

(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
2014 年 5 月 15 日(15.05.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/073086 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) C03C 8/08 (2006.01)
C03C 8/02 (2006.01) C03C 8/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/079060
- (22) 国際出願日: 2012 年 11 月 9 日(09.11.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社 日立製作所(HITACHI, LTD.)
[JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目
6 番 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 児玉 一宗(KODAMA Motomune); 〒
3191292 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
株式会社 日立製作所 日立研究所内 Ibaraki
(JP). 内藤 孝(NAITO Takashi); 〒3191292 茨城県
日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社 日
立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 沢井 裕一
(SAWAI Yuichi); 〒3191292 茨城県日立市大みか町
七丁目 1 番 1 号 株式会社 日立製作所 日立
研究所内 Ibaraki (JP). 藤枝 正(FUJIEDA Tadashi);
〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1

号 株式会社 日立製作所 日立研究所内
Ibaraki (JP). 青柳 拓也(AOYAGI Takuya); 〒
3191292 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
株式会社 日立製作所 日立研究所内 Ibaraki
(JP). 宮城 雅徳(MIYAGI Masanori); 〒3191292 茨
城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会
社 日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 井上 学, 外(INOUE Manabu et al.); 〒
1008220 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
株式会社 日立製作所内 Tokyo (JP).

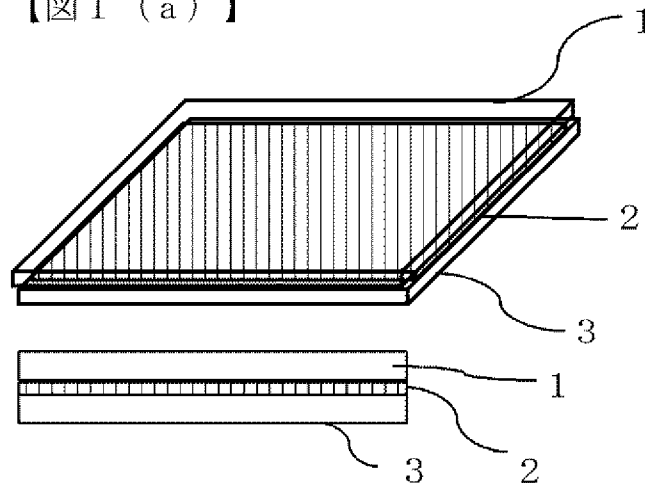
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: BONDED STRUCTURE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 接合構造体とその製造方法

【図 1 (a)】



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to prevent deterioration in a resin base material of a bonded structure. In the bonded structure comprising two base materials, at least one thereof being resin, an oxide bonds the two base materials, said oxide including V, Te, and either P or Ag, and being softened and formed upon the two base materials. A production method for the bonded structure comprising two base materials, at least one thereof being resin, comprises: a step in which the oxide including V, Te, and either P or Ag is supplied to the base materials; and a step in which electromagnetic waves are irradiated on the oxide, and the oxide softened upon a substrate bonds the base materials.

(57) 要約: 接合構造体の樹脂基材の劣化を防止する。少なくともどちらか一方が樹脂である 2 つの基材を備えた接合構造体において、P 又は Ag の何れかと V と Te とを含み、前記 2 枚の基材上で軟化して形成された酸化物が前記 2 つの基材を接合する。また、少なくともどちらか一方が樹脂である 2 つの基材を備えた接合構造体の製造方法において、前記基材に P 又は Ag の何れかと V と Te とを含む酸化物を供給する工程と、前記酸化物に電磁波を照射し前記基板上で軟化した酸化物が前記 2 つの基材を接合する工程とを備える。



WO 2014/073086 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：接合構造体とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂基材を用いた接合構造体とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ICパッケージ、画像表示デバイスなどの電気電子部品では、ガラスやセラミックスといった絶縁基材が用いられるが、近年では、これらの電気電子部品に対して、フレキシブル、軽量、耐衝撃などの性質が求められる場合もあり、樹脂基材が使用される場合がある。また、従来からプリント基板には樹脂を用いることが多く、これに対して金属、セラミックス、シリコン、樹脂などの材質から成る配線、絶縁層、受動素子、能動素子、放熱体、保護ケースなどの構造物と接合する。

