

(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
2010 年 6 月 24 日(24.06.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/071176 A1

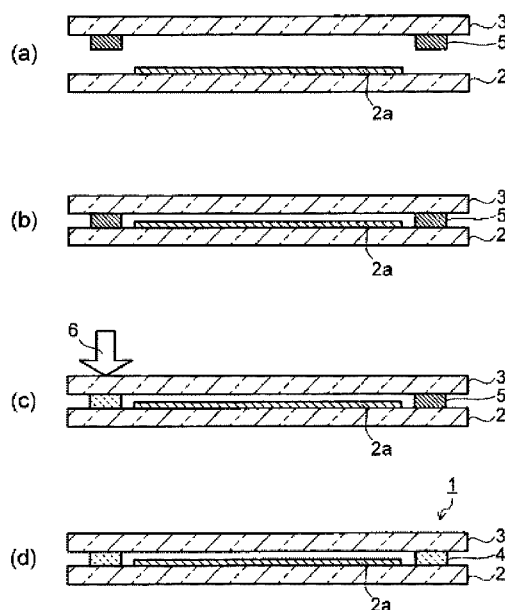
- (51) 国際特許分類:
C03C 27/06 (2006.01) H01J 9/26 (2006.01)
C03C 8/08 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C03C 8/24 (2006.01) H05B 33/04 (2006.01)
G02F 1/1339 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
G09F 9/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071045
- (22) 国際出願日: 2009 年 12 月 17 日(17.12.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-323422 2008 年 12 月 19 日(19.12.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川浪 壮平 (KAWANAMI, Sohei) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ,

[続葉有]

(54) Title: GLASS MEMBER WITH SEAL-BONDING MATERIAL LAYER AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ELECTRONIC DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 封着材料層付きガラス部材とその製造方法、および電子デバイスとその製造方法

[図2]



(57) Abstract: Seal-bonding properties and reliability of an electronic device are improved by increasing bonding strength to a glass substrate with good reproducibility during laser seal-bonding. A glass substrate (3) has a sealing region. The sealing region is provided with a seal-bonding material layer (5) that is a fired layer of a seal-bonding glass material containing a seal-bonding glass, a low expansion filler and a laser absorbent. The seal-bonding glass contains, on a mass basis, 20-68% of SnO, 0.5-5% of SnO₂ and 20-40% of P₂O₅. The seal-bonding material layer (5) has a residual carbon content of 20-1,000 ppm on a mass basis. The glass substrate (3) and a glass substrate (2) having an element formation region that is provided with an electronic element are stacked together, and the seal-bonding material layer (5) is melted by irradiation of laser light (6), so that the substrates (2, 3) are seal-bonded with each other.

(57) 要約:

[続葉有]



NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

レーザ封着時にガラス基板との接着強度を再現性よく高めることによって、電子デバイスの封着性やその信頼性を高める。ガラス基板 3 は封止領域を有する。封止領域には封着ガラスと低膨張充填材とレーザ吸収材とを含有する封着用ガラス材料の焼成層からなる封着材料層 5 が設けられる。封着ガラスは質量割合で 20～68%の SnO 、0.5～5%の SnO_2 および20～40%の P_2O_5 を含んでいる。封着材料層 5 は残留炭素量が質量割合で 20～1000ppmの範囲とされている。このようなガラス基板 3 と電子素子を備える素子形成領域を有するガラス基板 2 とを積層し、封着材料層 5 にレーザ光 6 を照射して溶融させることによって、ガラス基板 2、3 間を封着する。

明 細 書

発明の名称：

封着材料層付きガラス部材とその製造方法、および電子デバイスとその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は封着材料層付きガラス部材とその製造方法、および電子デバイスとその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機ＥＬディスプレイ（Organic Electro-Luminescence Display：OELD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、液晶表示装置（LCD）等の平板型ディスプレイ装置（FPD）は、発光素子を形成した素子用ガラス基板と封止用ガラス基板とを対向配置し、これら２枚のガラス基板を封着したガラスパッケージで発光素子を封止した構造を有している（特許文献１参照）。さらに、色素増感型太陽電池のような太陽電池においても、２枚のガラス基板で太陽電池素子（光電変換素子）を封止したガラスパッケージを適用することが検討されている（特許文献２参照）。

[0003] ２枚のガラス基板間を封止する封着材料としては、封着樹脂や封着ガラスが用いられている。有機ＥＬ（OEL）素子等は水分により劣化しやすいことから、耐湿性等に優れる封着ガラスの適用が進められている。封着ガラスによる封着温度は４００～６００℃程度であるため、通常の焼成炉を用いて加熱処理した場合にはOEL素子等の電子素子部の特性が劣化してしまう。そこで、２枚のガラス基板の周辺部に設けられた封止領域間にレーザ吸収材を含む封着用ガラス材料層を配置し、これにレーザ光を照射して封着用ガラス材料層を加熱、熔融させて封着することが試みられている（特許文献１，２参照）。

[0004] レーザ照射による封着（レーザ封着）は電子素子部への熱的影響を抑制で

きる反面、従来の封着ガラス（ガラスフリット）では封着層とガラス基板との接着強度を十分に高めることが難しく、これがF P Dや太陽電池等の電子デバイスの信頼性を低下させる要因となっている。レーザ封着用の封着ガラス（ガラスフリット）としては、P b O系ガラス粉末、S n O－P₂O₅系ガラス粉末、B i₂O₃－B₂O₃系ガラス粉末（特許文献3参照）、またV₂O₅系ガラス粉末（特許文献1参照）の使用が検討されている。これらのうち、S n O－P₂O₅系ガラス粉末は軟化点が低く、また環境や人体に対する影響が少ないことから、レーザ封着用のガラスフリットに好適な材料である。

[0005] しかしながら、従来の焼成炉による加熱用のS n O－P₂O₅系ガラスフリットを単にレーザ封着用ガラスフリットに適用しただけでは、封着層とガラス基板との接着強度を十分に高めることができない。特許文献4には焼成炉での加熱に適用するS n O－P₂O₅系ガラスフリットが記載されているが、そのS n O－P₂O₅系ガラス組成ではレーザ加熱処理でガラス基板との接着強度を十分に高めることが難しい。これは焼成炉による加熱とレーザ加熱とによるガラスフリットの熔融条件等の違いに基づくものと考えられる。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特表2006-524419号公報
特許文献2：特開2008-115057号公報
特許文献3：特開2008-059802号公報
特許文献4：特開2003-146691号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明の目的は、レーザ封着時におけるガラス基板と封着層との接着強度を再現性よく高めることを可能にした封着材料層付きガラス部材とその製造方法、さらに封着層とガラス基板との接着強度を高めることによって、封着信頼性や機械的信頼性等を向上させることを可能にした電子デバイスとその

製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の態様に係る封着材料層付きガラス部材は、封止領域を有するガラス基板と、前記ガラス基板の前記封止領域上に設けられ、封着ガラスと低膨張充填材とレーザ吸収材とを含有する封着用ガラス材料の焼成層からなる封着材料層とを具備し、前記封着ガラスは質量割合で20～68%の SnO 、0.5～5%の SnO_2 および20～40%の P_2O_5 を含み、かつ前記封着材料層中の残留炭素量が質量割合で20～1000ppmの範囲であることを特徴としている。
- [0009] 本発明の態様に係る封着材料層付きガラス部材の製造方法は、封止領域を有するガラス基板を用意する工程と、前記ガラス基板の前記封止領域に、質量割合で20～68%の SnO 、0.5～5%の SnO_2 および20～40%の P_2O_5 を含む封着ガラスと低膨張充填材とレーザ吸収材とを含有する封着用ガラス材料のペーストを塗布する工程と、前記ペーストの塗布層を焼成し、残留炭素量が質量割合で20～1000ppmの範囲である封着材料層を形成する工程とを具備することを特徴としている。
- [0010] 本発明の他の態様に係る電子デバイスは、電子素子を備える素子形成領域と、前記素子形成領域の外周側に設けられた第1の封止領域とを有する第1のガラス基板と、前記第1のガラス基板の前記第1の封止領域に対応する第2の封止領域を有する第2のガラス基板と、前記第1のガラス基板の前記第1の封止領域と前記第2のガラス基板の前記第2の封止領域との間を、前記素子形成領域上に間隙を設けつつ封止するように形成され、封着ガラスと低膨張充填材とレーザ吸収材とを含有する封着用ガラス材料の溶融固着層からなる封着層とを具備し、前記封着ガラスは質量割合で20～68%の SnO 、0.5～5%の SnO_2 および20～40%の P_2O_5 を含み、かつ前記封着層中の残留炭素量が質量割合で20～1000ppmの範囲であることを特徴としている。
- [0011] 本発明の他の態様に係る電子デバイスの製造方法は、電子素子を備える素

