 的量级,几乎不依赖于含量。在Cu/Cu接合中,接触电阻在20体积%或更高的Sn含量以及80体积%或更低的VTA-130含量下达到 $10^{-6} \Omega/\text{mm}^2$ 的量级。这是因为金属Sn具有232℃的熔点,且其颗粒在通过加热而接合时熔融接合至Ag基材或Cu基材,如同使用焊料。在Al/Al接合中,Al基材表面上有天然氧化物层。由于此,使用焊料的接合无法提供较好的导电性,但是同时包含VTA-130和Sn的样品因VTA-130的存在而可以提供较低的接触电阻。接触电阻表现如下。接触电阻随Sn含量的增加以及VTA-130含量的降低而增加,但是在约60体积%或更高的Sn含量和约40体积%或更低的VTA-130含量下降低。

[0181] 这些结果和考虑表明,根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物可以扩展到导电材料和相应的导电玻璃浆中,从而形成导电接合部,以在金属基材之间建立连接(导电)。在本实验例中,将VTA-130代表性地描述为根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物。明显地,根据本发明实施方式的其它无铅低熔点玻璃组合物也可以具有相似的特性。同样地,将Ag、Cu、Al和Sn代表性地描述为将要包含在导电材料或相应导电玻璃浆中的金属颗粒。然而,应当注意到,本发明不仅可以在这些金属上,而且可以在它们的合金上提供相似的性能。通常施用焊料来在金属基材之间形成导电接合部。考虑到与焊料的区别,Ag颗粒和Al颗粒可有效作为将要包含在导电材料或相应导电玻璃浆中的金属颗粒。焊料几乎无法在表面具有天然氧化物层的Al基材和其他金属基材上建立较好的导电接合部。相反,根据本发明实施方式的导电材料和导电玻璃浆即使在这样的金属基材上也能建立较好的导电接合(导电接合部)。这通过根据本发明实施方式的构成性无铅低熔点玻璃组合物的作用而实现。

[0182] 数据表明,根据本发明实施方式的导电材料和相应导电玻璃浆对于各种电子元件中导电接合部的低温形成非常有效。当将要接合或密封的部分具有导电性时,根据本发明实施方式的导电材料和相应导电玻璃浆也可用作低温密封玻璃粉和相应的低温密封玻璃浆,如实验例3中所述的。

[0183] [实验例5]

[0184] 在本实验例中,制备各自包含根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物和金属颗粒的导电材料。使用导电材料,在不同基材上形成电极/互连,并对其进行检定以评估电阻(互连电阻)以及对基材的粘合性。本文使用的无铅低熔点玻璃组合物和金属颗粒分别为VTA-141(参见表2和3)和银(Ag)颗粒。所使用的基材是氧化铝(Al_2O_3)基材、硼硅酸盐玻璃基材、硅(Si)基材、铁素体基材和聚酰亚胺基材。各个评估样品以以下方式制备。最开始,制备包含无铅低熔点玻璃组合颗粒、金属颗粒和溶剂的导电玻璃浆。将导电玻璃浆施用至各个基材,使其干燥并初步烧制以形成电极/互连。

[0185] (导电玻璃浆的制备)

[0186] 将无铅低熔点玻璃组合颗粒、金属颗粒和溶剂调配,混合,并得到一系列导电玻璃浆。本文使用的无铅低熔点玻璃组合颗粒是粒径为约 $10\mu\text{m}$ 的VTA-141颗粒,且金属颗粒是平均粒径为约 $1.5\mu\text{m}$ 的球形银(Ag)颗粒。溶剂为添加有异冰片基环己醇作为粘度调节剂的 α -松油醇。表12示出无铅低熔点玻璃组合VTA-141颗粒与Ag金属颗粒之间的调配比。以表12给出的调配比制备7种不同的导电玻璃浆。导电玻璃浆制备成具有约80质量%的固含量。“固含量”是指无铅低熔点玻璃组合颗粒和金属颗粒的总含量。

[0187] (评估样品的制备)

[0188] 使用如表12中的7种导电玻璃浆EP-01~EP-07,以图7所示的互连图案形成电极/互连。参照图7,本文所用的基材6是氧化铝(Al_2O_3)基材、硼硅酸盐玻璃基材、硅(Si)基材、铁素体基材和聚酰亚胺基材中的任意种。互连7~13分别相应于表12中的EP-01~EP-07。最开始,将各个单独的导电玻璃浆通过丝网印刷法施用到各个基材上以形成尺寸为 $2\text{mm}\times 30\text{mm}$ 的图案,并在空气中于 $120\sim 150^\circ\text{C}$ 干燥。该工序中的图案具有 $30\sim 40\mu\text{m}$ 的厚度。将其放置在电炉中,以每分钟 10°C 的升温速率加热至 220°C ,保持30分钟,以与上述相同的升温速率进一步加热至比相应无铅低熔点玻璃组合物的软化点 T_s 高出约 50°C 的温度,保持20分钟,并由此在基材6上形成互连7~13。本实验例采用无铅低熔点玻璃组合VTA-141,并将样品加热至 300°C ,即比软化点 T_s 高出约 50°C 的温度。

[0189] (互连电阻的评估)

[0190] 如上所述,使用具有表12中所示调配比的7种导电玻璃浆EP-01~EP-07在各个基材上形成互连7~13。各个互连的互连电阻通过四探针法测定。

[0191] [表12]

[0192] 电极/互连中无铅低熔点玻璃组合物和金属颗粒的含量(量)

[0193]	电极/互连编号	无铅低熔点玻璃组合物 VTA-141 (体积%)	Ag 金属颗粒 (体积%)	附注
	EP-01	5	95	图 7 中的互连 7
	EP-02	10	90	图 7 中的互连 8
	EP-03	15	85	图 7 中的互连 9
	EP-04	20	80	图 7 中的互连 10
	EP-05	30	70	图 7 中的互连 11
	EP-06	40	60	图 7 中的互连 12
	EP-07	50	50	图 7 中的互连 13

[0194] (粘合性的评估)

[0195] 使互连7~13进行剥离测试以评估对基材的粘合性。将剥离带施用至基材上的各个互连,然后剥离。将互连不从基材上剥离且不破裂的样品评估为“合格”。相反,将互连剥离和/或破裂的样品评估为“不合格”。

[0196] 通常而言,使用各自包含无铅低熔点玻璃组合物VTA-141和Ag金属颗粒的导电材料在各个基材上形成互连。图8示出互连的互连电阻如何根据导电材料中的VTA-141和Ag的含量而改变。所测试的基材为5种基材,即 Al_2O_3 基材、硼硅酸盐玻璃基材、Si基材、铁素体基材和聚酰亚胺基材。然而,在基材间几乎没有发现互连电阻差异。互连电阻随着Ag含量的增加和VTA-141含量的降低而降低,并在70~95体积%的Ag含量和30~5体积%的VTA-141含量下达到 $10^{-6} \Omega/\text{mm}^2$ 的量级。互连电阻在约85~90体积%的Ag含量以及约10~15体积%的VTA-141含量下达到其最低水平。根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物可以令人满意地软化和流动,并由此在形成互连时促进Ag颗粒的颈缩,如上所述。因此,本发明使得能够在如此的低温(例如,在本实验例中为300℃)下形成电极/互连,其中所得的电极/互连具有显著低的互连电阻。在本实验例中研究五种不同的基材,即 Al_2O_3 基材、硼硅酸盐玻璃基材、Si基材、铁素体基材和聚酰亚胺基材。可以容易地推断,本发明也适用于其他基材。

[0197] 表13示出在基材上形成的互连的剥离测试结果。对VTA-141的含量为10体积%或更高且Ag金属颗粒的含量为90体积%或更低的无铅低熔点玻璃组合物,样品被评估为合格,并且提供对于任何类型基材的较好粘合性,如表13中EP-02~EP-07的数据所表明的。然而,在5体积%的VTA-141含量和95体积%的Ag含量下,样品遭受互连剥离,被评估为不合格,并被认为是具有不充分的粘合性。这些结果表明,导电材料中的无铅低熔点玻璃组合物在形成互连时令人满意地软化和流动,并因而与基材接合并密切接触;但是玻璃组合物如果以过低含量存在则与基材的接触不充分。这表明,导电材料优选地以10体积%或更高的含量包含无铅低熔点玻璃组合物。然而,应当注意的是,如果可以做出改良例如在形成互连时加压,即使以5体积%的含量包含无铅低熔点玻璃组合物的导电材料也可能充分地提供较好的粘合性。

[0198] [表13]

[0199] 电极/互连的剥离测试结果

[0200]

电极 / 互连 编号	Al ₂ O ₃ 基材	硼硅酸盐玻 璃基材	硅基材	铁氧体基材	聚酰亚胺基 材
EP-01	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格
EP-02	合格	合格	合格	合格	合格
EP-03	合格	合格	合格	合格	合格
EP-04	合格	合格	合格	合格	合格
EP-05	合格	合格	合格	合格	合格
EP-06	合格	合格	合格	合格	合格
EP-07	合格	合格	合格	合格	合格

[0201] 如上所表明的,根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物可以有效地扩展到导电材料和相应导电玻璃浆中,以在低温下形成电极/互连。在本实验例中,将VTA-141用作并描述为代表性的无铅低熔点玻璃组合物。然而,明显的是,根据本发明实施方式的其他无铅低熔点玻璃组合物也可以具有相似水平的性能。同样地,在本实验例中使用Ag颗粒作为将要包含在导电材料和相应导电玻璃浆中的金属颗粒。同样,明显的是,本发明不限于此,也可以适用于Ag合金、Cu、Al和Sn及其合金。以上评估和考虑表明,根据本发明实施方式的导电材料和相应导电玻璃浆对于各种电子元件中电极/互连的低温形成非常有效。

[0202] [实验例6]

[0203] 在本实验例中,将真空隔离双层玻璃板代表性地制备为根据本发明的实施方式的玻璃密封的元件。具体而言,使用一对碱石灰玻璃基材和根据本发明实施方式的低温密封玻璃粉来制备真空隔离双层玻璃板。评估根据本发明实施方式的低温密封玻璃粉是否可以适用以及如何适用。在本实验例中,使用低温密封玻璃浆来形成低温密封玻璃粉。

[0204] 图9A是所制备的真空隔离双层玻璃板的示意性平面图。图9B是在与密封部邻近的一个部分中沿着图9A中A-A线取得的截面的放大图。

[0205] 如图9A所示,真空隔离双层玻璃板包括碱石灰玻璃基材15和布置成带间隙(空间)与基材15重叠的另一碱石灰玻璃基材16(参见图9B)。该面板还包括在基材15和16的圆周部分的密封部14。该面板包括在两个基材15与16之间的多个间隔物18。间隔物18在二维上布置并均匀隔开。碱石灰玻璃基材16包括排气口20。两个基材15与16之间的间隙已经使用真空泵(未示出)经由排气口20而排空。排气口20用盖21封盖。

[0206] 如图9B所示,面板在外周部(边缘部)包括密封部14的一对碱石灰玻璃基材15与16之间包括空间(间隙)17。将空间17保持于真空。密封部14已经使用根据本发明实施方式的低温密封玻璃粉密封。真空隔离双层玻璃板通常可以扩展到建筑窗玻璃和商用冷藏器和冷冻器的门。根据本发明实施方式的用于形成密封部14的低温密封玻璃粉,除根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物外,还包含低热膨胀陶瓷颗粒,以具有适合碱石灰玻璃基材15和16的热膨胀系数的热膨胀系数。碱石灰玻璃基材15和16具有高达约500℃的温度的耐热性,并且密封部14可以在与该温度相等或低于该温度的温度下形成。碱石灰玻璃基材15和16在快速加热或快速冷却时易于不合格。为防止该情况,密封中的加热和冷却须逐渐进行。密封优选在尽可能低的温度下进行,从而制备具有更好生产性的真空隔离双层玻璃板。此外,碱石灰玻璃基材15和16在变形时易于不合格。为防止该情况,将多个间隔物18布

置在保持于真空的空间17中。为使空间17具有足够的厚度,例如将具有大致相同粒径的球形珠19引入到间隔物18和密封部14中是有效的。间隔物18可以使用根据本发明实施方式的低温密封玻璃粉进行固定,如同密封部14。对于获得保持于真空的空间17,预先在碱石灰玻璃基材16中形成排气口20,并使用真空泵经排气口20将空间17排空。在排空后,排气口20用盖21封盖,从而将空间17保持在真空下。当应用为建筑窗玻璃时,面板还可以在碱石灰玻璃基材15的内表面上包括热反射膜22,其中热反射膜22通常预先通过蒸镀形成。

[0207] 本实验例中使用的碱石灰玻璃基材15和16各自具有 $900 \times 600 \times 3\text{mm}$ 的尺寸。碱石灰玻璃基材15具有加热反射膜22,且碱石灰玻璃基材16包括排气口20。面板在密封部14和间隔物18中包括直径稍低于 $200\mu\text{m}$ 的球形珠19,从而使得碱石灰玻璃基材15与16之间的距离,即空间17的厚度为约 $200\mu\text{m}$ 。球形珠19包括碱石灰玻璃。密封部14中使用的低温密封玻璃粉以50:50体积%的调配比包括无铅低熔点玻璃组合物VTA-146(参见表2和3)和低热膨胀陶瓷颗粒CF-01(参见表4)。球形珠10相对于低温密封玻璃粉的体积以1体积%的含量包含在密封部14中,并且相对于低温密封玻璃粉的体积以20体积%的含量包含在间隔物18中。