[0003] 基材は一般に、樹脂またはガラスで接合される。樹脂の場合は、常温～100℃程度の低温で樹脂を硬化させて接合する。しかし、樹脂はガスや水分を透過しやすく気密性が低い。一方、ガラスの場合は、ガスや水分を透過しにくいため気密性が高い。比較的低い軟化流動温度を示すガラス組成物として、例えば、特許文献1には、ガラス組成物における成分の酸化物換算で、 V_2O_5 を45～65mass%、 P_2O_5 を10～20mass%、 TeO_2 を10～25mass%、 Fe_2O_3 を5～15mass%、 MnO_2 と ZnO と WO_3 と MO_3 と BaO とを合計で0～10mass%を含有する低融点ガラス組成物が開示されている。特許文献1によると、380℃以下の軟化点を有する低融点ガラス組成物を提供でき、それを用いた封着用ガラスフリットや導電性ガラスペーストの焼成温度を400℃以下にできるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-184852号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1のペーストを用いても、焼成により樹脂基材が劣化するという課題がある。

[0006] 本発明の目的は、接合構造体の樹脂基材の劣化を防止することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するために、本発明は、少なくともどちらか一方が樹脂である2つの基材を備えた接合構造体において、P又はAgの何れかとVとTeとを含み、前記2枚の基材上で軟化して形成された酸化物が前記2つの基材を接合することを特徴とする。

[0008] また、少なくともどちらか一方が樹脂である2つの基材を備えた接合構造体の製造方法において、前記基材にP又はAgの何れかとVとTeとを含む酸化物を供給する工程と、前記酸化物に電磁波を照射し前記基板上で軟化した酸化物が前記2つの基材を接合する工程とを備えることを特徴とする。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、接合構造体の樹脂基材の劣化を防止することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1(a)]樹脂基材と別の基材とを酸化物によって接合した接合構造体の斜視図と断面図。

[図1(b)]他の接合構造体の斜視図と断面図。

[図1(c)]他の接合構造体の斜視図と断面図。

[図1(d)]他の接合構造体の斜視図と断面図。

[図2]ガラス組成物の示差熱分析で得られるDTA曲線の1例。

[図3]充填材添加時の接合構造体の断面図。

[図4(a)]金属添加時の接合構造体の断面図。

[図4(b)]金属添加時の接合構造体の断面図。

[図5(a)]酸化物中の熱膨張係数に傾斜をつけた場合の接合構造体の断面図。

[図5(b)]酸化物中の熱膨張係数に傾斜をつけた場合の接合構造体の断面図。

[図6]樹脂基材内に素子を封止した場合の接合構造体の断面図。

[図7]セラミックス基板上の素子を樹脂ケースで保護したパッケージ電気電子部品の断面図。

[図8]樹脂基材上の半導体素子を銅キャップ状の放熱体で封止した電気電子部品の断面図。

発明を実施するための形態

- [0011] 接合構造体は複数の基材が接合するものであり、これらの基材のうち少なくとも一部が樹脂基材である。基材同士を接合する酸化物には、V（バナジウム）、Te（テルル）及びP（リン）が含まれる。または、V、Te及びAg（銀）が含まれる。接合前の酸化物はガラス状態（ガラス組成物）であるが、接合後の酸化物は必ずしもガラス状態を保つ必要はなく、結晶の状態となっても構わない。
- [0012] ガラス組成物がV、Te、Pを含む場合には、ガラス転移温度が230～340℃程度、軟化流動する温度が300～440℃程度である。このガラス組成物は電磁波の吸収能が高く容易に加熱され、ガラス部分を選択的に加熱できるため、接合構造体の樹脂基材の損傷が少ない。
- [0013] ガラス組成物がAg、V、Teを含む場合には、ガラス転移温度が160～270℃程度、軟化流動する温度が210～370℃程度であるため、電磁波の照射だけでなく他の加熱手段によって加熱しても樹脂基材の損傷が少ない。
- [0014] 上述したガラス組成物は、場合によってはFe、Sb、W、Ba、Kの何れかを更に含有させることによって、ガラス構造をより安定に保つことが可能になる。また、Fe、Sbを含有させることで電磁波の吸収が大きくなり発熱しやすくなるため、更に良く軟化流動させることができる。軟化流動させるためには、酸化物がガラス状態であることが必要であり、特にW又はBa又はKを含有させることで、電磁波照射時のガラス組成物の結晶化を抑制することができる。
- [0015] 使用する電磁波の波長としては、このガラス組成物が効率的に吸収する2