子形成領域と、前記素子形成領域の外周側に設けられた第 1 の封止領域とを有する第 1 のガラス基板を用意する工程と、前記第 1 のガラス基板の前記第 1 の封止領域に対応する第 2 の封止領域と、前記第 2 の封止領域上に形成され、質量割合で 20～68%の SnO 、0.5～5%の SnO_2 および20～40%の P_2O_5 を含む封着ガラスと低膨張充填材とレーザ吸収材とを含有する封着用ガラス材料の焼成層からなり、かつ残留炭素量が質量割合で20～1000ppmの範囲である封着材料層とを有する第 2 のガラス基板を用意する工程と、前記素子形成領域上に間隙を形成しつつ、前記封着材料層を介して前記第 1 のガラス基板と前記第 2 のガラス基板とを積層する工程と、前記第 2 のガラス基板を通して前記封着材料層にレーザ光を照射し、前記封着材料層を熔融させて前記第 1 のガラス基板と前記第 2 のガラス基板との間を封止する封着層を形成する工程とを具備することを特徴としている。

発明の効果

- [0012] 本発明の態様に係る封着材料層付きガラス部材とその製造方法によれば、レーザ封着時にガラス基板と封着層との接着強度を再現性よく高めることができる。従って、本発明の態様に係る電子デバイスとその製造方法によれば、電子デバイスの封着信頼性や機械的信頼性を向上させることが可能になる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]本発明の実施形態による電子デバイスの構成を示す断面図である。
[図2]本発明の実施形態による電子デバイスの製造工程を示す断面図である。
[図3]図2に示す電子デバイスの製造工程で使用する第1のガラス基板を示す平面図である。
[図4]図3のA-A線に沿った断面図である。
[図5]図2に示す電子デバイスの製造工程で使用する第2のガラス基板を示す平面図である。
[図6]図5のA-A線に沿った断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態について、図面を参照して説明する。

図1は本発明の実施形態による電子デバイスの構成を示す図、図2は電子デバイスの製造工程を示す図、図3ないし図6はそれに用いるガラス基板の構成を示す図である。図1に示す電子デバイス1は、OELD、PDP、LCD等のFPD、OEL素子等の発光素子を使用した照明装置、あるいは色素増感型太陽電池のような太陽電池等を構成するものである。

[0015] 電子デバイス1は、電子素子を備える素子形成領域2aを有する第1のガラス基板（素子用ガラス基板）2と、第2のガラス基板（封止用ガラス基板）3とを具備している。第1および第2のガラス基板2、3は、例えば無アルカリガラスやソーダライムガラス等で構成される。無アルカリガラスは $35 \sim 40 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 程度の熱膨張係数を有している。ソーダライムガラスは $85 \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 程度の熱膨張係数を有している。

[0016] 第1のガラス基板2の素子形成領域2aには、電子デバイス1に応じた電子素子、例えばOELDやOEL照明であればOEL素子、PDPであればプラズマ発光素子、LCDであれば液晶表示素子、太陽電池であれば色素増感型光電変換部等が形成されている。OEL素子のような発光素子や色素増感型光電変換部のような太陽電池素子等の電子素子は各種公知の構造を備えており、これら素子構造に限定されるものではない。本発明の電子素子は、有機EL（OEL）素子または太陽電池素子であることが好ましい。

[0017] 第1のガラス基板2は図3および図4に示すように、素子形成領域2aの外周側に設けられた第1の封止領域2bを有している。第1の封止領域2bは素子形成領域2aを囲うように設定されている。第2のガラス基板3は図5に示すように第2の封止領域3aを有している。第2の封止領域3aは第1の封止領域2bに対応するものである。

すなわち、第1のガラス基板2と第2のガラス基板3とを対向配置した際に、第1の封止領域2bと第2の封止領域3aとは対面するように設定されており、後述するように封着層4の形成領域（第2のガラス基板3については封着材料層5の形成領域）となる。

- [0018] 第1のガラス基板2と第2のガラス基板3とは、素子形成領域2a上に間隙を形成するように対向配置されている。第1のガラス基板2と第2のガラス基板3との間の空間は封着層4で封止されている。すなわち、封着層4は第1のガラス基板2の封止領域2bと第2のガラス基板3の封止領域3aとの間を、素子形成領域2a上に間隙を設けつつ封止するように形成されている。素子形成領域2aに形成された電子素子は、第1のガラス基板2と第2のガラス基板3と封着層4とで構成されたガラスパネルで気密封止されている。
- [0019] 封着層4は第2のガラス基板3の封止領域3a上に形成された封着材料層5をレーザ光6で溶融させて第1のガラス基板2の封止領域2bに固着させた溶融固着層からなるものである。すなわち、電子デバイス1の作製に用いられる第2のガラス基板3の封止領域3aには、図5および図6に示すように棒状の封着材料層5が形成されている。第2のガラス基板3の封止領域3aに形成された封着材料層5を、図2(c)および(d)に示すようにレーザ光6の熱で第1のガラス基板2の封止領域2bに溶融固着させることによって、第1のガラス基板2と第2のガラス基板3との間の空間（素子配置空間）を封止する封着層4が形成される。
- [0020] 封着材料層5は封着ガラス（ガラスフリット）とレーザ吸収材と低膨張充填材とを含有する封着用ガラス材料の焼成層である。封着用ガラス材料は主成分としての封着ガラスにレーザ吸収材と低膨張充填材とを配合したものである。封着用ガラス材料はこれら以外の添加材を必要に応じて含有してもよい。封着用ガラス材料の主成分としての封着ガラスには、質量割合で20～68%の SnO 、0.5～5%の SnO_2 および20～40%の P_2O_5 の組成を有する錫－リン酸系（ $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系）ガラスが用いられる。封着用ガラス材料の主成分としての封着ガラスの含有量は、後述するように、レーザ吸収材と低膨張充填材の配合量にも依存するが、封着用ガラス材料に対して40～90体積%であるのが好ましく、45～80体積%であるのがより好ましい。また、封着ガラス（ガラスフリット）は、粉末状であるのが好

ましく、その最大粒径は、 $100\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。

[0021] レーザ封着用の封着ガラス（ガラスフリット）は、ガラスの熔融温度を制御するためにガラス自体がレーザを吸収しない（透明なガラスである）ことが好ましい。封着ガラスに添加するレーザ吸収材の種類や量等で熔融温度を制御することによって、レーザ封着工程を信頼性よく実施することが可能となる。封着ガラス（ガラスフリット）はガラス基板2、3に対する熱衝撃を抑えるために熔融温度がより低温であることが好ましい。さらに、環境や人体に対する影響を考慮して、鉛やバナジウム等を含まないことが好ましい。錫－リン酸系ガラスフリットはこのような要求に適合するものである。

[0022] この実施形態で用いる封着ガラス（錫－リン酸系ガラスフリット）において、 SnO はガラスを低融点化させるための成分であり、封着ガラス中に20～68質量%の範囲で含有させる。 SnO の含有量が20質量%未満であるとガラスの軟化温度が高くなり、低温での封着が困難になる。さらに、ガラスを軟化させるためにはレーザ光6の出力を高くする必要が生じ、その結果としてガラス基板2、3にクラック等が発生しやすくなる。 SnO の含有量が68質量%を超えるとガラス化しなくなる。 SnO の含有量は30～65質量%の範囲とすることがより好ましい。

[0023] SnO_2 はガラスを安定化するための成分であり、封着ガラス中に0.5～5質量%の範囲で含有させる。 SnO_2 の含有量が0.5質量%未満であるとガラスの安定性が低下して失透が発生しやすく、ガラス製造中に失透物が混入しやすくなる。また、レーザ加熱時に軟化溶融したガラス中に SnO_2 が分離、析出し、流動性が損なわれて気密性が低下しやすくなる。 SnO_2 の含有量が5質量%を超えるとガラス製造時に熔融中から SnO_2 が析出しやすくなり、安定したガラスを得ることができない。ガラスの安定性や流動性等を考慮して、 SnO_2 の含有量は1～3.5質量%の範囲とすることがより好ましい。

[0024] P_2O_5 はガラス骨格を形成するための成分であり、封着ガラス中に20～

40質量%の範囲で含有させる。 P_2O_5 の含有量が20質量%未満であるとガラス化しない。 P_2O_5 の含有量が40質量%を超えるとリン酸塩ガラス特有の欠点である耐候性の悪化を引き起こすおそれがある。ガラスの安定性や耐候性等を考慮して、 P_2O_5 の含有量は25～40質量%の範囲とすることがより好ましい。