[0208] (低温密封玻璃浆的制备)

[0209] 将颗粒形式的根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物、低热膨胀陶瓷颗粒和溶剂调配,混合,并得到低温密封玻璃浆。本文使用的无铅低熔点玻璃组合物颗粒是粒径为约 $10\mu\text{m}$ 的VTA-146颗粒,并且低热膨胀陶瓷颗粒是粒径为约 $30\mu\text{m}$ 的CF-01(钨酸磷酸锆)颗粒。溶剂是添加有异冰片基环己醇作为粘度调节剂的 α -松油醇。无铅低熔点玻璃组合物颗粒VTA-146和低热膨胀陶瓷颗粒CF-01以50:50体积%的比率调配,并且低温密封玻璃浆制备成具有75~80质量%的固含量,其中“固含量”是指VTA-146和CF-01的总含量。低温密封玻璃浆还以1体积%(对于低温密封用途)和20体积%(对于间隔物)的含量包含粒径为约 $180 \sim 200\mu\text{m}$ 的碱石灰玻璃球形珠。本文的含量各自相对于固含量。

[0210] (真空隔离双层玻璃板的制备)

[0211] 在本实验例中通过将参照图10A~12描述的方法来制备真空隔离双层玻璃板。

[0212] 图10A示出具有密封部14和间隔物18的碱石灰玻璃基材16,其中玻璃基材16构成图9A和9B示出的真空隔离双层玻璃板。

[0213] 如图10A所示,将所制备的低温密封玻璃浆各自通过点胶施用至碱石灰玻璃基材16的外周部(相应于密封部14)和内部(相应于间隔物18),并在空气中于 $120^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 干燥。将所得的物品在空气中以每分钟 7°C 的升温速率加热至 220°C ,保持30分钟,以上述相同的升温速率进一步加热至 300°C ,并保持30分钟以使得密封部14和间隔物18接合至碱石灰玻璃基材16。

[0214] 图10B是沿着图10A的A-A线取得的截面图。如图10B所示,密封部14和间隔物18各自包括球形珠19。

[0215] 图11A示出构成图9B中真空隔离双层玻璃板的碱石灰玻璃基材15。图11B是沿着图11A中A-A线取得的截面图。

[0216] 如图11A和11B所示,碱石灰玻璃基材15在其一侧具有热反射膜22。

[0217] 图12示出用于制备图9A和9B示出的真空隔离双层玻璃板的方法的最后步骤。

[0218] 参照图12,碱石灰玻璃基材15和16面向彼此、对准并用多个耐热夹紧固。使其在排

空的同时进行热处理并密封。

[0219] 图13是示出热处理中的密封温度分布的图。

[0220] 根据图13中的密封温度分布,将面板加热至与所使用的无铅低熔点玻璃组合物的软化点邻近的温度。在本实验例中,将面板在空气中以每分钟7℃的升温速率加热至与VTA-146的软化点相等的250℃。在使用真空泵经由排气口20排空内部的同时,将面板以每分钟7℃的升温速率加热至280℃,并保持30分钟以密封。

[0221] 如图12所示,压制密封部14和间隔物18并将其与两个碱石灰玻璃基材15和16密切接触。之后用盖21将排气口21封盖,得到真空隔离双层玻璃板。在本实验例中,以上述方式制备真空隔离双层玻璃板。

[0222] (所制备的真空隔离双层玻璃板的评估结果)

[0223] 最开始,将本实验例中制备的十个真空隔离双层玻璃板进行视觉检查。结果,发现它们没有可视的缺陷例如断裂或开裂。密封部14和间隔物18中的球形珠19使得碱石灰玻璃基材15和16保持在大致均匀的距离(在其间的空间的厚度)。具体而言,所获得的真空隔离双层玻璃板具有预定的空间17。将面板进一步进行氦泄漏测试,并发现面板内部保持在真空下,且面板外周部被气密密封。

[0224] 对于密封部14的可靠性确定,将三个所制备的真空隔离双层玻璃板在50℃于温水中浸30天。结果,发现所有三个面板的内部均可以保持真空而没有水进去。将另外三个真空隔离双层玻璃板在-50℃~+100℃的范围内进行1000循环的热循环测试。同时在该测试中,所有三个面板可以保持其内部真空。这些结果表明如下。假设将根据本发明实施方式的低温密封玻璃粉和/或相应低温密封玻璃浆施用至真空隔离双层玻璃板。在此情况下,真空隔离双层玻璃板可以包括提供令人满意的热隔离并具有较高可靠性的密封部。此外,根据本发明实施方式的低温密封玻璃粉和/或相应低温密封玻璃浆在使用时使得密封能够在相当低温下进行并且可以显著地促进这些真空隔离双层玻璃板的更好的生产性。

[0225] 如上所述,在本实验例中将真空隔离双层玻璃板代表性地描述为根据本发明实施方式的玻璃密封的元件。具体而言,将根据本发明实施方式的含有无铅低熔点玻璃组合物的低温密封玻璃粉和/或相应低温密封玻璃浆施用至真空隔离双层玻璃板。结果表明,根据本发明实施方式的含有无铅低熔点玻璃组合物的低温密封玻璃粉和相应低温密封玻璃浆可以有效地施用至玻璃密封的元件的密封部并提供可靠性和生产性均在满意水平的玻璃密封的元件。明显地,玻璃粉和相应玻璃浆还可以有效地扩展到除真空隔离双层玻璃板之外的玻璃密封的元件中。

[0226] [实验例7]

[0227] 在本实验例中,将显示器代表性地制备为根据本发明实施方式的玻璃密封的元件。确定并评估根据本发明实施方式的低温密封玻璃粉是否适用以及如何适用。显示器在一对硼硅酸盐玻璃基材之间包括多个有机发光二极管(OLED)。本实验例采用低温密封玻璃浆来形成低温密封玻璃粉。

[0228] 图14A是根据本发明实施方式的OLED显示器的示意性平面图。图14B是沿着图14A中A-A线取得的截面图。

[0229] 参照图14A,OLED显示器包括硼硅酸盐玻璃基材23、另一布置成带间隙与硼硅酸盐玻璃基材23重叠的硼硅酸盐玻璃基材24(参见图14B)、以及在硼硅酸盐玻璃基材23和24的

外周部中使用根据本发明实施方式的低温密封玻璃粉形成的密封部14。OLED显示器在硼硅酸盐玻璃基材23与24之间包括OLED 25。

[0230] OLED 25因水和/或氧的存在易于劣化。为防止该情况,将外周部即硼硅酸盐玻璃基材23和24的密封部使用根据本发明实施方式的含有无铅低熔点玻璃组合物的低温密封玻璃粉进行密封是较为重要的。除根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物外,密封部14中使用的根据本发明实施方式的低温密封玻璃粉还包含低热膨胀陶瓷颗粒以具有尽可能适合硼硅酸盐玻璃基材23和24的热膨胀系数的热膨胀系数。本实验例中施用至密封部14的低温密封玻璃粉以45:55的体积%比包括无铅低熔点玻璃组合物VTA-134(参见表2和3)和低热膨胀陶瓷颗粒CF-02(参见表4)。本实验例中的低温密封玻璃粉由还包含高粘度 α -松油醇作为溶剂的低温密封玻璃浆形成。

[0231] (低温密封玻璃浆的制备)

[0232] 将颗粒形式的根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物、低热膨胀陶瓷颗粒和溶剂调配,混合,并得到低温密封玻璃浆。本文使用的无铅低熔点玻璃组合物颗粒是平均粒径为约1 μ m的VTA-134颗粒,且低热膨胀陶瓷颗粒是平均粒径为约3 μ m的CF-02颗粒。CF-02是主要包括钨酸磷酸锆的化合物。溶剂是添加有异冰片基环己醇作为粘度调节剂的 α -松油醇。低热膨胀陶瓷颗粒CF-02在钨酸磷酸锆颗粒中包含钨酸铁(FeWO_4),以高效地吸收红色半导体激光束,从而产生热,如后所述。以45:55体积%的比率调配无铅低熔点玻璃组合物VTA-134颗粒和低热膨胀陶瓷颗粒CF-02。低温密封玻璃浆制备成具有约80质量%的固含量,其中“固含量”是指VTA-134和CF-02的总含量。

[0233] (有机发光二极管(OLED)显示器的制备)

[0234] 本实验例中的OLED显示器通过图15A~17所示的方法进行制备。

[0235] 图15A示出OLED显示器中的一对基材中的一个。图15B是沿着图15A中A-A线取得的截面图。

[0236] 如图15A所示,将所制备的低温密封玻璃浆通过丝网印刷法施用至硼硅酸盐玻璃基材23的外周部,并在空气中于120 $^{\circ}\text{C}$ ~150 $^{\circ}\text{C}$ 干燥。将其在空气中以每分钟7 $^{\circ}\text{C}$ 的升温速率加热至220 $^{\circ}\text{C}$,保持30分钟,以上述相同的升温速率进一步加热至300 $^{\circ}\text{C}$,并保持30分钟。得到在硼硅酸盐玻璃基材23的外周部中的密封部14。密封部14形成在硼硅酸盐玻璃基材23的外周部中,从而具有约2mm的线宽度和烧制后约15 μ m的厚度。

[0237] 图16示出构成OLED显示器的一对基材中的另一个。图16B是沿着图16A中的A-A线取得的截面图。

[0238] 如这些图中所示,将多个OLED 25形成在硼硅酸盐玻璃基材24上。OLED 25的数量与图形元素的数量相对应。如图17所示,将具有OLED 25的硼硅酸盐玻璃基材24布置成面向具有密封部14的硼硅酸盐玻璃基材23,且将激光束26在惰性气体(氮)中从硼硅酸盐玻璃基材23侧朝向密封部14进行施用。本文使用的激光束26是波长为805nm的红色半导体激光束,使得激光束经由根据本发明实施方式的低温密封玻璃粉中无铅低熔点玻璃组合物和低热膨胀陶瓷颗粒被高效吸收。所吸收的激光束可以促进热产生,并由此使得无铅低熔点玻璃组合物容易软化和流动。激光束26在外周部中以10mm/秒的速度行进,以在外周部中经由密封部14接合硼硅酸盐玻璃基材23和24。因此,制备出OLED显示器。

[0239] 在本实验例中,以上述方式制备五个OLED显示器。使用激光束来进行密封,以防止

或减轻OLED上的热损伤并提供更好的生产性。(所制备的有机发光二极管(OLED)显示器的评估结果)

[0240] 最开始,将所制备的OLED显示器中的一个进行发光测试,并发现其适当地照明。样品OLED显示器在密封部中也具有较好的粘合性和接合特性。接下来,使OLED显示器在120℃、100%相对湿度和202kPa下进行1天、3天和7天的高湿度/温度测试(饱和高压锅测试)。作为比较例,还使包括经树脂密封的部分的OLED进行该测试。树脂密封部具有约5mm的线宽度和约15μm的厚度。两个OLED显示器均在一天的高湿度/温度测试中适当地照明,但是树脂密封的OLED显示器在3天和更长的高湿度/温度测试中照明显著劣化。这是因为水和/或氧从树脂密封部移到OLED显示器中并损坏OLED。相反,根据本发明实施方式的OLED显示器的OLED照明不劣化并且即使在7天的高湿度/温度测试中也具有较好的测试结果。结果表明,OLED显示器可以保持较好的气密性。此外,检定高湿度/温度测试后的OLED显示器以评估密封部的粘合性和接合特性,并发现其与树脂密封的OLED显示器相比不是那么显著地劣化,并且具有与测试前相似的粘合性和接合特性。

[0241] 如上所述,本实验例中将有机发光二极管(OLED)显示器代表性地描述为根据本发明实施方式的玻璃密封的元件。具体而言,将根据本发明实施方式的各自含有无铅低熔点玻璃组合物的低温密封玻璃粉和相应的低温密封玻璃浆施用至OLED显示器。结果表明,根据本发明实施方式的各自含有无铅低熔点玻璃组合物的低温密封玻璃粉和相应的低温密封玻璃浆可以高效地施用至玻璃密封元件的密封部,并提供具有较好的功能包括可靠性且以优异生产性获得的玻璃密封元件。此外,本实验例的结果明显地表明,玻璃粉和相应玻璃浆也可以扩展至易受热损伤的玻璃密封元件中。这些玻璃密封元件例示为具有OLED的发光装置和有机太阳能电池。

[0242] [实验例8]

[0243] 在本实验例中,将包括具有pn接合的硅(Si)基材的太阳能电池代表性地制备为根据本发明实施方式的电气/电子元件。检定并评估根据本发明实施方式的导电材料是否以及如何适用于太阳能电池的电极/互连。使用导电玻璃浆来形成本实验例中的导电材料。

[0244] 图18A是所制备太阳能电池的光接收表面(前表面)的示意图。图18B是太阳能电池的后表面(背侧)的示意图。图18C是沿着图18A的A-A线取得的截面图。