000 nm以下（レーザ）又は1000 nm以下（マイクロ波）が有効である。

[0016] Agが含まれていない酸化物の場合は、酸化物換算で V_2O_5 が最も多く含有されると電磁波を吸収しやすい。また Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 を含有させることによって、特に2000 nm以下の波長範囲のレーザを吸収しやすくなる。

[0017] TeとPはガラス化させるための成分であり、これらを含むことで電磁波照射によっても容易にガラス組成物を軟化流動させることができる。Pは低熱膨張化にも有効であるが、酸化物換算で P_2O_5 の含有量（質量％）を TeO_2 よりも多くすると転移点 T_g が高くなりやすいので、 P_2O_5 の含有量を TeO_2 の含有量以下にするとよい。

[0018] 酸化物の有効な組成範囲は、上記条件を満たした上で、次の酸化物換算で V_2O_5 が17～50質量％、 TeO_2 が20～33質量％、 P_2O_5 が4～12質量％である。レーザ吸収特性が更に良くなる組成範囲として、 V_2O_5 が37～50質量％、 TeO_2 が20～32質量％、 P_2O_5 が6～12質量％、 Fe_2O_3 が10～19質量％が好ましい。

[0019] または、 V_2O_5 が17～50質量％、 TeO_2 が25～40質量％、 Ag_2O が20～50質量％であり、 $V_2O_5 + TeO_2 + Ag_2O$ が85質量％以上が好ましい。

[0020] ガラス組成物がAg、V、Teを含む場合には、酸化物状態で Ag_2O 、 V_2O_5 、 TeO_2 の含有量の合計を85 mass％以上とし、なおかつ Ag_2O 含有量が30 mass％以下、 V_2O_5 含有量が25 mass％以上となるようにすることで、特に抵抗率の高いガラス組成物が得られ、基材間の絶縁を確保するのに有効である。

[0021] 上述したガラス組成物に対し、例えば、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 、 $ZrSiO_4$ 、 $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ 、コージェライト、ムライト、ユークリプタイトなどの充填材を混合することで、基材の材質に応じて熱膨張係数を所定の値に調整して接合強度を高めたり、ガラス組成物自体の強度を高めた

りすることが可能である。接合する基材に大きな熱膨張係数差がある場合、熱膨張係数の異なるガラス組成物を重ねることにより、接合強度を高めることが可能である。

[0022] 上述したガラス組成物に対し、例えば、A g、A u、P t、C u、A l、S n、Z n、B i、I nなどの導電材を混合することによって、必要に応じて接合する基材間の熱伝導性や電気伝導性を付与することが可能になる。また、導電材として金属粒子を加えると、金属粒子は塑性変形するため、樹脂基材ともう一方の基材との間に大きな熱膨張係数がある場合には熱応力を緩和させることができ、接合強度を高めることが可能となる。

[0023] 上述したガラス組成物に樹脂添加物を混合することにより、樹脂基材との接合性をより高めることが可能になる。

[0024] なお、上述したガラス組成物はいずれも環境への配慮から無鉛とする。本発明でいう無鉛とは、R o H S 指令 (R e s t r i c t i o n o f H a z a r d o u s S u b s t a n c e s : 2 0 0 6 年 7 月 1 日 施行) における禁止物質を指定値以下の範囲で含有することを容認するものとする。

[0025] 以下、本発明の実施形態について図面を参照しながらより詳細に説明する。ただし、本発明はここで取り上げた実施形態に限定されることはなく、要旨を変更しない範囲で適宜組み合わせや改良が可能である。