[0025] ここで、ガラスフリット中の SnO および SnO_2 の質量比は以下のようにして求めることができる。まず、ガラスフリット（低融点ガラス粉末）を酸分解した後、ICP発光分光分析によりガラスフリット中に含有されている Sn 原子の総量を測定する。次に、 Sn^{2+} （ SnO ）は酸分解したものをヨウ素滴定法により求められるので、そこで求められた Sn^{2+} の量を Sn 原子の総量から減じて Sn^{4+} （ SnO_2 ）を求める。

[0026] 上述した3成分で形成されるガラスはガラス転移点が低く、低温用の封着材料に適したものであるが、 SiO_2 、 ZnO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 WO_3 、 MoO_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 等の任意成分を含有していてもよい。ただし、各成分の個別の含有量や任意成分の合計含有量が多すぎると、ガラスが不安定となってガラス製造時に失透が発生したり、また失透が発生しないまでもガラスの結晶化傾向が強くなりすぎて、加熱途中でガラスが軟化流動せずに結晶化してしまい、ガラス基板2、3と密着できないおそれがある。

[0027] このような点から、上記した任意成分の合計含有量は15質量%以下とすることが好ましい。任意成分のうち、 SiO_2 はガラスの骨格を形成する成分であり、その含有量は10質量%以下とすることが好ましい。さらには SiO_2 を必須成分とし0.1～5質量%含ませることが望ましい。 ZnO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 WO_3 、 MoO_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 等はガラスを安定化させる成分であり、それぞれ個別の含有量は10質量%以下とすることが好ましい。各成分の個別の含有量が10質量%を超えるとガラス製造時に

失透が発生したり、またガラスの結晶化傾向が強くなるおそれがある。

[0028] 上記した任意成分のうち、 ZnO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 WO_3 、 MoO_3 等はガラスの安定化に加えて、ガラスの熱膨張係数を低下させる効果も有する。好ましくは ZnO を必須成分とし2～6質量%含ませることが望ましい。また、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 等は化学的な耐久性を向上させる効果を有する。 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O 等はガラスの軟化点を下げて、流動性を向上させる効果を有する。

MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 等はガラスの粘度を調整し、熱膨張係数を調整する効果を有する。これら各成分の含有量は上記したように任意成分の合計含有量が15質量%を超えない範囲とすることが好ましく、10質量%以下とすることがより好ましい。

[0029] 封着用ガラス材料は低膨張充填材を含有している。低膨張充填材としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、珪酸ジルコニウム、コージェライト、リン酸ジルコニウム系化合物、ソーダライムガラスおよび硼珪酸ガラスからなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。リン酸ジルコニウム系化合物としては、 $(ZrO)_2P_2O_7$ 、 $AZr_2(PO_4)_3$ (A は Na 、 K および Ca からなる群から選ばれる少なくとも1種)、 $NbZr_2(PO_4)_3$ 、 $Zr_2(WO_3)(PO_4)_2$ 、またはこれらの複合化合物が挙げられる。低膨張充填材とは封着用ガラス材料の主成分である封着ガラスより低い熱膨張係数を有するものである。

[0030] 低膨張充填材の含有量は、封着ガラスの熱膨張係数がガラス基板2、3の熱膨張係数に近づくように適宜に設定される。低膨張充填材は封着ガラスやガラス基板2、3の熱膨張係数にもよるが、封着用ガラス材料に対して1～50体積%の範囲で含有させることが好ましい。ガラス基板2、3を無アルカリガラス（熱膨張係数： $35 \sim 40 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ ）で形成する場合には、比較的多量（例えば30～50体積%の範囲）の低膨張充填材を添加することが好ましい。ガラス基板2、3をソーダライムガラス（熱膨張係数： $85 \sim 90 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ ）で形成する場合には、比較的少量（例えば15～40

体積%の範囲)の低膨張充填材を添加することが好ましい。また、低膨張充填材は、粉末状であるのが好ましく、その最大粒径は、 $100\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。

[0031] 封着用ガラス材料はさらにレーザ吸収材を含有している。レーザ吸収材としてはFe、Cr、Mn、Co、NiおよびCuからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属または前記金属を含む酸化物等の化合物が用いられる。レーザ吸収材の含有量は封着用ガラス材料に対して0.1~10体積%の範囲とすることが好ましい。レーザ吸収材の含有量が0.1体積%未満であると、レーザ照射時に封着材料層5を十分に溶融させることができない。レーザ吸収材の含有量が10体積%を超えると、レーザ照射時に第2のガラス基板3との界面近傍で局所的に発熱して第2のガラス基板3に割れ等が生じたり、また封着用ガラス材料の溶融時の流動性が劣化して第1のガラス基板2との接着性が低下するおそれがある。レーザ吸収材の含有量は1~9体積%の範囲とすることがより好ましい。また、レーザ吸収材は粉末状であるのが好ましく、その最大粒径は、 $50\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。

[0032] 上述したように、この実施形態で用いる錫ーリン酸系ガラスフリットは、透明でガラス転移点が低い等の特性を有することから、低温加熱用の封着材料として適したものである。ただし、封着材料層5にレーザ光6を照射して封着層4を形成するにあたって、錫ーリン酸系ガラスフリット(封着ガラス)を単にレーザ封着に適用しただけでは、ガラス基板2、3と封着層4との接着強度を十分に高めることができない。これは焼成炉による加熱とレーザ加熱とによるガラスフリットの溶融条件等の違いに基づくものと考えられる。

[0033] ガラス基板とガラスフリットとの接着強度は、それらの熱膨張差による残留歪みとガラス基板とガラスフリットとの界面反応に基づくものである。一般的な焼成炉による加熱を適用した場合には、ガラス基板やガラスフリットの種類に関係なく、ガラス基板とガラスフリット(封着層)との界面に反応

層が形成され、化学的結合により接着強度を高めることができる。言い換えると、焼成炉による加熱を適用した封着工程は接着界面に反応層が形成されるだけの時間があるため、十分な接着強度を得ることが可能となる。

[0034] 一方、レーザ加熱を適用した封着工程は、棒状の封着材料層 5 に沿ってレーザ光 6 を走査しながら照射することにより実施される。封着材料層 5 はレーザ光 6 が照射された部分から順に溶融し、レーザ光 6 の照射終了と共に急冷固化される。このように、レーザ封着工程では反応層の形成時間を十分に得ることができない。このため、 SnO 、 SnO_2 および P_2O_5 の 3 成分系組成を有するガラスフリットのみでは、レーザ封着時にガラス基板 2、3 と封着層 4 との接着強度を十分に高めることができない。

[0035] レーザ加熱を適用した封着工程において、ガラス基板 2、3 と封着層 4 との接着界面に反応層を形成するためには、封着材料層（封着用ガラス材料の焼成層）5 中に適量のカーボンを残留させることが効果的である。すなわち、錫ーリン酸系ガラスフリットを用いて形成した封着材料層 5 中に残留させたカーボンは還元剤として機能する。このため、局所的なガラスフリットの溶融固化が短時間で行われるレーザ封着においても、封着材料層 5 中の残留カーボンで酸化錫を還元することによって、ガラス基板 2、3 と錫ーリン酸系ガラスフリットとの反応性を向上させることが可能となる。

[0036] すなわち、レーザ照射時に錫ーリン酸系ガラスフリット中の酸化錫（特に還元しやすい SnO ）を残留カーボンで還元することで、酸化錫の一部が金属錫（ Sn ）となる。金属錫（ Sn ）はガラス基板 2、3 に拡散しやすいという性質を有する。従って、レーザ光 6 を照射して溶融させた封着材料層 5 中に適量の金属錫（ Sn ）を存在させることによって、ガラスフリットの溶融固化が短時間で行われるレーザ封着工程においても、接着界面に反応層を形成することができる。従って、レーザ封着時におけるガラス基板 2、3 と錫ーリン酸系ガラスフリット（封着層 4）との接着強度を高めることが可能となる。

[0037] 封着材料層 5 中に残留させるカーボン量（封着材料層 5 の残留炭素量）は

質量割合で20～1000ppmの範囲とする。封着材料層5の残留炭素量が20ppm未満であると還元剤としての能力が不足し、上述した酸化錫の還元効果を十分に得ることができない。すなわち、金属錫を十分に生成することができず、その結果としてガラス基板2、3と封着層4との接着強度を十分に高めることができない。一方、封着材料層5の残留炭素量が1000ppmを超えると金属錫の生成量が過剰になり、ガラスの抵抗値が低下して封着層4の絶縁性を保つことができなくなる。これは種々の不都合の発生原因となる。