[0245] 如图18A所示,太阳能电池包括在硅基材(Si基材)27的光接收表面上的前电极/互连28和抗反射膜31。

[0246] 如图18B所示,太阳能电池包括在后表面上的集电极/互连29和输出电极/互连30。

[0247] 如图18C所示,太阳能电池包括与硅基材27的光接收表面邻近的pn接合181。前电极/互连28、集电极/互连29和输出电极/互连30使用根据本发明实施方式的导电材料形成。常规太阳能电池以以下方式制备。前电极/互连28和输出电极/互连30使用含有银(Ag)颗粒的含铅导电玻璃浆和含铅低熔点玻璃组合物颗粒形成。集电极/互连29使用含有铝(Al)颗粒的含铅导电玻璃浆和含铅低熔点玻璃组合物颗粒形成。通常将这些含铅导电玻璃浆通过丝网印刷法施用至硅基材27的两侧,干燥,在空气中于500℃~800℃烧制,并在硅基材27的两侧上得到电极/互连。不幸的是,常规太阳能电池不仅包含有害的铅,而且具有多种如下缺点。通常而言,这样的用于形成电极/互连的高温烧制造成太阳能电池显著地翘曲,并由此造成硅基材27易于不合格(破裂)。高温烧制还引起集电极/互连29中的Al与输出电极/互

连30中的Ag之间的反应,从而形成较脆的金属间化合物。较脆的金属间化合物,如果以集中的方式接收应力,可能造成硅基材27易产生缺陷例如开裂。

[0248] 在本实验例中,包括pn接合的硅基材27是尺寸为 $150 \times 150 \times 0.2\text{mm}$ 的太阳能电池用单晶硅基材。此外,氮化硅(SiN)抗反射膜31在硅基材27的光接收表面上形成。抗反射膜31具有约100nm的厚度。前电极/互连28和输出电极/互连30使用导电材料形成。导电材料以15:85体积%的调配比包含无铅低熔点玻璃组合物VTA-102(参见表1)和平均粒径为约 $1.5\mu\text{m}$ 的球形银(Ag)颗粒。集电极/互连29使用另一导电材料形成。该导电材料以10:90体积%的调配比包含无铅低熔点玻璃组合物VTA-125(参见表1)和平均粒径为约 $3\mu\text{m}$ 的球形铝(Al)颗粒。

[0249] (导电玻璃浆的制备)

[0250] 将颗粒形式的根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物VTA-102或VTA-125、银(Ag)或铝(Al)金属颗粒和溶剂调配,混合,并得到导电玻璃浆。用于形成前电极/互连28和输出电极/互连30的导电玻璃浆以15:85体积%的调配比采用平均粒径为约 $1\mu\text{m}$ 的VTA-102颗粒和平均粒径为约 $1.5\mu\text{m}$ 的球形Ag颗粒。所使用的溶剂是添加有异冰片基环己醇作为粘度调节剂的 α -松油醇。用于形成集电极/互连29的导电玻璃浆以10:90体积%的调配比采用平均粒径为约 $1\mu\text{m}$ 的VTA-125颗粒和平均粒径为约 $3\mu\text{m}$ 的球形Al颗粒。所使用的溶剂是添加有异冰片基环己醇作为粘度调节剂的 α -松油醇。各个导电玻璃浆具有约80质量%的固含量,其中“固含量”是指无铅低熔点玻璃组合物颗粒和金属颗粒的总含量。

[0251] (太阳能电池的制备)

[0252] 通过将在以下描述的方法来制备图18A~18C所示的太阳能电池。

[0253] 本文所用的硅基材27($150 \times 150 \times 0.2\text{mm}$) 在光接收表面上具有抗反射膜31。将以上制备的包含VTA-102颗粒和Ag颗粒的导电玻璃浆通过丝网印刷法施用至硅基材27的光接收表面,并在 $120^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 下干燥。将其在隧道炉中以每分钟约 20°C 的升温速率加热至 220°C ,保持10分钟,以与上述相同的升温速率进一步加热至 290°C ,并保持5分钟,以在硅基材27的光接收表面上形成前电极/互连28。接下来,将以上制备的含有VTA-102颗粒和Ag颗粒的导电玻璃浆通过丝网印刷法施用至硅基材27的后表面,并在 $120^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 下干燥。将以上制备的含有VTA-125颗粒和Al颗粒的导电玻璃浆通过丝网印刷法施用,并在 $120^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 下干燥。将其在与形成前电极/互连28相同的加热条件下进行烧制,并由此在硅基材27的后表面上形成集电极/互连29和输出电极/互连30。前电极/互连28受到两次热滞后。这使得前电极/互连28与硅基材27具有较好的电连接。前电极/互连28、集电极/互连29、和输出电极/互连30以所述方式形成,并得到根据本发明实施方式的太阳能电池。在本实验例中,以所述方式制备十个太阳能电池。

[0254] (所制备的太阳能电池的评估结果)

[0255] 最开始,视觉检查本实验例中制备的十个太阳能电池。结果,硅基材27以及形成在硅基材27上的前电极/互连28、集电极/互连29和输出电极/互连30没有例如断裂和开裂的缺陷,没有显著的翘曲,并且没有外观缺点。该效果通过根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物实现。具体而言,电极/互连可以在显著低的温度下形成。接下来,将所制备的十个太阳能电池进行进一步检定,发现在硅基材27与前电极/互连28之间存在电连接,并在硅基材27与集电极/互连29之间以及在硅基材27与输出电极/互连30之间建立欧姆接触。使用

太阳模拟器来进一步检定十个太阳能电池以评估发电效率。结果,发现即使太阳能电池在相当低的温度下制备,太阳能电池也具有与常规等同物的发电效率一样高的约18%的发电效率。为确定可靠性,将所制备太阳能电池中的三个在50℃于温水中浸5天,并以与上述相似的方式进行检定以测量发电效率。常规的太阳能电池遭受电极/互连的腐蚀并具有显著更低的约12%~13%的发电效率。相反,本实验例中制备的太阳能电池几乎没有电极/互连的腐蚀并且几乎没有发电效率上的劣化。这可能是因为根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物与Ag或Al的特定反应可以提供具有如此高可靠性的太阳能电池,如实验例4中所述。

[0256] 接下来,分开集电极/互连29和输出电极/互连30在后表面上的重叠部分并进行检定。结果,发现重叠部分几乎不包括由Ag与Al之间的反应形成的较脆的金属间化合物。因此,硅基材27即使在以集中的方式接收应力时也能抵抗例如开裂的缺陷。此外,硅基材27显著较少地遭受翘曲,并且这促成较少的太阳能电池的通常在装配到模块中时处理的不合格。因此,防止较脆的金属间化合物形成,并且太阳能电池较少遭受翘曲。这是因为根据本发明实施方式的太阳能电池可以在与常规太阳能电池的烧制温度(500℃~800℃)相比显著低的温度(290℃)下进行烧制。

[0257] 如上,在本实验例中将太阳能电池代表性地描述为根据本发明实施方式的电气/电子元件。具体而言,太阳能电池包括使用根据本发明实施方式的各自含有无铅低熔点玻璃组合物的导电材料和相应导电玻璃浆形成的电极/互连。根据本发明实施方式的各自含有无铅低熔点玻璃组合物的导电材料和相应导电玻璃浆可以有效地施用至不仅是这些太阳能电池而且是各种电气/电子元件的电极/互连。导电材料和相应导电玻璃浆可以提供具有较好功能例如可靠性并且通常生产性和收率优异的电气/电子元件。

[0258] [实验例9]

[0259] 在本实验例中,将石英谐振器封装代表性地制备为根据本发明实施方式的电气/电子元件。检定并评估根据本发明实施方式的导电材料和低温密封玻璃粉是否以及如何适用于封装的导电接合部和/或密封部。在本实验例中,导电材料和低温密封玻璃粉分别使用导电玻璃浆和低温密封玻璃浆形成。

[0260] 图19A~19F示出如何制备石英谐振器封装。图19G是所制备的石英谐振器封装的示意性截面图。

[0261] 图19G中示出的石英谐振器封装包括陶瓷基材33和石英谐振器32。陶瓷基材33包括互连34。石英谐振器32经由导电接合部35布置在陶瓷基材33上方。互连34和导电接合部35相互电连接。这使得石英谐振器32与外部电连接。封装还包括用于保护石英谐振器32的陶瓷盖36。陶瓷盖36在密封部37中气密地接合于陶瓷基材33的外周部。导电接合部35使用根据本发明实施方式的导电材料形成,并且密封部37使用根据本发明实施方式的低温密封玻璃粉形成。

[0262] 石英谐振器封装以以下方式制备。

[0263] 最开始,制备带有互连34的陶瓷基材33(图19A)。接下来,将导电玻璃浆施用到互连34上,干燥,并在空气或惰性气体中加热以使得导电玻璃浆中的无铅低熔点玻璃组合物软化并流动,从而形成导电接合部35(图19B)。

[0264] 将石英谐振器32布置在导电接合部35上(图19C),在惰性气体或真空中加热以使

得导电接合部35中的无铅低熔点玻璃组合物再次软化并流动,由此建立电连接。

[0265] 另外,制备陶瓷盖36(图19D)。将低温密封玻璃浆施用至陶瓷盖36的外周部(图19E),干燥,并在空气中加热以使得在低温密封玻璃浆中的无铅低熔点玻璃组合物软化并流动,从而形成密封部37。

[0266] 将承载有石英谐振器32和导电接合部35的陶瓷基材33(参见图19C)如图19F所示般布置,以面向包括密封部37的陶瓷盖36(参见图19E),并在惰性气体或真空中加热且同时施加一些负荷38,以使密封部37中的无铅低熔点玻璃组合物再次软化并流动。得到石英谐振器封装(图19G)。

[0267] 可以仔细执行工序以防止导电接合部35与石英谐振器32和互连34分离。出于该原因,陶瓷盖36和陶瓷基材33优选地在与导电接合部35中的无铅低熔点玻璃组合物的软化点相等或低于该软化点的温度下密封。具体而言,将要包含在低温密封玻璃浆中的无铅低熔点玻璃组合物优选地不同于将要包含在导电玻璃浆中的无铅低熔点玻璃组合物,并且软化点低于将要包含在导电玻璃浆中的无铅低熔点玻璃组合物。这两种无铅低熔点玻璃组合物之间的软化点差值可以为20℃或更高,且优选40℃或更高。

[0268] (导电玻璃浆和低温密封玻璃浆的制备)

[0269] 在本实验例中,将要包含在导电玻璃浆中的无铅低熔点玻璃组合物是软化点为280℃的VTA-142(参见表2和3);并且将要包含在低温密封玻璃浆中的无铅低熔点玻璃组合物是软化点为240℃的VTA-132(参见表2和3)。VTA-142和VTA-132具有40℃的软化点差值,并且能够进行密封而没有例如导电接合部35的分离等问题。这表明,均处于满意水平的导电接合部35和密封部37可以同时获得。

[0270] 最开始,将根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物颗粒、金属颗粒和溶剂调配,混合,并得到用于形成导电接合部35的导电玻璃浆。本文所用的无铅低熔点玻璃组合物颗粒是平均粒径为约3μm的VTA-142颗粒,金属颗粒是平均粒径为约1.5μm的球形银(Ag)颗粒;且溶剂为α-松油醇。浆料中还添加异冰片基环己醇作为粘度调节剂。VTA-142颗粒和Ag颗粒以30:70体积%的比率调配。导电玻璃浆制备成具有约80质量%的固含量,其中“固含量”是指VTA-142和Ag的总含量。

[0271] 另外,将根据本发明实施方式的无铅低熔点玻璃组合物颗粒、低热膨胀陶瓷颗粒和溶剂调配,混合,并得到用于形成密封部37的低温密封玻璃浆。本文使用的无铅低熔点玻璃组合物颗粒是平均粒径为约3μm的VTA-132颗粒;低热膨胀陶瓷颗粒是平均粒径为约10μm的CF-01(钨酸磷酸锆)颗粒(参见表4);且溶剂为α-松油醇。浆料中还添加异冰片基环己醇作为粘度调节剂。VTA-132颗粒和CF-01颗粒以70:30体积%的比率调配。低温密封玻璃浆制备成具有约80质量%的固含量,其中“固含量”是指VTA-132和CF-01的总含量。

[0272] (石英谐振器封装的制备)

[0273] 在本实验例中通过将在以下具体示出的方法制备石英谐振器封装。本实验例中使用的陶瓷基材33和陶瓷盖36均由氧化铝(α -Al₂O₃)制得。

[0274] 将制备的导电玻璃浆通过点胶施用到陶瓷基材33中的互连34,并在空气中于120℃~150℃干燥(图19A和19B)。将其在空气中以每分钟20℃的升温速率加热至220℃,保持20分钟,以与上述相同的升温速率加热至330℃,并保持10分钟,以在陶瓷基材33的互连34上形成导电接合部35。加热温度330℃比VTA-142的软化点高出50℃。

[0275] 接下来,将石英谐振器32布置在所形成的导电接合部35上,在惰性气体(氩)中以每分钟20℃的升温速率加热至330℃,并保持10分钟,以使石英谐振器32连接至导电接合部35(图19C)。

[0276] 另外,将制备的低温密封玻璃浆通过丝网印刷法施用至陶瓷盖36的外周部,并在空气中于120℃~150℃干燥(图19D和19E)。将其在空气中以每分钟10℃的升温速率加热至220℃,保持20分钟,以与上述相同的升温速率进一步加热至280℃,并保持10分钟,以在陶瓷盖36的外周部中形成密封部37。280℃的加热温度比VTA-132的软化点高出40℃。

[0277] 将带有密封部37的陶瓷盖36布置成面向与石英谐振器32连接的陶瓷基材33。将所得的物品放置在专用固定装置中,并施加负荷(图19F)。将其在真空中以每分钟10℃的升温速率加热至280℃,保持10分钟以密封陶瓷盖36与陶瓷基材33,并得到石英谐振器封装(图19G)。在本实验例中,以上述方式制备二十四个石英谐振器封装。

[0278] (所制备的石英谐振器封装的评估结果)