[0026] 接合構造体の模式図を図 1 に示す。図 1 は樹脂基材 1 と別の基材 2 とをガラス組成物によって接合した構造である。ここでいう別の基材 2 とは、樹脂基材であってもよいし、ガラス、セラミックス、金属、珪素、炭化物などの樹脂とは異なる基材であってもよい。(a) のように同一形状の基板の全面を接合する構造、(b) のように内部にスペースを残す形で接合する構造、(c) のように大きさの異なる基板同士を接合する構造、(d) のように少なくとも一方が板状ではない基材を接合する構造のいずれであってもよい。

[0027] 接合の際にガラス組成物を加熱して軟化流動させる必要があるが、樹脂基材 1 (基板を含む) にポリイミドなどの耐熱性に優れる材質を使用している場合は、電気炉などの高温環境に配置する形で加熱してもよいが、耐熱性に

劣る材質の場合は電磁波を利用してガラス組成物部分を選択的に加熱することが有効である。

[0028] 樹脂基材は特に制限されるところではなく、結晶質あるいは非晶質のいずれであっても良い。例えば、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリイミド、ポリカーボネイト、変性ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、ポリアミドイミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリビニルエステル、フッ素ゴム、シリコーンゴム、アクリルゴムなどが使用できる。

[0029] 電磁波の波長として、樹脂基材1における吸収率が低くガラス組成物2における吸収率が高いような領域を選定することで、選択的加熱が可能となる。（a）～（c）のような接合形態では、少なくとも一方の基板が電磁波を透過できることが必要となる。この場合、電磁波を透過できる基材側から電磁波を照射することによって、ガラス組成物2が軟化流動して接合が達成される。（d）のような接合形態では、両方の基材が例え電磁波を透過できなかったとしても、レーザーのような照射領域を限定できるような電磁波を利用すると、例えば図中の矢印4のようにレーザー照射すれば基材の加熱を抑制する形でガラス組成物を軟化流動させることができる。あるいは、一方の基材が金属や一部のセラミックスのように熱伝導率の高い材質の場合、ガラス組成物に近い領域にレーザー照射して基材の熱伝導によってガラス組成物を加熱するという方法をとることもできる。いずれにせよ、樹脂基材1がその耐熱温度よりも低い温度となるようにガラス組成物を選択加熱することがポイントとなる。

[0030] 使用する電磁波の波長としては、波長が400～2000nmの範囲にあるレーザーや波長が0.1～1000mmの範囲にあるマイクロ波が有効である。波長が400nm以上の波長のレーザーであれば、基材の樹脂が劣化

しにくい。一方、2000nm以下の波長のレーザーでは、基材の樹脂に水分が含まれていても、その水分が発熱して樹脂が溶ける恐れがない。一方、波長が0.1～1000mmの範囲にあるマイクロ波の照射では、酸化物ガラスに半導体的な導電性を付与することによって、電磁波を吸収して選択的な加熱をすることができる。なお、マイクロ波の発信源は特に限定されるものではなく、家庭用電子レンジなどの2.45GHz帯のもので構わない。

[0031] 表1に本発明に係る酸化物の特性を示す。表中にはガラス転移点が示されているが、この測定方法は次の通りである。作成したガラスは体積平均粒子径が20μm以下になるまで粉碎し、5℃/minの昇温速度で550℃まで示唆熱分析(DTA)を行うことによって、ガラス転移点(T_g)を測定した。標準試料としてアルミナ粉末を、試料容器としてAlを用いた。図2にガラス組成物の代表的なDTA曲線を示す。図中に示すように、ガラス転移点(T_g)は第一吸熱ピークの開始温度とした。この他に、第一吸熱ピーク温度として屈伏点(M_g)、第二吸熱ピーク温度として軟化点(T_s)、結晶化温度として発熱ピークの開始温度(T_c)が求められる。接合温度は、ガラスの粒径、接合時の加圧条件と保持時間などの様々な因子に依存するため一概には規定できないが、少なくとも粘度=107.65 poiseに相当する軟化点 T_s よりは高い温度に加熱する必要がある。軟化点 T_s はガラス組成にもよるが、ガラス転移温度 T_g よりも50～100℃程度高い温度となる。