[0038] すなわち、第1のガラス基板2の封止領域2bには、素子形成領域2aに形成された電子素子の電極を外部に引き出す配線が形成されている。過剰な残留カーボンが封着層4の絶縁性を低下させるため、そのような封着層4に基づいて第1のガラス基板2に形成された配線間にショート等の不都合が生じるおそれがある。ガラス基板2、3と封着層4との接着強度の向上効果、封着層4の絶縁性の維持等を考慮して、封着材料層5の残留炭素量は質量割合で30～500ppmの範囲とすることがより好ましい。なお、封着材料層5中に残留させるカーボン量の制御方法については後述する。

[0039] 封着材料層5の厚さT1は第1のガラス基板2と第2のガラス基板3との要求間隙、すなわち封着層4の厚さT2に応じて設定される。この実施形態の電子デバイス1およびその製造工程は、特に封着材料層5の厚さT1を10μm以上とする場合に有効である。さらに、封着材料層5の厚さT1を10～100μmとするのがより好ましい。このような厚さT1を有する封着材料層5にレーザ光6を照射して封着する場合においても、この実施形態によればガラス基板2、3と封着層4との接着強度、さらにガラスパネルの気密封止性等を向上させることが可能となる。

[0040] なお、封着材料層5中の残留カーボンは、錫－リン酸系ガラスフリットを用いる場合に限らず、他の組成のガラスフリット（封着ガラス）、例えばビスマス系（ Bi_2O_3 － B_2O_3 系）ガラスフリットを用いる場合にも有効である。すなわち、質量割合で70～90%の Bi_2O_3 、1～20%の ZnO 、

および2～12%の B_2O_3 を含むガラスフリットを用いて封着材料層を形成する場合においても、適量のカーボンを残留させることによって、錫－リン酸系ガラスフリットを用いた場合と同様な効果が期待できる。

[0041] 上述したような封着用ガラス材料からなる封着材料層5は、例えば以下のようにして第2のガラス基板3の封止領域3a上に形成される。まず、封着ガラス（錫－リン酸系ガラスフリット）とレーザ吸収材と低膨張充填材とを含有する封着用ガラス材料をビヒクルと混合して封着材料ペーストを調製する。

[0042] ビヒクルとしては、例えばメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、オキシエチルセルロース、ベンジルセルロース、プロピルセルロース、ニトロセルロース等の樹脂を、ターピネオール、ブチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート等の溶剤に溶解したもの、またはメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシエチルメタアクリレート等のアクリル系樹脂を、メチルエチルケトン、ターピネオール、ブチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート等の溶剤に溶解したものが用いられる。

[0043] 封着材料ペーストの粘度は、ガラス基板3に塗布する装置に対応した粘度に合わせればよく、樹脂（バインダ成分）と溶剤の割合や封着用ガラス材料とビヒクルの割合により調整することができる。封着材料ペーストには、消泡剤や分散剤のようにガラスペーストで公知の添加物を加えてもよい。封着材料ペーストの調製には、攪拌翼を備えた回転式の混合機やロールミル、ボールミル等を用いた公知の方法を適用することができる。

[0044] 第2のガラス基板3の封止領域3aに封着材料ペーストを塗布し、これを乾燥させて封着材料ペーストの塗布層を形成する。封着材料ペーストは、例えばスクリーン印刷やグラビア印刷等の印刷法を適用して第2の封止領域3a上に塗布したり、あるいはディスペンサ等を用いて第2の封止領域3aに沿って塗布する。封着材料ペーストの塗布層は、例えば120℃以上の温度

で10分以上乾燥させる。乾燥工程は塗布層内の溶剤を除去するために実施するものである。塗布層内に溶剤が残留していると、その後の焼成工程でバインダ成分を十分に除去できないおそれがある。

[0045] 上記した封着材料ペーストの塗布層を焼成して封着材料層5を形成する。焼成工程は、まず塗布層を封着用ガラス材料の主成分である封着ガラス（ガラスフリット）のガラス転移点以下の温度に加熱し、塗布層内のバインダ成分を除去した後、封着ガラス（ガラスフリット）の軟化点以上の温度に加熱し、封着用ガラス材料を溶融してガラス基板3に焼き付ける。このようにして、封着用ガラス材料の焼成層からなる封着材料層5を形成する。封着材料ペーストの塗布層の焼成工程は、200～500℃の温度範囲で行うことが好ましく、230～430℃の温度範囲で行うことがより好ましい。

[0046] このような封着材料層5の形成工程において、（1）有機物やカーボン等を炭素源として封着ガラス（もしくは封着用ガラス材料）中に存在させ、炭素源に由来する炭素の一部を残留させる、（2）封着材料ペースト中のバインダ成分（有機樹脂）や有機溶剤に由来する炭素の一部を残留させる、等の方法を適用することによって、封着材料層5の残留炭素量を制御する。なお、これら以外の方法であっても、封着材料層5の残留炭素量を質量割合で20～1000ppmの範囲とすることが可能な方法であれば適用可能である。

[0047] 上記した（1）の方法に関しては、例えばガラスを粉砕する際にアルコール等の有機物を炭素源として添加する。この方法はアルコール等が粉砕助剤としても働くため、ガラスの粉砕効率も高めることができる。封着ガラスに添加する炭素源は有機物に限らず、カーボンブラックやグラファイト等のカーボンであってもよい。封着ガラスに対する有機物やカーボン等の炭素源の添加量を一定としたとしても、残留炭素量は焼成条件で変化するため、予め添加した炭素源が焼成後にどの程度残留するかの相関を求めておく。これに基づいて封着材料層5の残留炭素量を制御する。また、炭素源の添加量を一定とし、焼成条件（温度、時間）を変化させて残留炭素量を制御してもよい。

- 。
- [0048] (2)の方法は封着ガラスに炭素源を添加せずに、ペースト化する際に用いるバインダ成分（有機樹脂）や有機溶剤に由来する炭素の一部を残留させる方法である。この場合、ビヒクルの組成、ペースト化する際の封着用ガラス材料とビヒクルとの組成比、焼成条件、特に樹脂が燃焼、分解する温度域から封着ガラスが軟化するまでの温度範囲における昇温速度や保持時間が重要となる。封着材料ペーストの作製に使用するビヒクルに関して、(1)の方法を適用する場合には特に制限されないが、(2)の方法を適用場合にはニトロセルロースをターピネオール、ブチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート等の有機溶剤に溶解したものを使用することが好ましい。
- [0049] (2)の方法で使用するビヒクルは、0.5～5質量%のニトロセルロースをターピネオール、ブチルカルビトールアセテートおよびエチルカルビトールアセテートからなる群から選ばれるいずれか1種の有機溶剤、または2種以上の混合溶剤95～99.5質量%に溶解させたものであることが好ましい。さらに、封着用ガラス材料のペースト化については、85～93質量%の封着用ガラス材料を、7～15質量%のビヒクルと混合して封着材料ペーストを調製することが好ましい。このようなビヒクルや封着材料ペーストを使用することによって、封着材料層5の残留炭素量の制御性が向上する。
- [0050] 封着材料ペーストの塗布層の焼成工程に関しては、一般的には封着用ガラス材料を還元させないように、樹脂成分を完全に燃焼、分解させることが可能な条件が適用される。具体的には、樹脂が燃焼、分解する温度以上で封着ガラスが軟化流動する温度未満の温度域で昇温速度を遅くしたり、また1～15時間程度保持することによって、樹脂の燃焼、分解を促進している。(2)の方法を適用する場合、樹脂の燃焼、分解工程を制御することによって、適量のカーボンを封着材料層5中に残留させる。
- [0051] 上述したように、ビヒクル中の樹脂成分としてはニトロセルロースが好ましい。ニトロセルロースは200～250℃の範囲の温度で燃焼、分解する

。この実施形態の封着ガラスが軟化流動する温度は $260\sim450^{\circ}\text{C}$ の範囲である。このため、 $200\sim450^{\circ}\text{C}$ の温度範囲が重要となる。上述したような残留カーボンを含む封着材料層5は $200\sim450^{\circ}\text{C}$ の昇温速度を制御することで得ることができる。具体的には、 $200\sim450^{\circ}\text{C}$ の温度範囲を $10\sim35^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温することが好ましい。バッチ炉等で焼成する際に、炉内温度を均一にするために $200\sim450^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で保持する場合には、保持時間を20分未満とすることが好ましい。このような条件を適用することによって、封着材料層5の残留炭素量を所望の範囲に制御することができる。