[0279] 最开始,将本实验例中制备的石英谐振器封装中的十八个使用立体显微镜视觉检查。结果,该封装在密封时几乎没有陶瓷盖36的配准不良(misregistration),密封部37中没有例如因结晶引起的失透、破碎和开裂的缺陷,并且在外观上没有缺陷。

[0280] 接下来,通过陶瓷基材33的后表面上的互连34的导电测试来检定密封陶瓷盖36中的导电接合部35是否与石英谐振器32以及互连34电连接。结果证实,石英谐振器在所有制备的石英谐振器封装中均工作。此外,将所制备的石英谐振器中的五个各自进行氦泄漏测试,并发现封装内部保持真空,并且外周部用密封部37气密密封。为证实密封部37的可靠性,将所制备的石英谐振器封装中的五个各自在120℃、100%相对湿度和202kPa下进行3天的高湿度/温度测试(饱和高压锅测试)。将样品再次进行氦泄漏测试,发现所有石英谐振器封装在高湿度/温度测试后均保持密封部37的气密性和粘合性。

[0281] 结果说明如下。假设根据本发明实施方式的各自包含无铅低熔点玻璃组合物的导电材料和/或相应导电玻璃浆被施用至导电接合部;并且根据本发明实施方式的各自包含无铅低熔点玻璃组合物的低温密封玻璃粉和/或相应低温密封玻璃浆被施用至密封部。这可以得到在考虑对环境负担的影响后具有高可靠性的石英谐振器封装。在本实验例中,将导电材料和其他施用于代表性地作为根据本发明实施方式的电气/电子元件和玻璃密封元件的石英谐振器封装。然而,明显的是,根据本发明实施方式的导电材料和相应导电玻璃浆、低温密封玻璃粉和相应低温密封玻璃浆可以有效地不仅扩展至这些石英谐振器封装,而且可以扩展至各自包括导电接合部和/或密封部的很多电气/电子元件和玻璃密封元件。

[0282] 在实验例6~9中,将真空隔离双层玻璃板、OLED显示器、太阳能电池和石英谐振器封装代表性地描述为根据本发明实施方式的玻璃密封元件和电气/电子元件。然而,明显的是,本发明不限于这些实施例,并且可以应用于很多玻璃密封元件和电气/电子元件例如图像显示装置、掌上电脑、IC陶瓷封装、半导体传感器、多层电容器、LED和多层电路板。