[0032] 例えば、比較例として表2にいくつかの典型的なガラス組成物の特性を示す。一部にガラス転移温度が低いものが存在するものの、電磁波吸収特性が悪いため選択的な加熱は実質的に不可能であり、上述したような樹脂基材の熱的なダメージを軽減した形での接合は一部の高耐熱樹脂基材に対してのみ可能となる。

[0033] 図3に酸化物中に充填材が添加された接合構造体の断面図を示す。充填材4は、酸化物2の内部に分散して配置された構造をとる。充填材4は、酸化物2から成る接合層の厚みよりも十分小さくする必要がある。また、充填材4の混合量は、5～50mass%とするのが好ましい。充填材4の量が5

%未満のときは、酸化物2の熱膨張係数の変化がわずかであり、接合性に対する大きな効果は期待できない。充填材4の量が50mass%を超えると、酸化物2の流動性が著しく低下し、良好な接合が期待できなくなる。したがって、充填材4の量としては5～50mass%の範囲とするのが好ましい。

[0034] 酸化物2は導電材5を含んでいても構わない。図4に金属添加時の接合構造体の断面図を示す。導電材5としては、Ag、Au、Pt、Cu、Al、Sn、Zn、Bi、Inおよびこれらの元素の合金が考えられる。表1に示すガラス組成物2の熱伝導率は典型的には0.5W/mK程度であり、電気抵抗率は典型的には $10^7 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。すなわち、比較的良好な熱的絶縁体であり、電氣的絶縁体でもある。一方、用途によっては、接合される一方の基材から他方の基材に電気を伝えたり、熱を伝えたりすることが要求される場合がある。本実施形態では、導電材5として金属粒子を混合することで、接合を担うガラス組成物2に熱的、あるいは電氣的な伝導性を付与する。導電材5としては、ガラス組成物2から成る接合層の厚みよりも十分小さくする必要がある。

[0035] 図4(a)のように導電材同士を混合するだけで熱的、あるいは電氣的な伝導性が付与されるが、より好ましくは、図4(b)のように導電材5がガラスを軟化流動させるための加熱によって溶融または焼結して、導電材粒子同士が結合されると非常に良好な熱伝導率あるいは電気伝導率が得られる。したがって、導電材5としては、Snなどのように低融点のもの、あるいはAgなどのように焼結し易いものが特に好ましい。例えば、Ag粒子を50～95vol%程度入れると、ガラス組成物2は、Agの熱伝導率425W/mKの10～50%、Agの電気抵抗率 $4.1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の2～10倍程度の値が得られ、金属充填材5を混合しない場合と比較して格段に良好な熱的、あるいは電氣的な伝導性を獲得する。

[0036] 一方で、金属粒子は塑性変形するため、樹脂基材1ともう一方の接合材との間に大きな熱膨張係数がある場合には熱応力を緩和させることができ、接

合強度を高めるためにも有効である。この用途の場合は、金属粒子同士が溶融あるいは焼結によって接合されることは必ずしも必要ではなく、添加量としても10～50%程度とするのが好ましい。

[0037] 図1におけるガラス組成物2の組成を、酸化物状態で Ag_2O 含有量が30 mass%以下、 V_2O_5 含有量が25 mass%以上（表1のNo. 11～15、17～21、27、29、30）とすることで、ガラス組成物の電気抵抗率を $10^9 \Omega \text{cm}$ 以上とすることができるようになり、接合基材間の絶縁を取りたいような用途においては特に有効である。

[0038] 図5に別の実施形態の模式図を示す。本実施形態では、樹脂基材1と別の基材3とが酸化物2によって接合されており、なおかつ酸化物2は充填材4を含んでいる。図5（a）に示すように、樹脂基材1に近い側の充填材4の量と、基材3に近い側の充填材4の量が異なる。あるいは、図5（b）に示すように、基材3に近い側の充填材41の材質と、樹脂基材1に近い側の充填材42の材質が異なる。このような構造とすると、一方の基材側の酸化物2の熱膨張係数と、他方の基材側の酸化物2の熱膨張係数を変えることで、特に熱膨張係数が大きく異なる基材同士の接合強度を高めることが可能とある。