[0052] 次に、図2(a)に示すように、封着材料層5を有する第2のガラス基板3と、それとは別に作製した電子素子を備える素子形成領域2aを有する第1のガラス基板2とを用いて、OELD、PDP、LCD等のFPD、OEL素子を用いた照明装置、色素増感型太陽電池のような太陽電池等の電子デバイス1を作製する。すなわち、図2(b)に示すように、第1のガラス基板2と第2のガラス基板3とを、素子形成領域2aを有する面と封着材料層5を有する面とが対向するように積層する。第1のガラス基板2の素子形成領域2a上には、封着材料層5の厚さに基づいて間隙が形成される。

[0053] 次に、図2(c)に示すように、第2のガラス基板3を通して封着材料層5にレーザ光6を照射する。レーザ光6は棒状の封着材料層5に沿って走査しながら照射される。レーザ光6は特に限定されるものではなく、半導体レーザ、炭酸ガスレーザ、エキシマレーザ、YAGレーザ、HeNeレーザ等からのレーザ光が使用される。レーザ光6の出力は封着材料層5の厚さ等に応じて適宜に設定されるものであるが、例えば $2\sim150\text{W}$ の範囲とすることが好ましい。レーザ出力が 2W 未満であると封着材料層5を熔融できないおそれがあり、また 150W を超えるとガラス基板2、3にクラックや割れ等が生じやすくなる。レーザ光の出力は $5\sim100\text{W}$ の範囲であることがより好ましい。

[0054] 封着材料層5はそれに沿って走査されるレーザ光6が照射された部分から

順に溶融し、レーザ光 6 の照射終了と共に急冷固化されて第 1 のガラス基板 2 に固着する。そして、封着材料層 5 の全周にわたってレーザ光 6 を照射することによって、図 2 (d) に示すように第 1 のガラス基板 2 と第 2 のガラス基板 3 との間を封止する封着層 4 を形成する。封着ガラス（錫－リン酸系ガラスフリット）を用いた封着材料層 5 は残留カーボンに基づいてガラス基板 2 との反応性を向上させているため、レーザ光 6 の照射による短時間での溶融固化工程（封着工程）においても、ガラス基板 2 と封着ガラスとの接着性が向上する。従って、ガラス基板 2、3 と封着層 4 との接着強度を高めることができる。

[0055] このようにして、第 1 のガラス基板 2 と第 2 のガラス基板 3 と封着層 4 とで構成したガラスパネルで、素子形成領域 2 a に形成された電子素子を気密封止した電子デバイス 1 を作製する。なお、内部を気密封止したガラスパネルは電子デバイス 1 に限らず、電子部品の封止体（パッケージ）、あるいは真空ペアガラスのようなガラス部材（建材等）にも応用することが可能である。

[0056] 電子デバイス 1 の信頼性は封着層 4 による気密封止性やガラス基板 2、3 と封着層 4 との接着強度等に依存する。この実施形態によれば気密封止性や接着強度を高めることができるため、信頼性に優れる電子デバイス 1 を得ることが可能となる。ここで、封着材料層 5 中のカーボンはレーザ封着後においても残留する。このため、残留炭素量が質量割合で 20～1000 ppm の範囲の封着材料層 5 を用いて形成した封着層 4 は、カーボンの存在形態が変化したとしても、残留炭素量自体は封着材料層 5 と同等となる。従って、残留炭素量が質量割合で 20～1000 ppm の範囲の封着層 4 によれば、電子デバイス 1 の封着信頼性や機械的信頼性等を向上させることが可能になる。

実施例

[0057] 次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。なお、以下の説明は本発明を限定するものではなく、本発明の趣旨に沿った形での

改変が可能である。

[0058] (実施例 1)

質量割合で SnO_2 55.7%、 SnO 3.1%、 P_2O_5 32.5%、 ZnO 4.8%、 Al_2O_3 2.3%、 SiO_2 1.6% の組成を有する錫ーリン酸系ガラスフリット、低膨張充填材としてリン酸ジルコニウム ($(\text{ZrO})_2\text{P}_2\text{O}_7$) 粉末、質量比で Fe_2O_3 35%、 Cr_2O_3 35%、 Co_2O_3 20%、 MnO 10% の組成を有するレーザ吸収材を用意した。また、バインダ成分としてニトロセルロース 4 質量% をブチルカルビトールアセテートからなる溶剤 96 質量% に溶解してビヒクルを作製した。

[0059] 錫ーリン酸系ガラスフリットは以下のようにして作製したものである。まず、上記した成分比となるようにガラスを溶解してガラスカレットを作製した。次いで、ガラスカレットをアルミナ製ボールミルで粉砕した。この際、粉砕助剤としてガラス 1 kg に対して 2 cc のエタノールを添加した。次に、気流分級機にて最大粒径が $8 \mu\text{m}$ となるように分級して、目的とする錫ーリン酸系ガラスフリットを得た。

[0060] 次に、上記した錫ーリン酸系ガラスフリット 56 体積% とリン酸ジルコニウム粉末 42 体積% とレーザ吸収材 2 体積% とを混合して封着用ガラス材料 (熱膨張係数: $47 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$) を作製した。この封着用ガラス材料 80 質量% をビヒクル 20 質量% と混合して封着材料ペーストを調製した。次いで、無アルカリガラス (熱膨張係数: $38 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$) からなる第 2 のガラス基板 (寸法: $90 \times 90 \times 0.7 \text{ mm t}$) の外周領域に、封着材料ペーストをスクリーン印刷法で塗布 (線幅: $500 \mu\text{m}$) した後、 $120^\circ\text{C} \times 10$ 分の条件で乾燥した。

[0061] 乾燥後の封着材料ペーストの塗布層を昇温速度 $5^\circ\text{C} / \text{min}$ で 250°C まで昇温し、この温度で 40 分間保持して脱バインダ処理した後、昇温速度 $5^\circ\text{C} / \text{min}$ で 430°C まで昇温し、この温度で 10 分間保持して焼成した。このようにして、膜厚 T_1 が $60 \mu\text{m}$ の封着材料層を形成した。封着材料層の残留炭素量は 200 ppm であった。なお、封着材料層の残留炭素量は炭

素・硫黄分析装置 EMI A-320V（商品名、堀場製作所社製）を用いて測定した値である。他の実施例も同様である。

[0062] 上述した封着材料層を有する第2のガラス基板と素子形成領域（OEL素子を形成した領域）を有する第1のガラス基板（第2のガラス基板と同組成、同形状の無アルカリガラスからなる基板）とを積層した。次いで、第2のガラス基板を通して封着材料層に対して、波長940nm、出力25Wのレーザ光（半導体レーザ）を10mm/sの走査速度で照射し、封着材料層を溶融並びに急冷固化することによって、第1のガラス基板と第2のガラス基板とを封着した。なお、封着層の残留炭素量を封着材料層と同様にして測定したところ、封着材料層の残留炭素量と同等であることが確認された。このようにして素子形成領域をガラスパネルで封止した電子デバイスを後述する特性評価に供した。

[0063] （実施例2～4）

錫－リン酸系ガラスフリットの組成、低膨張充填材やレーザ吸収材の種類、これらの配合比を表1に示す条件に変更する以外は、実施例1と同様にして封着材料ペーストを調製した。これらの封着材料ペーストを用いると共に、封着材料層の残留炭素量の制御方法を下記に示す方法に変更する以外は実施例1と同様にして、第2のガラス基板に対する封着材料層の形成、第1のガラス基板と第2のガラス基板とのレーザ封着を実施した。このようにして、素子形成領域をガラスパネルで封止した電子デバイスを後述する特性評価に供した。封着材料層の残留炭素量に関しては、実施例2は450ppm、実施例3は70ppm、実施例4は850ppmであった。残留炭素量は実施例1と同様にして測定した。

[0064] 実施例2では以下のようにして封着材料層の残留炭素量を制御した。錫－リン酸系ガラスフリットと低膨張充填材とレーザ吸収材とを混合して封着用ガラス材料を作製する際に、還元剤としてカーボンブラックを配合した。カーボンブラックの配合量は封着用ガラス材料に対して500ppmとした。このような封着用ガラス材料を用いる以外は、実施例1と同様にして封着材