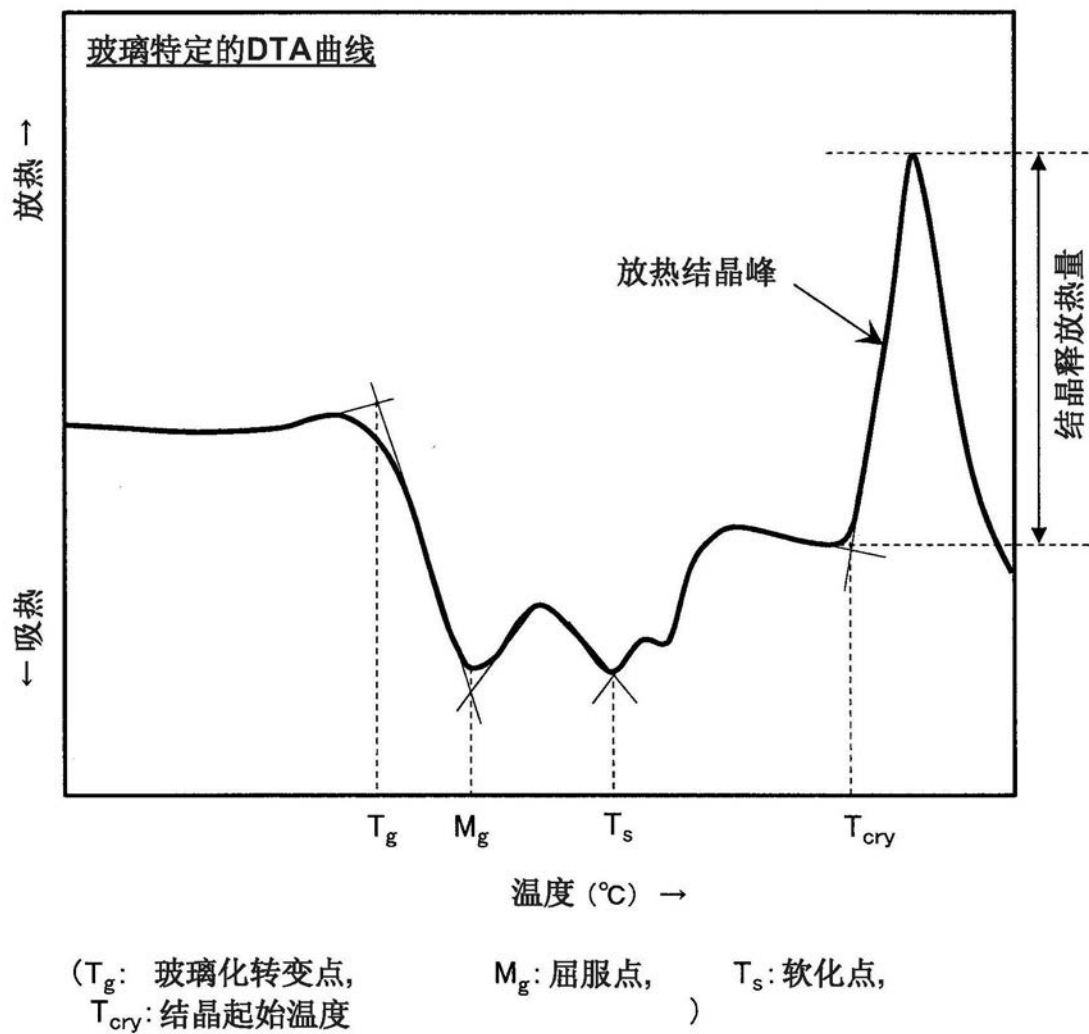


图1

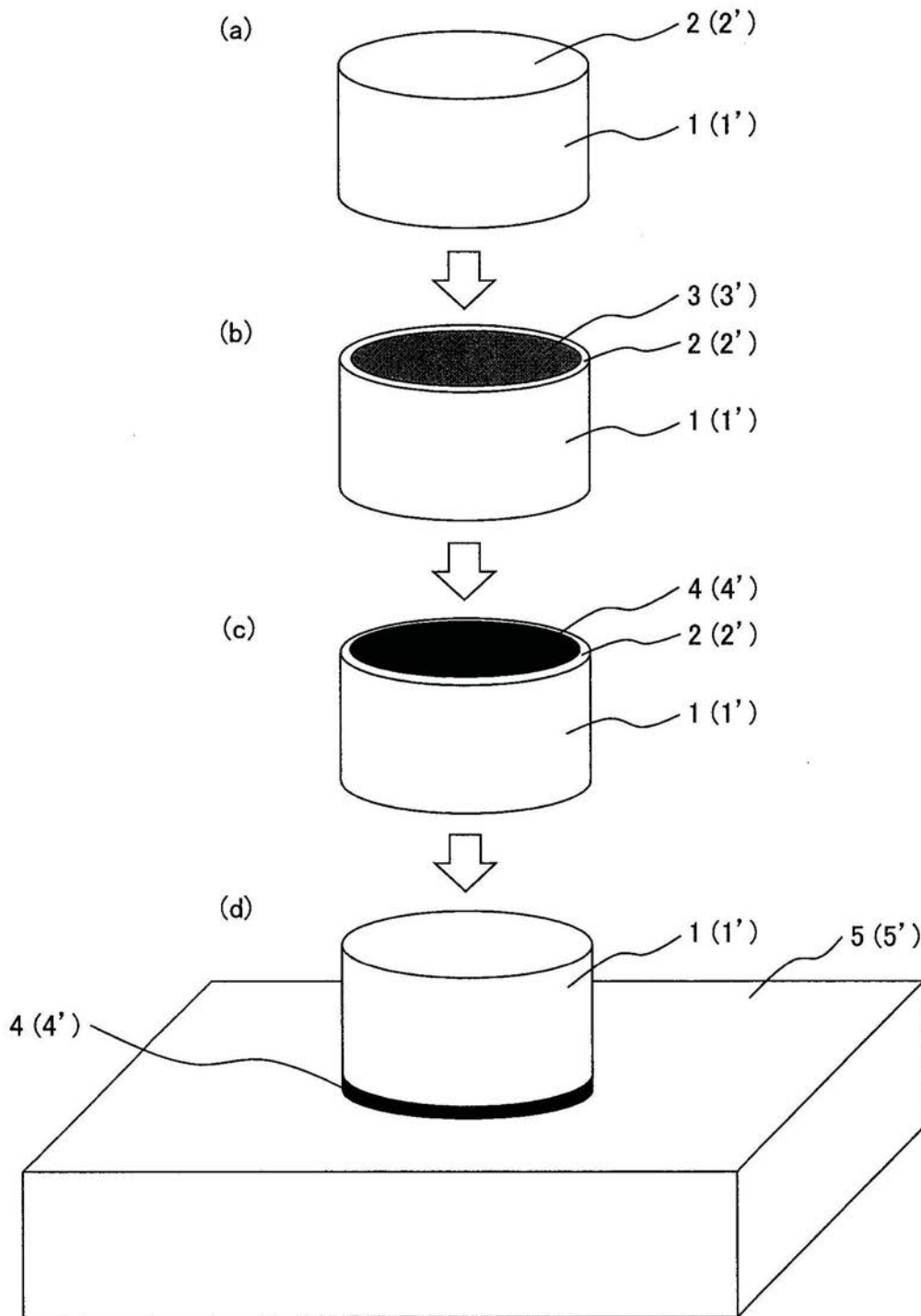


图2

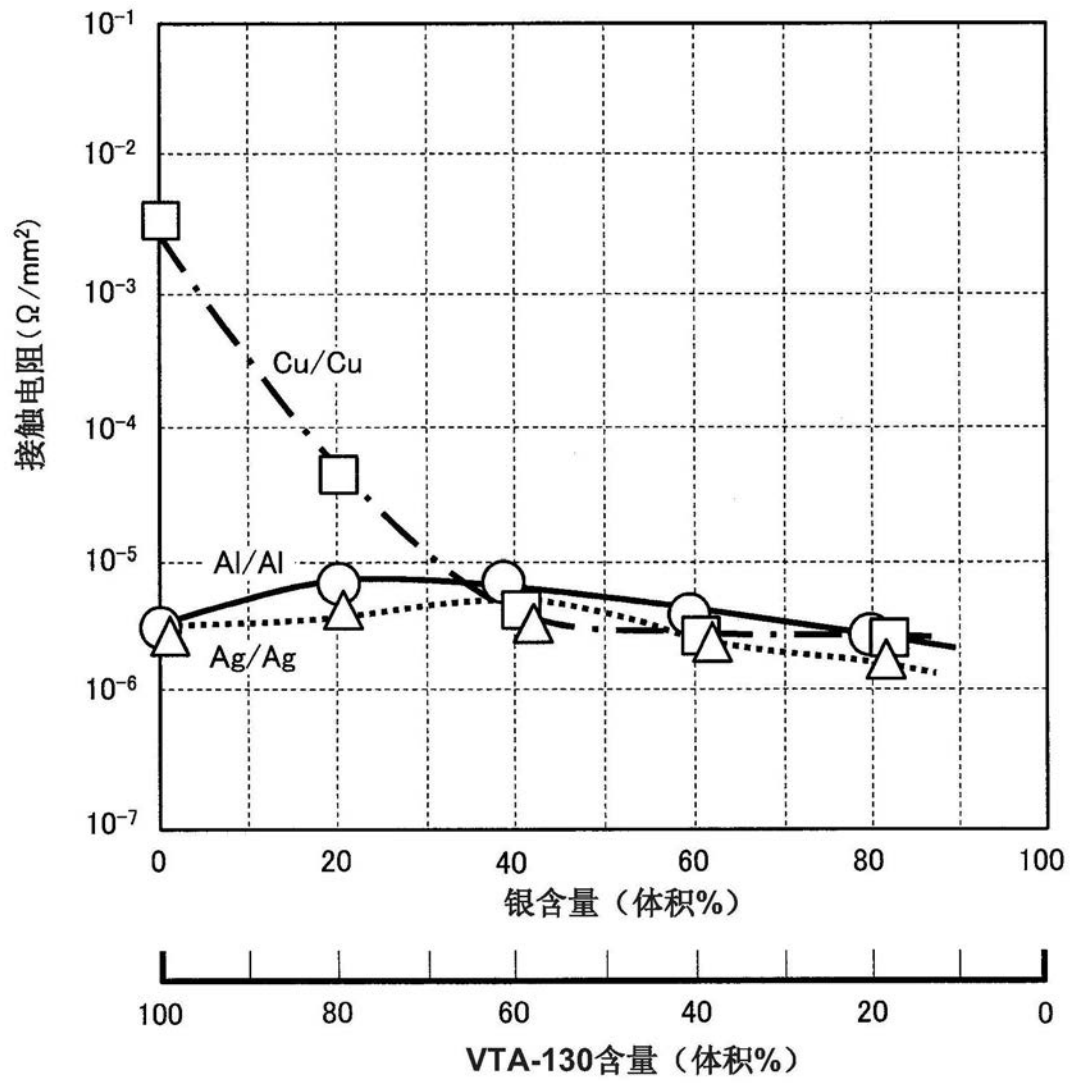


图3

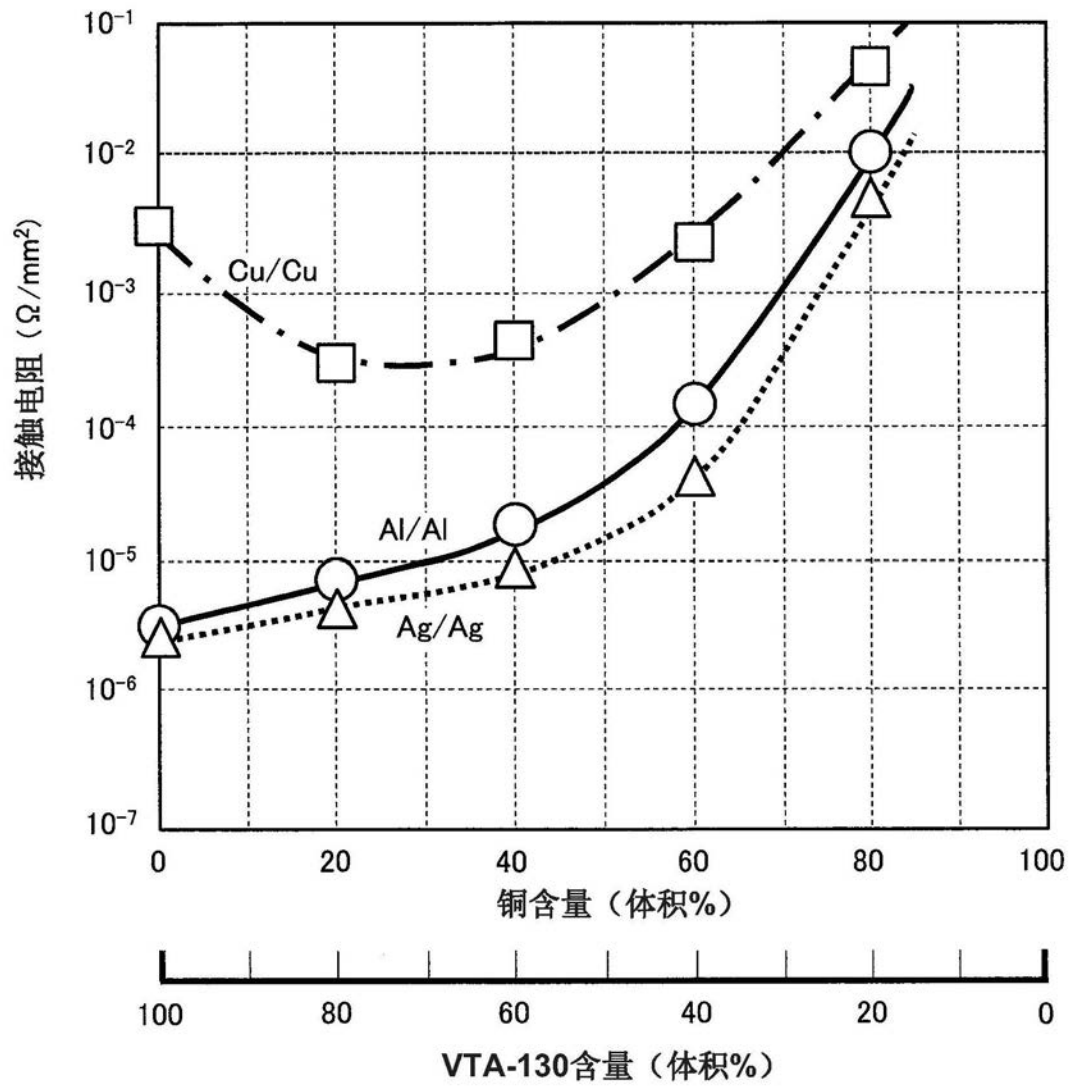


图4

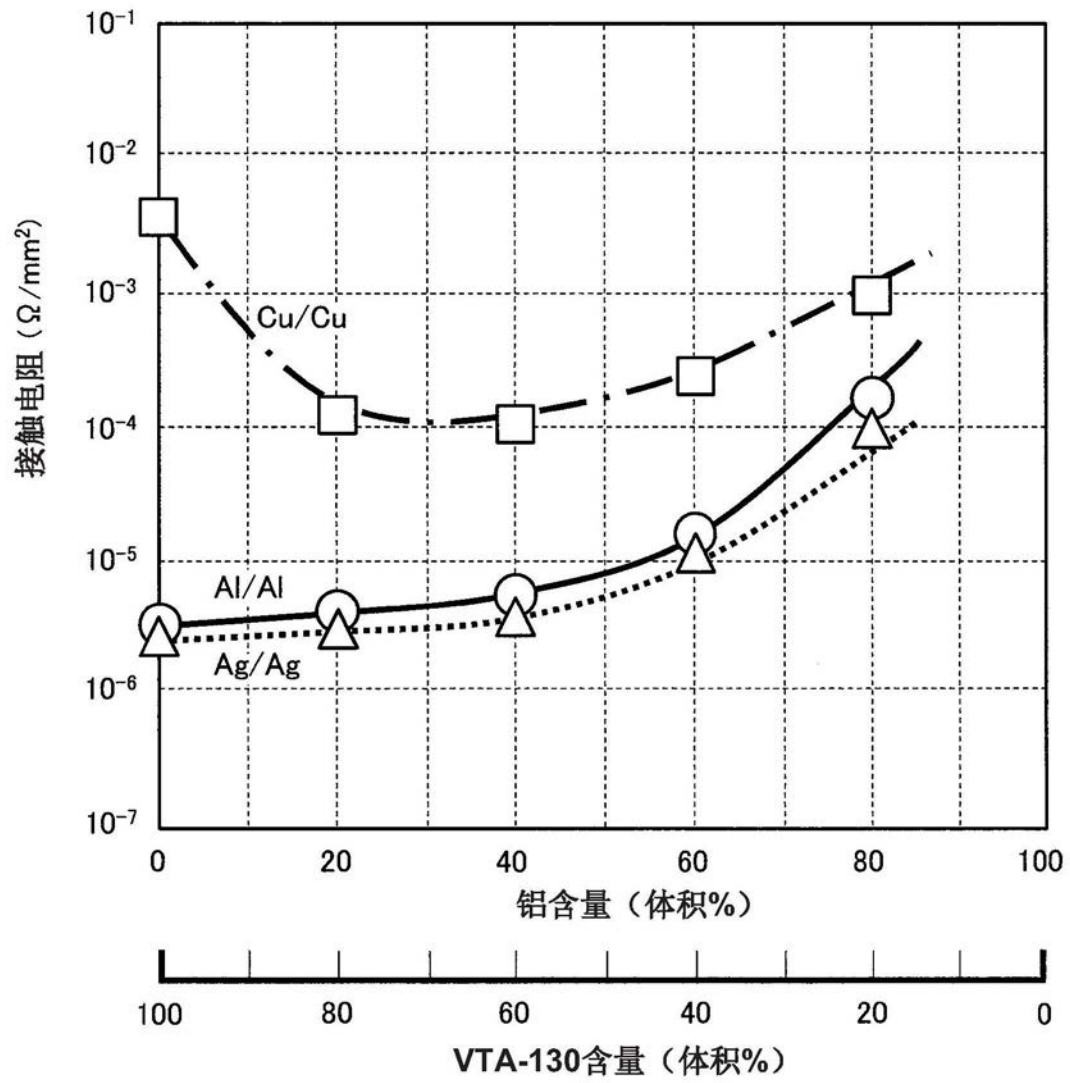


图5

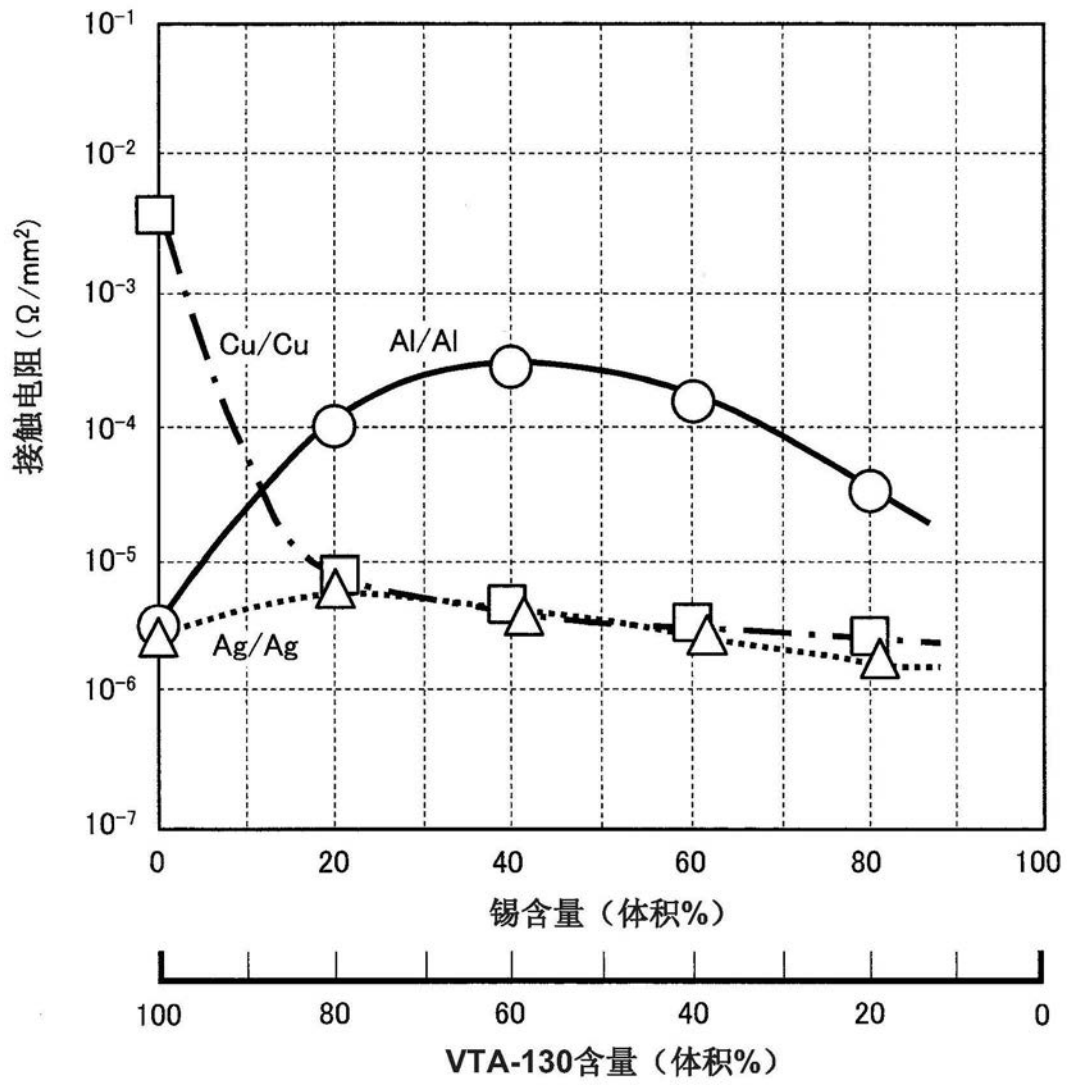