[0039] 酸化物2は、樹脂添加物を含んでいてもよい。これにより、特に樹脂基材1との接合性が改善される場合がある。また、酸化物2は塑性変形しにくく、基材との熱膨張係数差が大きい場合には接合強度が低下する場合があるが、塑性変形、あるいは弾性変形する樹脂を混合することで、基材との熱膨張係数差が大きい場合でも応力緩和が起こり接合強度の低下を抑制することができる。樹脂添加物は酸化物中に5～50 vol%に分散しているとよい。

[0040] 本発明における樹脂添加物は特に制限されるところではなく、結晶質あるいは非晶質のいずれであっても良い。例えば、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリイミド、ポリカーボネイト、変性ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリブチレンテ

レフタレート（PBT）、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、ポリアミドイミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリビニルエステル、フッ素ゴム、シリコンゴム、アクリルゴムなどを使用できる。

[0041] なお、図1～5の実施形態において、酸化物2は基材1、2、充填材4、導電材5、樹脂添加物と反応して結晶化することがあってもよい。したがって、もともとはガラス組成物を接合剤に用いたとしても、最終的な接合形態において接合層が非晶質である必要はない。

[0042] 以下、実施例を用いて更に詳細に説明する。ただし、本発明は、ここで取り上げた実施例の記載に限定されることはなく、適宜組み合わせてもよい。

実施例 1

[0043] 本実施例では、表1に示した組成のガラス組成物を作製した。表中に示す酸化物換算の質量比で出発原料を評量した。出発原料としては、（株）高純度化学研究所製の酸化物粉末（純度99.9%）を用いた。一部の試料においては、Ba源およびP源としてラサエ業（株）製のBa(PO_3)₂を用いた。出発原料を混合して白金るつぼに入れた。原料中のAg₂Oの比率が40mass%以上の場合にはアルミナるつぼを用いた。混合にあたっては、原料粉末への余分な吸湿を避けることを考慮して、金属製スプーンを用いて、るつぼ内で混合した。原料混合粉末が入ったるつぼをガラス溶融炉内に設置し、加熱・融解した。10℃/minの昇温速度で昇温し、設定温度（700～950℃）で融解しているガラスを攪拌しながら1時間保持した。その後、るつぼをガラス溶融炉から取り出し、あらかじめ150℃に加熱しておいた黒鉛鑄型にガラスを鑄込んだ。

[0044] 次に、鑄込まれたガラスを、あらかじめ歪取り温度に加熱しておいた歪取り炉に移動し、1時間保持により歪を除去した後、1℃/minの速度で室温まで冷却した。室温まで冷却したガラスを粗粉碎し、ガラス組成物のフリットを作製した。ガラス組成物のフリットは平均体積粒径が20μm以下であり、DTAによりガラス転移温度を測定した。各ガラス組成物のガラス転

移温度は表 1 に示した通りである。

実施例 2

[0045] 本実施例では、接合構造体を作製するにあたり、実施例 1 で作製したガラス組成物のフリットをペーストにした。まず、ガラス組成物のフリットをジェットミルで平均体積粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以下に粉砕した。表 1 の No. 1～10 のガラス組成物に対しては、4%の樹脂バインダーを添加した溶剤を混合してペースト化した。ここで、樹脂バインダーにはエチルセルロース、溶剤にはブチルカルビトールアセテートを用いた。ブチルカルビトールアセテートは、No. 1～10 のガラス組成物とそれ程反応することがない。しかし、溶剤だけでは粘度が低く塗布性が悪いため樹脂バインダーを添加している。なお、エチルセルロースは 300°C 程度に加熱することで揮発させることが可能であり、No. 1～10 のガラス組成物を軟化流動させることなく除去可能である。すなわち、No. 1～10 のガラス組成物を用いたペーストは、接合基材に塗布した後、 300°C 程度に加熱して溶剤と樹脂バインダーを除去して用いる。