料ペーストの塗布層（ $120^{\circ}\text{C} \times 10$ 分で乾燥）を形成した。乾燥後の封着材料ペーストの塗布層を昇温速度 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 230°C まで昇温し、この温度で 60 分間保持して脱バインダ処理した後、昇温速度 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 430°C まで昇温し、この温度で 10 分間保持して焼成した。

[0065] 実施例 3 では以下のようにして封着材料層の残留炭素量を制御した。実施例 1 と同様にして封着材料ペーストの塗布層を形成した。封着材料ペーストは封着用ガラス材料 84 質量% をビヒクル 16 質量% と混合して調製した。塗布層は $120^{\circ}\text{C} \times 10$ 分の条件で乾燥させた。なお、ガラスカレットの粉碎時にエタノールは使用しなかった。乾燥後の封着材料ペーストの塗布層を昇温速度 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 430°C まで昇温し、この温度で 10 分間保持して焼成した。実施例 4 は実施例 2 と同様な条件で残留炭素量を制御した。この際、カーボンブラックの配合量は封着用ガラス材料に対して 1000 ppm とした。実施例 2 ～ 4 において、封着層の残留炭素量は封着材料層と同等であった。

[0066] （実施例 5 ～ 6）

表 1 に示す錫－リン酸系ガラスフリット、低膨張充填材およびレーザ吸収材を用意し、これらを表 1 に示す組成比で混合することによって、それぞれ封着用ガラス材料を作製した。これらの封着用ガラス材料 82 質量% を実施例 1 と同様なビヒクル 18 質量% と混合して封着材料ペーストを調製した。次いで、ソーダライムガラス（熱膨張係数： $87 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）からなる第 2 のガラス基板（寸法： $100 \times 100 \times 0.55 \text{ mm t}$ ）の外周領域に、それぞれ封着材料ペーストをスクリーン印刷法で塗布（線幅： $500 \mu\text{m}$ ）した後、 $120^{\circ}\text{C} \times 10$ 分の条件で乾燥した。

[0067] 上述した封着材料ペーストの塗布層（乾燥後）をそれぞれ焼成することによって、膜厚 T_1 が $60 \mu\text{m}$ の封着材料層をそれぞれ形成した。封着材料層の残留炭素量の制御方法に関して、実施例 5 は実施例 3 と同様とし、実施例 6 は実施例 1 と同様とした。実施例 5 の封着材料層の残留炭素量は 100 ppm 、実施例 6 は 150 ppm であった。

[0068] 次に、封着材料層を有する第2のガラス基板と素子形成領域（OEL素子を形成した領域）を有する第1のガラス基板（第2のガラス基板と同組成、同形状のソーダライムガラスからなる基板）とを積層した。次いで、第2のガラス基板を通して封着材料層に対して、波長940nm、出力40Wのレーザ光（半導体レーザ）を5mm/sの走査速度で照射し、封着材料層を熔融並びに急冷固化することによって、第1のガラス基板と第2のガラス基板とを封着した。封着層の残留炭素量は封着材料層と同等であった。このようにして素子形成領域をガラスパネルで封止した電子デバイスを後述する特性評価に供した。

[0069] （比較例1）

実施例1と同組成の錫－リン酸系ガラスフリットを用いて、実施例1と同様にして封着用ガラス材料の作製、封着材料ペーストの調製、第2のガラス基板に対する封着材料層の形成、および第1のガラス基板と第2のガラス基板とのレーザ封着を実施した。封着材料層の残留炭素量の制御方法に関しては、実施例2と同様に封着用ガラス材料にカーボンブラックを配合する方法を適用した。ただし、カーボンブラックの配合量は封着用ガラス材料に対して1500ppmとした。このようにして、素子形成領域をガラスパネルで封止した電子デバイスを後述する特性評価に供した。

[0070] （比較例2）

質量割合で V_2O_5 44.3%、 Sb_2O_3 35.1%、 P_2O_5 19.7%、 Al_2O_3 0.5%、 TiO_2 0.4%の組成を有するバナジウム系ガラスフリット、低膨張充填材としてリン酸ジルコニウム粉末を用意した。さらに、バインダ成分としてニトロセルロース4質量%をブチルジグリコールアセテート96質量%に溶解してビヒクルを作製した。

[0071] バナジウム系ガラスフリット90体積%とコージェライト粉末10体積%とを混合して封着用ガラス材料（熱膨張係数： $74 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ ）を作製した。この封着用ガラス材料73質量%をビヒクル27質量%と混合して封着材料ペーストを調製した。次いで、実施例1と同様な無アルカリガラスから

なる第2のガラス基板の外周領域に、封着材料ペーストをスクリーン印刷法で塗布（線幅W：500 μ m）した後、120℃×10分の条件で乾燥した。この塗布層を450℃×10分の条件で焼成することによって、膜厚T1が60 μ mの封着材料層を形成した。

[0072] 次に、封着材料層を有する第2のガラス基板と素子形成領域（OEL素子を形成した領域）を有する第1のガラス基板（第2のガラス基板と同組成、同形状のソーダライムガラスからなる基板）とを積層した。次いで、第2のガラス基板を通して封着材料層に対して、波長940nm、出力40Wのレーザー光（半導体レーザー）を5mm/sの走査速度で照射し、封着材料層を溶融並びに急冷固化することによって、第1のガラス基板と第2のガラス基板とを封着した。このようにして、素子形成領域をガラスパネルで封止した電子デバイスを後述する特性評価に供した。

[0073] 次に、実施例1～6および比較例1～2のガラスパネルの外観について、ガラス基板のクラックの有無を評価した。外観は光学顕微鏡で観察して評価した。また、各ガラスパネルの気密性を測定した。気密性はヘリウムリークテストを適用して評価した。さらに、実施例1～6および比較例1～2で用いた封着用ガラス材料による封着層のガラス基板との接着強度、および封着層の抵抗値を以下のようにして測定した。これらの測定・評価結果を表1および表2に示す。表1および表2にはガラスパネルの製造条件を併せて示す。

[0074] 封着用ガラス材料によるガラス基板の接着強度の測定方法は以下の通りである。まず、幅30mmの第1のガラス基板の端部近傍に各例の封着材料ペーストを用いて、厚さ60 μ m、線幅1mmの封着材料層を形成する。ペースト塗布層はそれぞれに適した条件で焼成する。次いで、第2のガラス基板の端部を封着材料層上に配置する。第2のガラス基板は第1のガラス基板と互い違いの状態（封着材料層を中心として第1および第2のガラス基板が直線状に並んだ状態）となるように配置する。これらを10kgの荷重で加圧しながら封着材料層に波長940nmのレーザー光を10mm/sの走査速度

で照射して封着する。レーザ光の出力は各材料に適した値とする。このようにして形成した接着強度測定用サンプルの一方のガラス基板を治具で固定し、他方のガラス基板の封着層から20mmの部分を1mm/minの速度で加圧し、封着層が壊れたときの荷重を接着強度とする。

- [0075] 封着層の抵抗値の測定方法は以下の通りである。まず、4.3mm間隔で2つのITO導電膜が形成されたガラス基板Aを用意する。これとは別に膜厚60μm、幅1mm、長さ30mmの封着材料層（各例の封着材料ペーストを用いて形成した封着材料層）が形成されたガラス基板Bを用意する。次いで、ガラス基板Aとガラス基板Bとを、封着材料層が2つのITO導電膜上を横切るように重ね合わせる。ガラス基板B側から封着材料層に波長940nmのレーザ光を10mm/sの走査速度で照射して封着する。
- [0076] このようにして形成した抵抗値測定用サンプルについて、2つのITO導電膜に電極を繋ぎ、バイアス電圧を100Vとした微小電流計で微小電流を測定して抵抗値を求める。測定は窒素雰囲気中で実施する。参照サンプルとしてレーザ封着する前のガラス基板Aの2つのITO導電膜間の抵抗値を測定したところ、 $2.0 \times 10^{12} \Omega$ であった。各例による抵抗値に関しては、測定値が $2.0 \times 10^{11} \Omega$ 以上の場合を良好（○）、測定値が $2.0 \times 10^{11} \Omega$ 未満の場合を不良（×）として表1および表2に示す。