图6

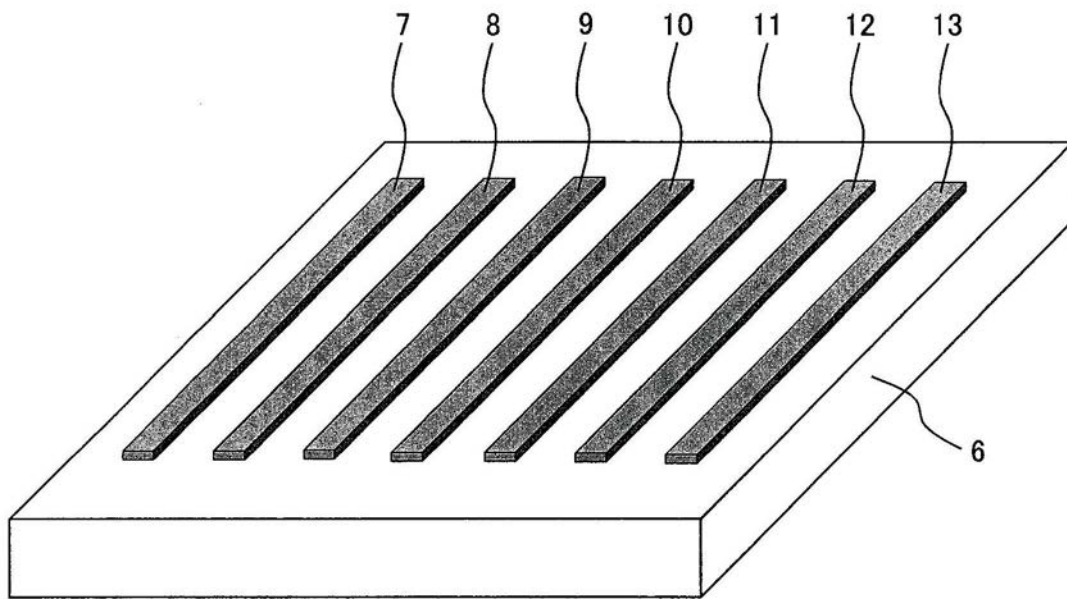


图7

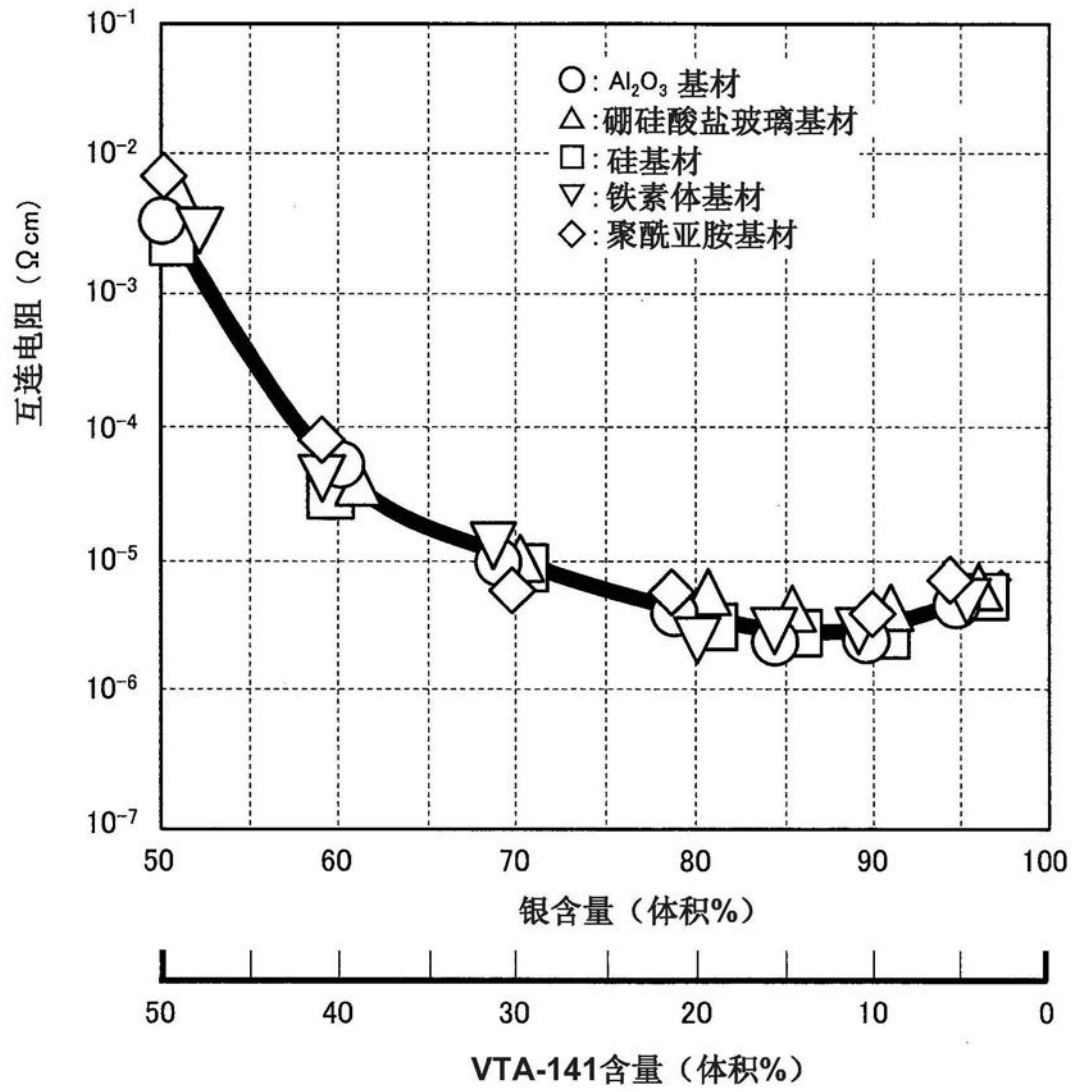


图8

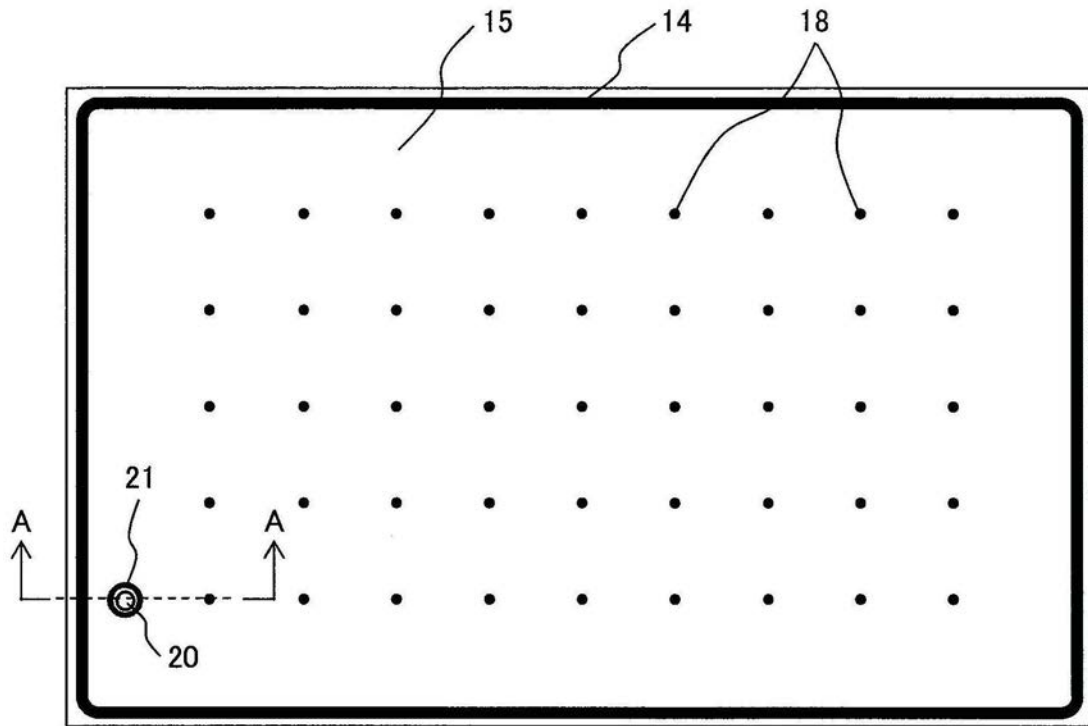


图9A

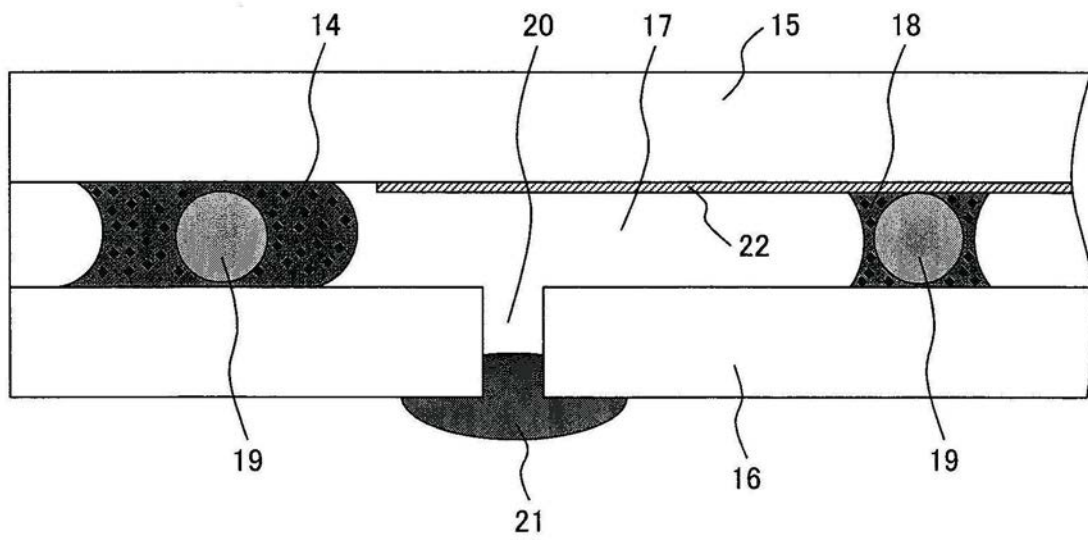
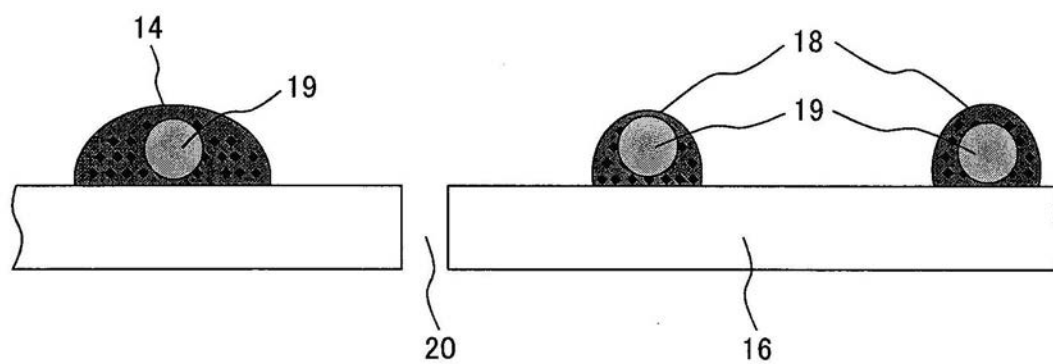
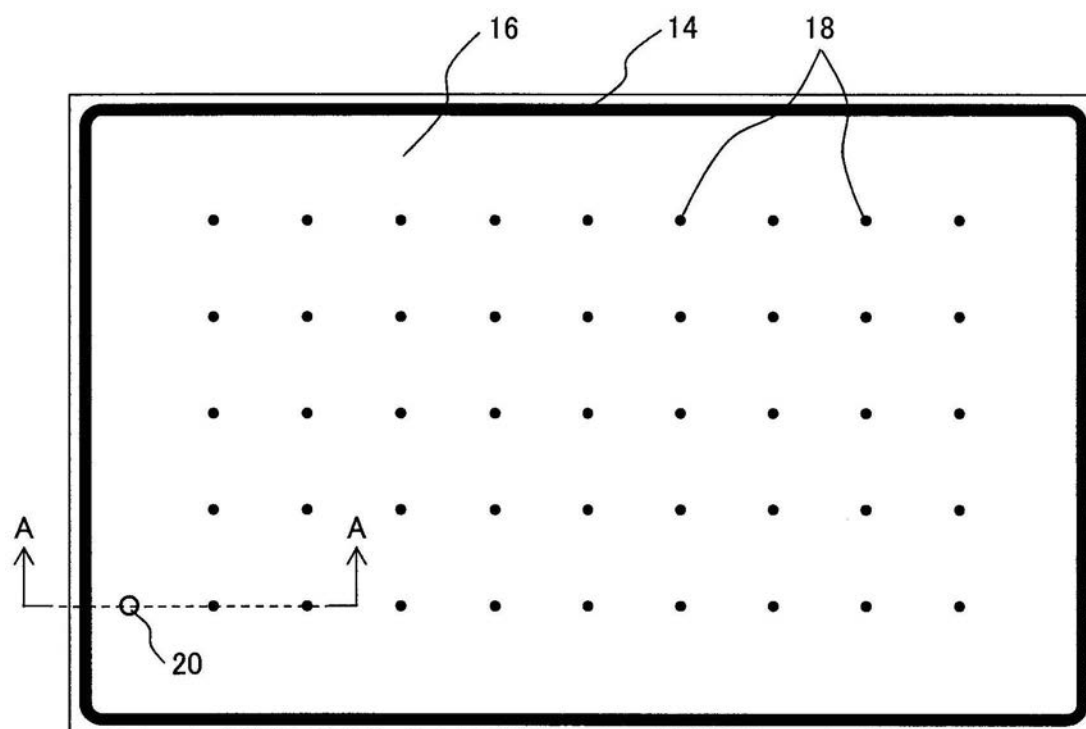