[0046] 一方、No. 11～33 のガラス組成物に対しては、溶剤のみを混合してペースト化した。ここで、溶剤には α テルピネオールを用いた。 α テルピネオールは、No. 11～33 のガラス組成物とそれ程反応することがない上、比較的高い粘度を有するため、樹脂バインダーを添加しなくても良好な塗布性を有する。なお、No. 1～10 のガラス組成物に対して α テルピネオールは反応するため溶剤としては用いることができない。 α テルピネオールは $100\sim 200^\circ\text{C}$ 程度に加熱すれば揮発させることが可能であり、No. 11～33 のガラス組成物を軟化流動させることなく除去できる。すなわち、No. 11～33 のガラス組成物を用いたペーストは、接合基材に塗布した後、 200°C 程度に加熱して溶媒を除去して用いる。

実施例 3

[0047] 本実施例では、樹脂基材同士の図 1 (b) のような接合構造体をレーザー加熱により作製する。ここでは、2 枚のポリカーボネイト基板を用意した。

一方のポリカーボネイトフィルムに正方形の辺をなぞるようにして実施例2で作製したガラス組成物のペーストを塗布した。なお、ガラス組成物は、 $20\text{ mass}\% \text{V}_2\text{O}_5 - 35\text{ mass}\% \text{TeO}_2 - 45\text{ mass}\% \text{Ag}_2\text{O}$ とした。溶剤は α テルピネオールである。ペーストを塗布した基板を 100°C に加熱して溶剤を除去した。もう一方のペーストを塗布していない基板上に、ペーストを塗布した基板の塗布面を下にして重ねた。ペースト塗布面に沿ってレーザーを走査させた。レーザーの波長として、 400 nm 、 800 nm 、 1100 nm の各場合を試したが、いずれの場合もガラス組成物は軟化流動し、樹脂基材を劣化させることなく強固に接合することができた。

[0048] 本実施例では、図6に示すように、2枚の樹脂基材1、3の間に、様々な素子6を配置することができる。また、2枚の樹脂基材1、3とガラス組成物2によって封止された構造であるため、水分や埃などから内部の素子6を守ることができる。本実施例の形態では、例えば、素子をOLEDとすれば画像表示装置などに応用展開可能である。

実施例 4

[0049] 本実施例では、樹脂基材同士の接合構造体をマイクロ波加熱により作製する。ここでは、2枚のポリイミド基板を用意した。図1(a)に示すように、一方のポリイミドフィルム全面に実施例2で作製したガラス組成物のペーストを塗布した。なお、ガラス組成物は、 $20\text{ mass}\% \text{V}_2\text{O}_5 - 35\text{ mass}\% \text{TeO}_2 - 45\text{ mass}\% \text{Ag}_2\text{O}$ とした。溶剤は α テルピネオールである。ペーストを塗布した基板を 100°C に加熱して溶剤を除去した。もう一方のペーストを塗布していないポリイミドフィルムに対して、ペースト塗布面を下にしてペーストを塗布したポリイミドフィルムを被せた。四国計測(株)製マイクロリアクターを用い、 2.45 GHz 帯(波長: 125 mm)のマイクロ波を照射した。その結果、ガラス組成物が軟化流動し、樹脂基材を劣化させることなく強固に接合することができた。