[0077]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
封 着 ガラス (質量%)	S n O	55.7	55.7	67.8	61.2
	S n O ₂	3.1	3.1	2.4	1.2
	P ₂ O ₅	32.5	32.5	29.8	31.8
	Z n O	4.8	4.8	—	5.8
	A l ₂ O ₃	2.3	2.3	—	—
	S i O ₂	1.6	1.6	—	—
低膨張充填材		リン酸 ジルコニウム	リン酸 ジルコニウム	(1)シリカ+ (2)コーゼライト	リン酸 ジルコニウム
レーザ吸収材		Fe・Cr・Co・Mn・O	Fe・Cr・Co・Mn・O	Fe・Mn・Cu・Al・O	Fe・Cr・Co・Mn・O
封着用 ガラス 材 料 (体積%)	封着ガラス	56	56	49	51.5
	低膨張充填材	42	42	(1)40+(2)10	46.0
	レーザ吸収材	2	2	1	2.5
封 着 材 料 層 中 の 残留炭素量(質量 ppm)		200	450	70	850
ガラス基板		無アルカリガラス			
評価 結果	気密性	○	○	○	○
	接着強度(g)	150	120	130	140
	抵抗値	○	○	○	○
	基板クラック	○	○	○	○

[0078]

[表2]

		実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
封着 ガラス (質量%)	SnO	59.3	63.3	55.7	—
	SnO_2	0.8	2.5	3.1	—
	P_2O_5	33.3	28.8	32.5	—
	ZnO	6.0	4.9	4.8	—
	Al_2O_3	—	0.5	2.3	0.5
	SiO_2	0.6	—	1.6	—
	V_2O_5	—	—	—	44.3
	Sb_2O_3	—	—	—	35.1
	P_2O_5	—	—	—	19.7
	TiO_2	—	—	—	0.4
低膨張充填材		シリカ	コージェライト	リン酸 ジルコニウム	リン酸 ジルコニウム
レーザ吸収材		Fe-Cr-Co-Mn-O	Fe-Mn-Cu-Al-O	Fe-Cr-Co-Mn-O	—
封着用 ガラス 材料 (体積%)	封着ガラス	70	78.5	56	90
	低膨張充填材	28	20.0	42	10
	レーザ吸収材	2	1.5	2	—
封着材料層中の 残留炭素量(質量 ppm)		100	150	1200	—
ガラス基板		ソーダライムガラス		無アルカリガラス	
評価 結果	気密性	○	○	○	○
	接着強度(g)	180	200	180	20 以下
	抵抗値	○	○	×	○
	基板クラック	○	○	○	○

[0079] 表 1 および表 2 から明らかなように、実施例 1～6 によるガラスパネルはいずれも外観や気密性に優れ、さらに良好な接着強度が得られていることが分かる。これに対して、封着材料層の残留炭素量が 1000 ppm を超える比較例 1 のガラスパネルでは、接着強度は良好であるものの、封着層の絶縁性が低下していることが分かる。この場合、ガラス基板に形成された配線にショート等の不都合が生じるおそれ大きい。さらに、従来のバナジウム系ガラスフリットを用いた比較例 2 のガラスパネルは接着強度が低く、ガラスパネル（電子デバイス）の信頼性に劣るものであった。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明は、封着材料層付きガラス部材、および有機 EL ディスプレイ、プラズマディスプレイパネル、液晶表示装置等の平板型ディスプレイ装置または色素増感型太陽電池等の電子デバイスの製造に利用できる。

なお、２００８年１２月１９日に出願された日本特許出願２００８－３２３４２２号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

[0081] １…電子デバイス、２…第１のガラス基板、２ a…素子形成領域、２ b…第１の封止領域、３…第２のガラス基板、３ a…第２の封止領域、４…封着層、５…封着材料層、６…レーザ光。

請求の範囲

- [請求項1] 封止領域を有するガラス基板と、
前記ガラス基板の前記封止領域上に設けられ、封着ガラスと低膨張充填材とレーザ吸収材とを含有する封着用ガラス材料の焼成層からなる封着材料層とを具備し、
前記封着ガラスは質量割合で20～68%の SnO 、0.5～5%の SnO_2 および20～40%の P_2O_5 を含み、かつ前記封着材料層中の残留炭素量が質量割合で20～1000ppmの範囲であることを特徴とする封着材料層付きガラス部材。
- [請求項2] 前記低膨張充填材はシリカ、アルミナ、ジルコニア、珪酸ジルコニウム、コージェライト、リン酸ジルコニウム系化合物、ソーダライムガラスおよび硼珪酸ガラスからなる群から選ばれる少なくとも1種からなり、かつ前記封着用ガラス材料は前記低膨張充填材を1～50体積%の範囲で含有することを特徴とする請求項1記載の封着材料層付きガラス部材。
- [請求項3] 前記レーザ吸収材は Fe 、 Cr 、 Mn 、 Co 、 Ni および Cu からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属または前記金属を含む化合物からなり、かつ前記封着用ガラス材料は前記レーザ吸収材を0.1～10体積%の範囲で含有することを特徴とする請求項1または請求項2記載の封着材料層付きガラス部材。
- [請求項4] 前記封着ガラスは、さらに SiO_2 、 ZnO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 WO_3 、 MoO_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO からなる群から選ばれる少なくとも1種を質量割合で15%以下の範囲で含むことを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項記載の封着材料層付きガラス部材。
- [請求項5] 封止領域を有するガラス基板を用意する工程と、
前記ガラス基板の前記封止領域に、質量割合で20～68%の Sn

0.5～5%の SnO_2 および20～40%の P_2O_5 を含む封着ガラスと低膨張充填材とレーザ吸収材とを含有する封着用ガラス材料のペーストを塗布する工程と、

前記ペーストの塗布層を焼成し、残留炭素量が質量割合で20～1000ppmの範囲である封着材料層を形成する工程と

を具備することを特徴とする封着材料層付きガラス部材の製造方法

。

[請求項6] 有機物およびカーボンの少なくとも一方を炭素源として含む前記封着ガラスを使用し、前記塗布層の焼成工程で前記炭素源に由来する炭素の一部を前記封着材料層中に残留させることを特徴とする請求項5記載の封着材料層付きガラス部材の製造方法。

[請求項7] 前記低膨張充填材はシリカ、アルミナ、ジルコニア、珪酸ジルコニウム、コージェライト、リン酸ジルコニウム系化合物、ソーダライムガラスおよび硼珪酸ガラスからなる群から選ばれる少なくとも1種からなり、かつ前記封着用ガラス材料は前記低膨張充填材を1～50体積%の範囲で含有することを特徴とする請求項5または請求項6記載の封着材料層付きガラス部材の製造方法。

[請求項8] 前記レーザ吸収材はFe、Cr、Mn、Co、NiおよびCuからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属または前記金属を含む化合物からなり、かつ前記封着用ガラス材料は前記レーザ吸収材を0.1～10体積%の範囲で含有することを特徴とする請求項5ないし請求項7のいずれか1項記載の封着材料層付きガラス部材の製造方法。

[請求項9] 前記封着ガラスは、さらに SiO_2 、 ZnO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 WO_3 、 MoO_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO からなる群から選ばれる少なくとも1種を質量割合で15%以下の範囲で含むことを特徴とする請求項5ないし請求項8のいずれか1項記載の封着材料層付きガラス部材の製造方法。

[請求項10] 電子素子を備える素子形成領域と、前記素子形成領域の外周側に設けられた第1の封止領域とを有する第1のガラス基板と、

前記第1のガラス基板の前記第1の封止領域に対応する第2の封止領域を有する第2のガラス基板と、

前記第1のガラス基板の前記第1の封止領域と前記第2のガラス基板の前記第2の封止領域との間を、前記素子形成領域上に間隙を設けつつ封止するように形成され、封着ガラスと低膨張充填材とレーザ吸収材とを含有する封着用ガラス材料の溶融固着層からなる封着層とを具備し、

前記封着ガラスは質量割合で20～68%の SnO 、0.5～5%の SnO_2 および20～40%の P_2O_5 を含み、かつ前記封着層中の残留炭素量が質量割合で20～1000ppmの範囲であることを特徴とする電子デバイス。

[請求項11] 前記封着ガラスは、さらに SiO_2 、 ZnO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 WO_3 、 MoO_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO からなる群から選ばれる少なくとも1種を質量割合で15%以下の範囲で含むことを特徴とする請求項10記載の電子デバイス。

[請求項12] 前記電子素子は有機EL素子または太陽電池素子であることを特徴とする請求項10または請求項11記載の電子デバイス。

[請求項13] 電子素子を備える素子形成領域と、前記素子形成領域の外周側に設けられた第1の封止領域とを有する第1のガラス基板を用意する工程と、

前記第1のガラス基板の前記第1の封止領域に対応する第2の封止領域と、前記第2の封止領域上に形成され、質量割合で20～68%の SnO 、0.5～5%の SnO_2 および20～40%の P_2O_5 を含む封着ガラスと低膨張充填材とレーザ吸収材とを含有する封着用ガラス材料の焼成層からなり、かつ残留炭素量が質量割合で20～100