图9B



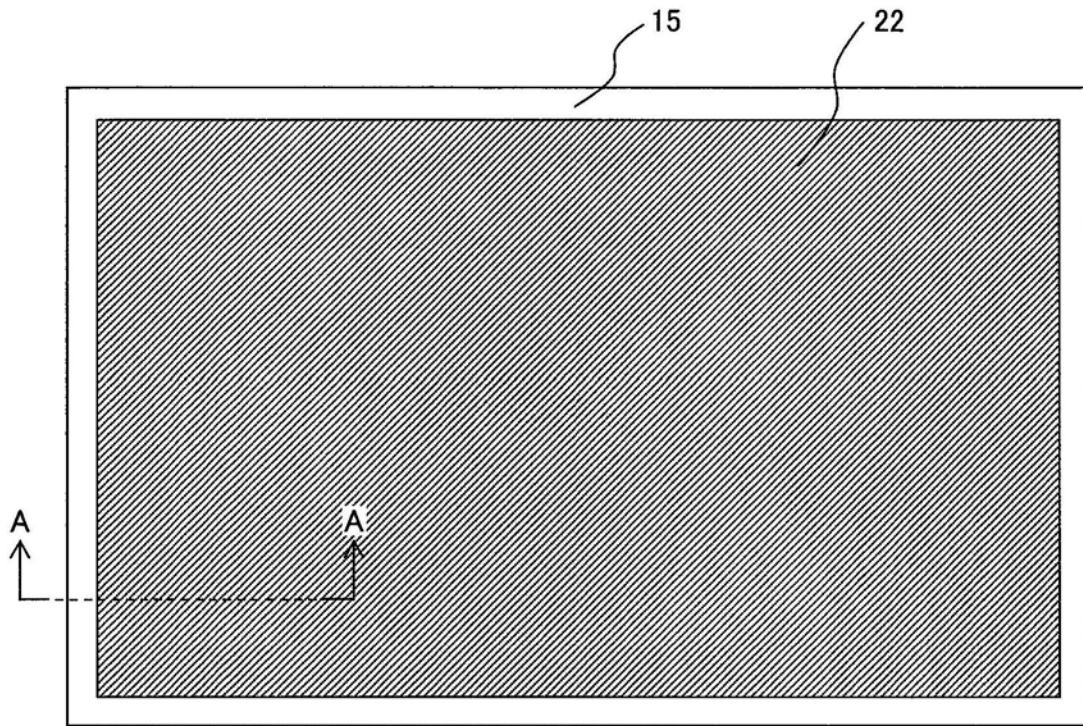


图11A

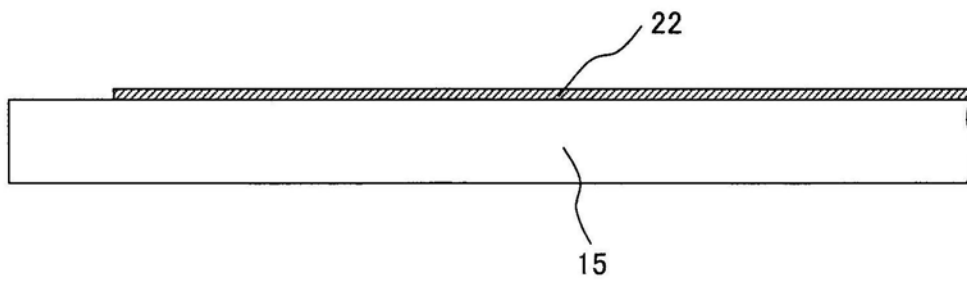


图11B

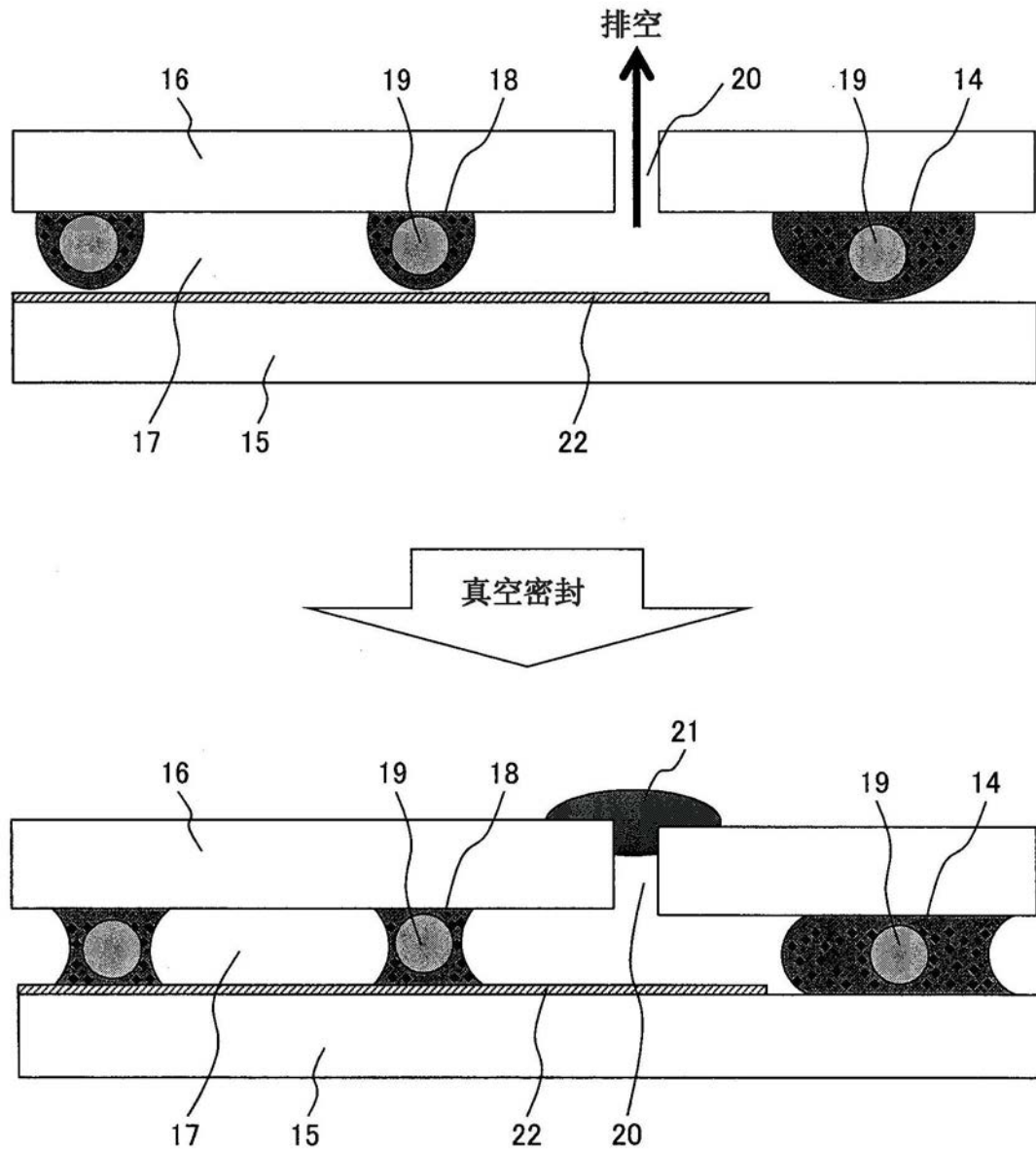


图12

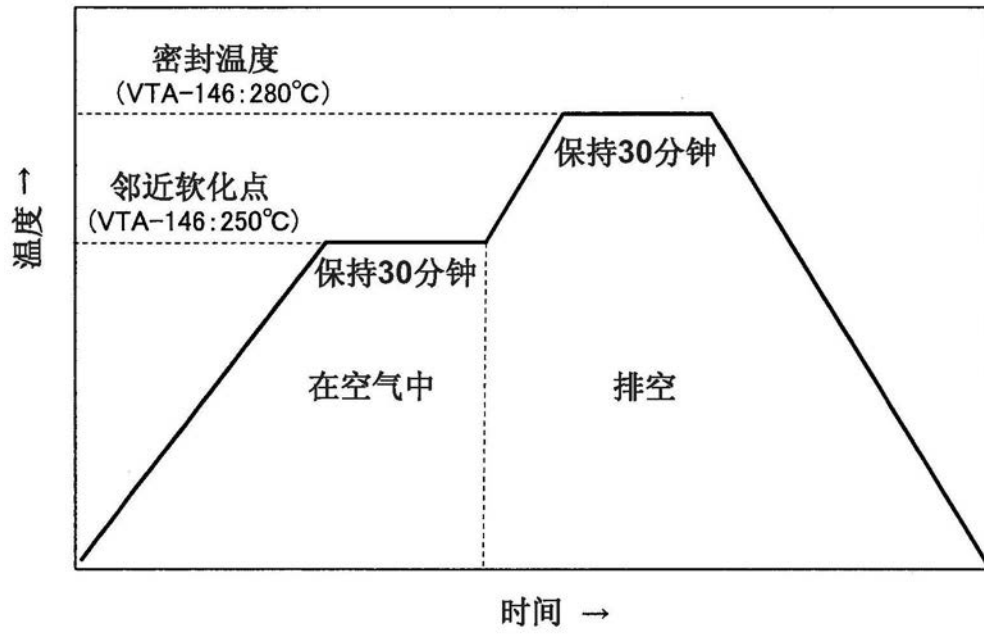


图13

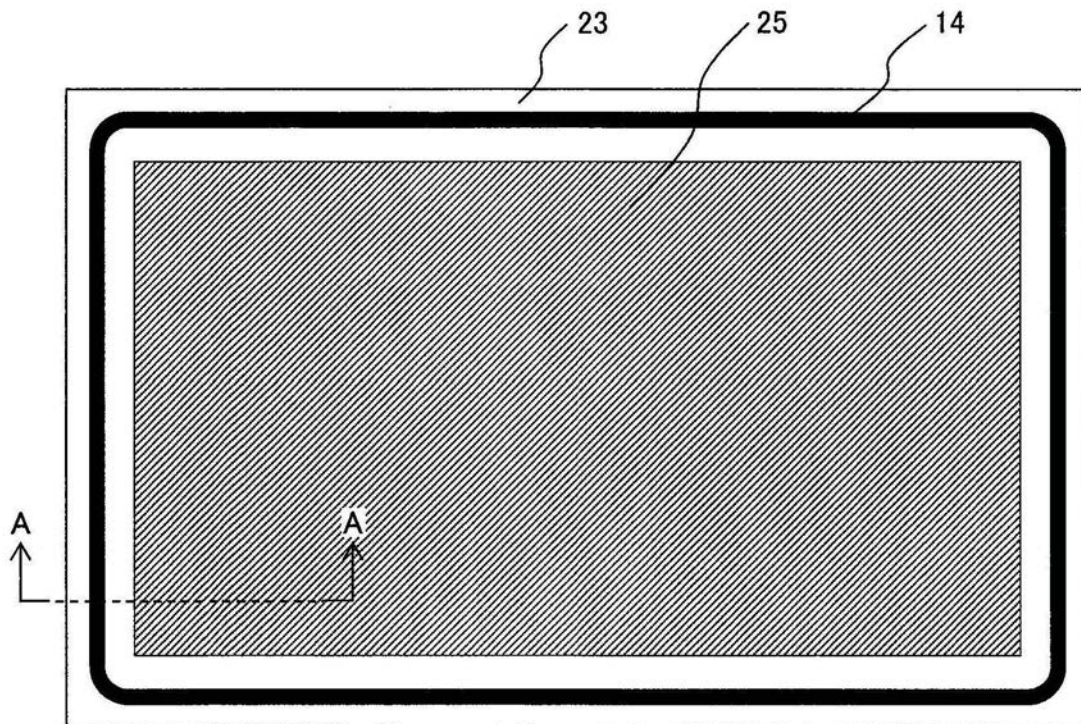


图14A

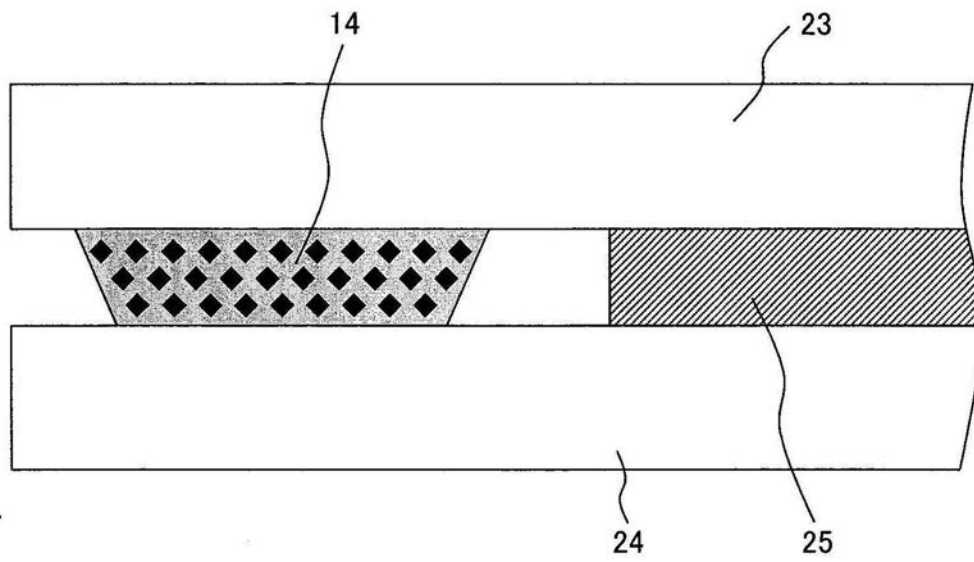


图14B

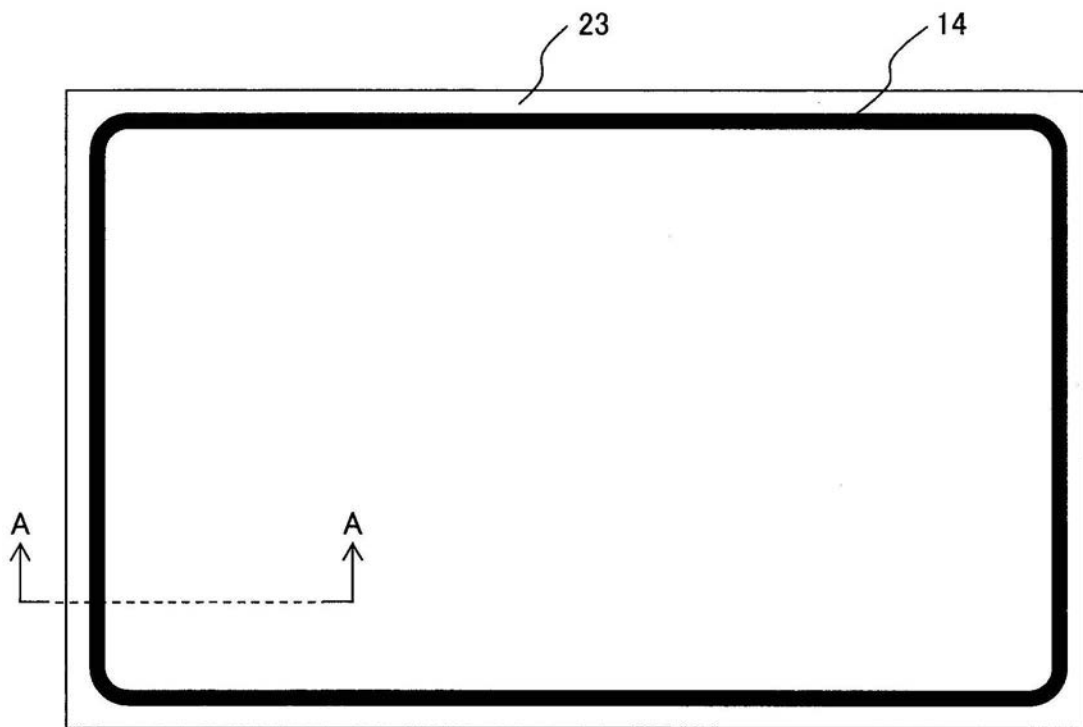


图15A

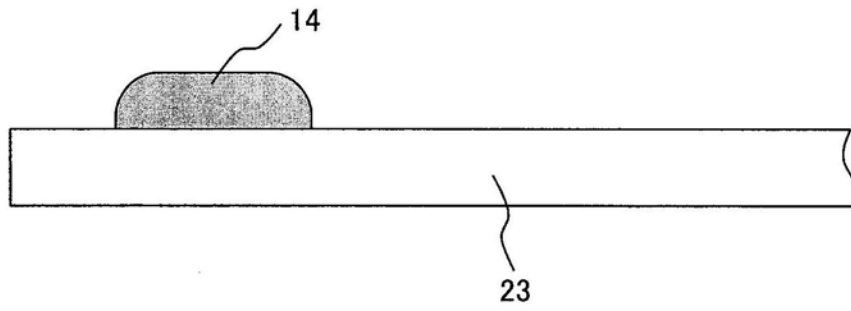


图15B

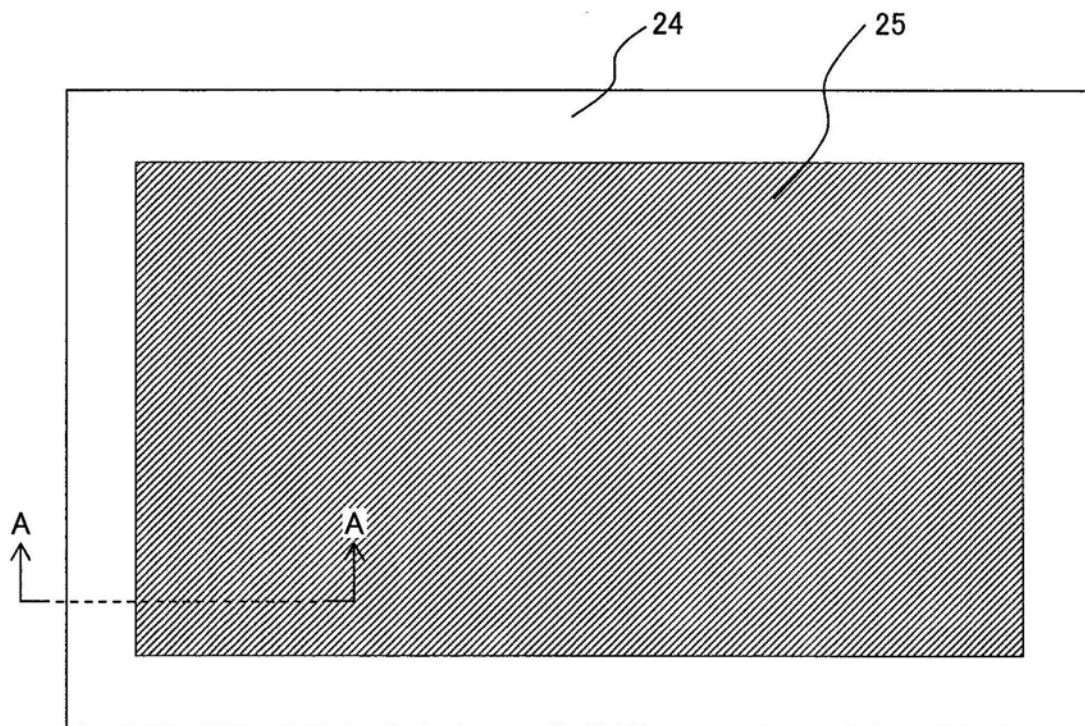


图16A

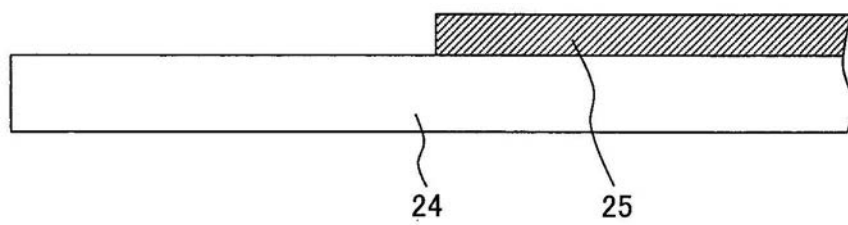


图16B