0 p p mの範囲である封着材料層とを有する第2のガラス基板を用意する工程と、

前記素子形成領域上に間隙を形成しつつ、前記封着材料層を介して前記第1のガラス基板と前記第2のガラス基板とを積層する工程と、

前記第2のガラス基板を通して前記封着材料層にレーザ光を照射し、前記封着材料層を溶融させて前記第1のガラス基板と前記第2のガラス基板との間を封止する封着層を形成する工程と

を具備することを特徴とする電子デバイスの製造方法。

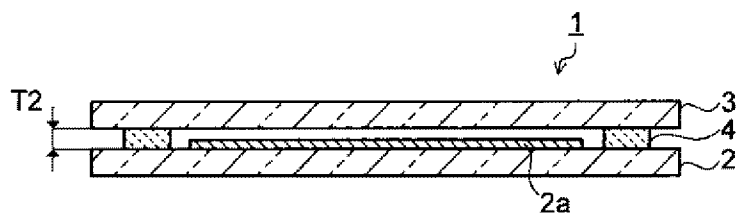
[請求項14]

前記封着ガラスは、さらに SiO_2 、 ZnO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 WO_3 、 MoO_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO からなる群から選ばれる少なくとも1種を質量割合で15%以下の範囲で含むことを特徴とする請求項13記載の電子デバイスの製造方法。

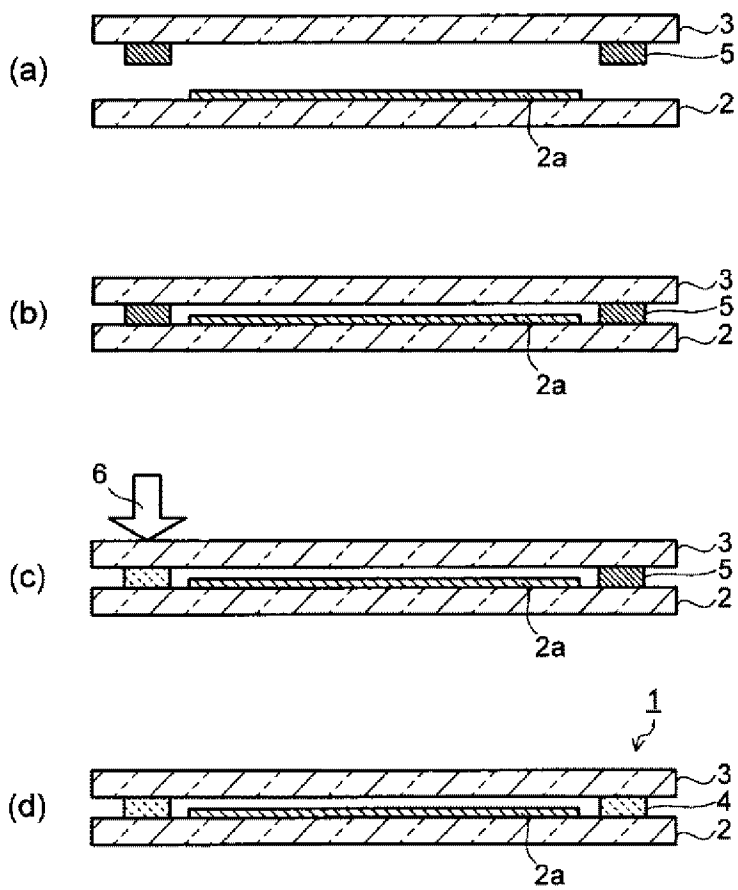
[請求項15]

前記電子素子は有機EL素子または太陽電池素子であることを特徴とする請求項13または請求項14記載の電子デバイスの製造方法。

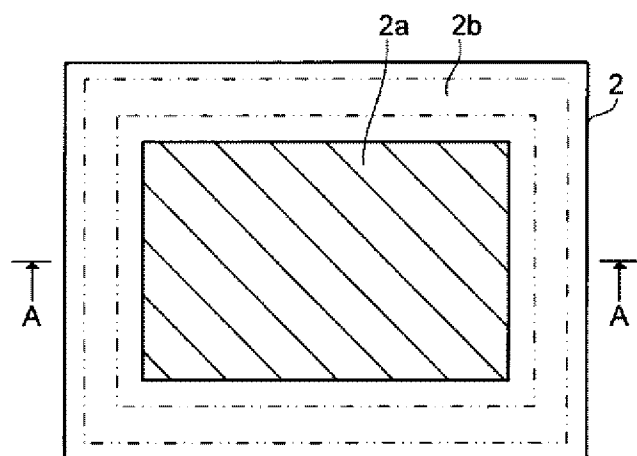
[図1]



[図2]



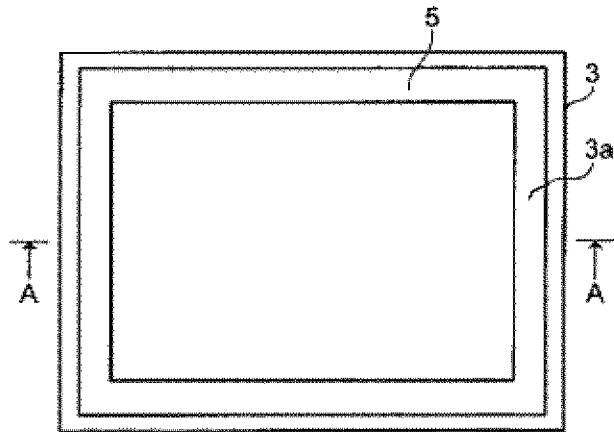
[図3]



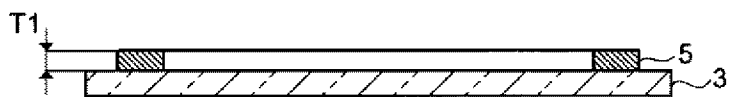
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C27/06(2006.01)i, C03C8/08(2006.01)i, C03C8/24(2006.01)i, G02F1/1339(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01J9/26(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/10(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)

C03C27/00-29/00, C03C1/00-14/00

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	JP 2006-524419 A (Corning Inc.), 26 October 2006 (26.10.2006), claims; paragraph [0032]; table 2; fig. 1 & US 2004/0207314 A1 & EP 1620369 A & WO 2004/095597 A2 & CA 2522425 A & KR 10-2006-0005369 A & CN 1798710 A	1-15
A	JP 2008-59802 A (The University of Tokyo), 13 March 2008 (13.03.2008), claims; paragraph [0030]; fig. 2 (Family: none)	1-15
A	JP 2003-146691 A (Asahi Techno Glass Corp.), 21 May 2003 (21.05.2003), claims; paragraphs [0019], [0037] (Family: none)	1-15

☒ 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
14 January, 2010 (14.01.10)

Date of mailing of the international search report
26 January, 2010 (26.01.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071045

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-37740 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 21 February 2008 (21.02.2008), claims; paragraphs [0015], [0055] & WO 2008/007504 A1 & KR 10-2008-0085087 A & CN 101484396 A	1-15
A	JP 2002-20137 A (Asahi Techno Glass Corp.), 23 January 2002 (23.01.2002), claims; page 3, right column, lines 10 to 40 (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C27/06(2006.01)i, C03C8/08(2006.01)i, C03C8/24(2006.01)i, G02F1/1339(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01J9/26(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/10(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. C03C27/00-29/00, C03C1/00-14/00

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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	JP 2006-524419 A（コーニング インコーポレイテッド） 2006.10.26, 特許請求の範囲、【0032】、表2、図1 & US 2004/0207314 A1 & EP 1620369 A & WO 2004/095597 A2 & CA 2522425 A & KR 10-2006-0005369 A & CN 1798710 A	1-15
A	JP 2008-59802 A（国立大学法人 東京大学）2008.03.13, 特許請求の範囲、【0030】、図2（ファミリーなし）	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山崎 直也

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

3 2 3 4

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 2003-146691 A (旭テクノグラス株式会社) 2003. 05. 21, 特許請求の範囲、【0019】、【0037】 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2008-37740 A (日本電気硝子株式会社) 2008. 02. 21, 特許請求の範囲、【0015】、【0055】 & WO 2008/007504 A1 & KR 10-2008-0085087 A & CN 101484396 A	1-15
A	JP 2002-20137 A (旭テクノグラス株式会社) 2002. 01. 23, 特許請求の範囲、第3頁右欄第10-40行 (ファミリーなし)	1-15