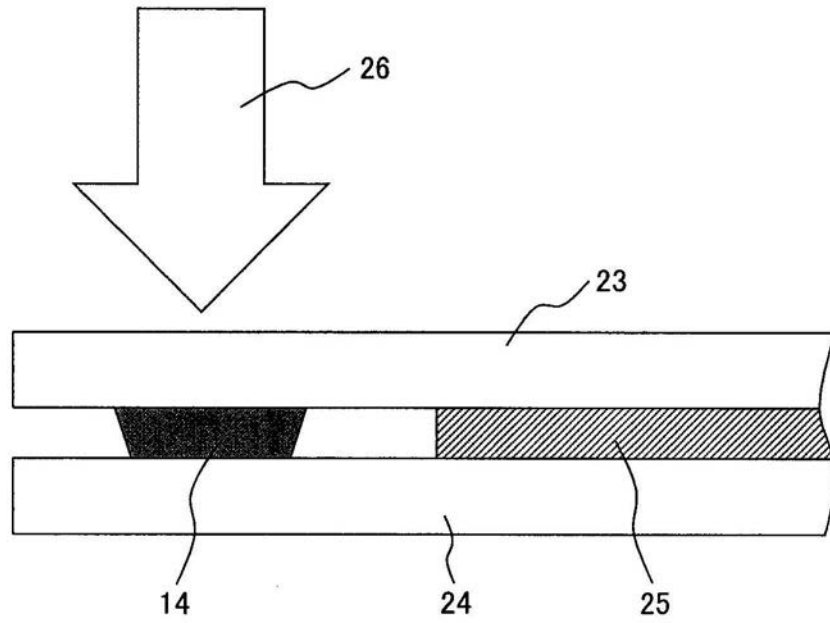


图17

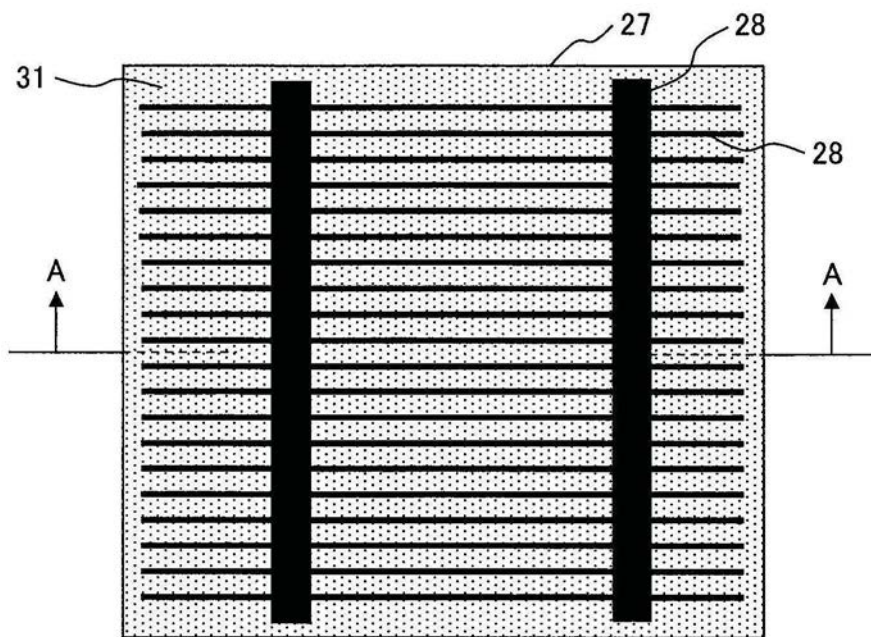


图18A

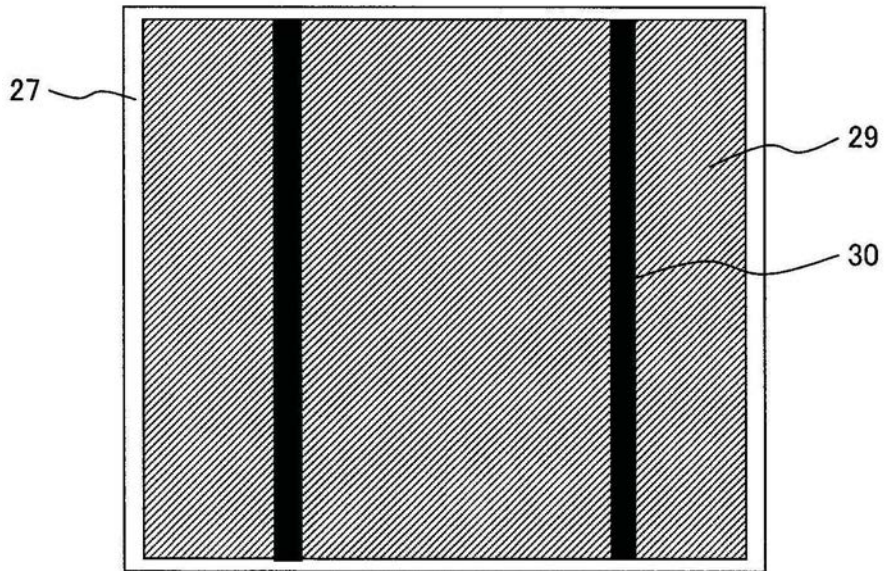


图18B

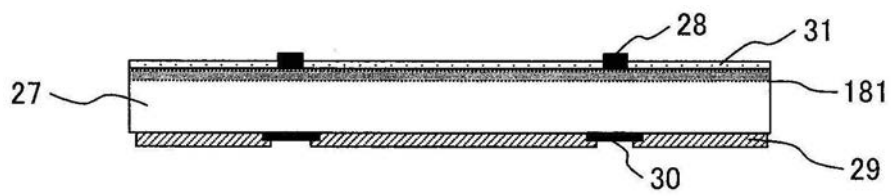


图18C

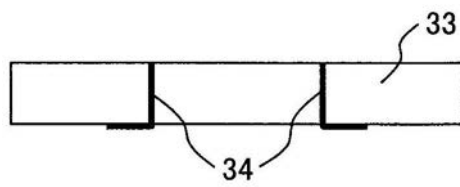


图19A

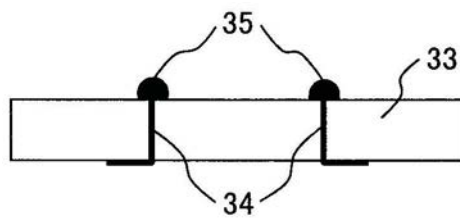


图19B

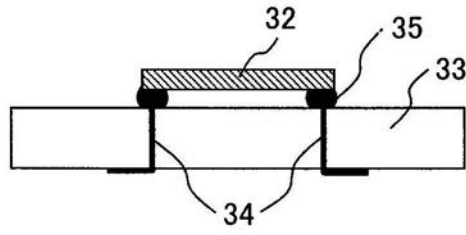


图19C

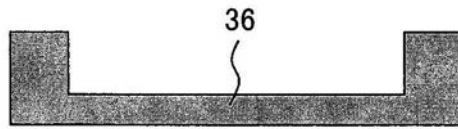


图19D

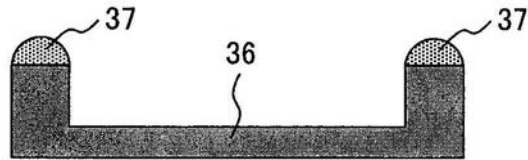


图19E

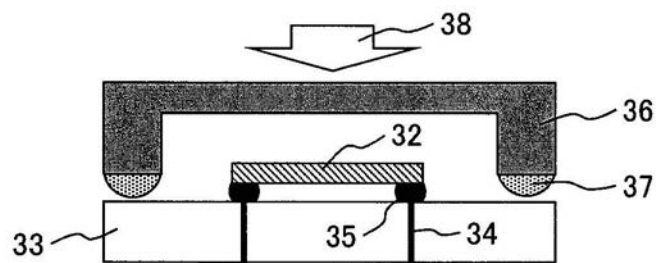


图19F

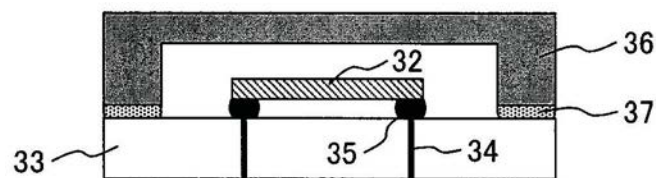


图19G