[0050] 本実施例では、ガラスと樹脂の複合シートが形成される。本複合シートは、樹脂特有の軽量性とガラス特有のガスバリア性を備え、この複合シートを

実施例3のような封止構造に適用すると、内部の電気電子部品を守ることができる。

実施例 5

- [0051] 本実施例では、図7に示すように、セラミックス基材7に樹脂ケース8をレーザー加熱により接合する。ここでは、 Al_2O_3 基材とポリイミドケースを用意した。 Al_2O_3 基材に正方形の辺をなぞるようにして実施例2で作製したガラス組成物のペーストを塗布した。なお、ガラス組成物は、 $43\text{ mass}\% V_2O_5 - 30\text{ mass}\% TeO_2 - 15\text{ mass}\% Fe_2O_3 - 12\text{ mass}\% P_2O_5$ とした。ペースト化のために、エチルセルローズ樹脂バインダーとブチルカルビトールアセテート溶剤を添加している。次に、 Al_2O_3 基材を $400^\circ C$ 10 min で加熱して、樹脂バインダーと溶剤を除去するとともに、ガラス組成物2を一度軟化流動させた。ポリイミドケースを被せた後、ペースト塗布部分をポリイミドケースの上からレーザー走査させた。レーザーの波長は 1100 nm とした。その結果、ポリイミドケースは劣化せず、 Al_2O_3 基材とポリイミドケースとを強固に接合することができた。
- [0052] 本実施例では、 Al_2O_3 基材を絶縁基材とし、その上に配線9、受動素子9、能動素子9などを配置したパッケージ電気電子部品に対し、ポリイミドケースが外部からの埃や水分から保護する役割を担う。
- [0053] また、 Al_2O_3 基材とポリイミドケースの典型的な熱膨張係数がそれぞれ 7 、 $25\text{ ppm}/^\circ C$ である。また、本実施例で用いたガラス組成物の熱膨張係数は $10\text{ ppm}/^\circ C$ である。ポリイミドケースは比較的柔軟だが、 Al_2O_3 基材は殆ど塑性変形しないため、構造によってはガラス組成物2と Al_2O_3 基材界面の熱膨張係数の差異によって剥離が生じる場合がある。そこで、ガラス組成物2に対して $30\text{ vol}\%$ の $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ を添加して同様の接合構造体を作製した。
- [0054] $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ は負の熱膨張係数をもつため、ガラス組成物2の熱膨張係数を Al_2O_3 基板に近づける役割をもつ。 $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ を添加した場合でも良好な接合が起きることがわかった。なお、熱膨張係数の

調整フィラーは必ずしも $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ である必要はなく、基材の種類に応じて SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 、 $ZrSiO_4$ 、 $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ 、コージェライト、ムライト、ユークリプタイトなどの充填材を用いることができる。

[0055] また、今回の場合、一度、充填材を添加したガラス組成物のペーストを Al_2O_3 基材に塗布して乾燥させた後、充填材を含まないガラス組成物 2 のペーストを塗布して乾燥させ、さらにポリイミドケースを被せてレーザーを走査させるという方法をとることもできる。この場合、熱膨張係数の低減は Al_2O_3 基材に近い側だけに留めることができ、充填材の添加によりポリイミドケースとガラス組成物 2 の熱膨張係数の差が広がるのを防止することができる。

[0056] 本実施例では、樹脂基材と接合される他の基材の熱膨張係数が、樹脂基材の熱膨張係数よりも小さいが、他の基材の熱膨張係数が、樹脂基材の熱膨張係数よりも大きい場合でも同様に接合できる。

実施例 6

[0057] 本実施例では、樹脂基材 1 に放熱体 10 をレーザー加熱により図 1 (4) のような形態で接合する。ここでは、ガラスエポキシ樹脂基材と銅キャップ状の放熱体 10 を用意した。ガラスエポキシ基板に円形に実施例 2 で作製したガラス組成物のペーストを塗布した。なお、ガラス組成物は、 $20\text{ mass}\%V_2O_5-35\text{ mass}\%TeO_2-45\text{ mass}\%Ag_2O$ とした。また、熱応力緩和材として、 $30\text{ vol}\%$ の Sn、または $30\text{ vol}\%$ のアクリルゴムを添加したガラス組成物のペーストも試した。

[0058] 溶剤は α テルピネオールとした。ペーストを塗布した基材を 100°C に加熱して溶剤を除去した。銅キャップをペースト塗布部に重ね、銅キャップの基材近傍の縁に沿ってレーザーを走査させた。レーザーの波長は 515 nm とした。レーザー照射によりガラスが軟化流動して、基材が劣化することなく銅キャップと基材を強固に接合することができた。特に、Sn、アクリルゴムを添加したもののほうが接合性は良好であった。熱応力緩和材として混合

する金属、樹脂は、必ずしもSnやアクリルゴムに限定する必要はないことは先述した通りである。

[0059] 本実施例の形態は、図8のように放熱体10の内側に半導体チップ11を挿入し、半導体チップ動作時に発生する熱を放熱体10の表面から速やかに放出する用途に適用できる。例えば、ハードディスクなどに応用展開できる。また、半導体チップ11と樹脂基材1の接合部分にも本実施例のペーストを使用することができる。

[0060] [表1]

【表1】

ガラスNo.	ガラス組成(質量%)									ガラス転移点[°C]	レーザ 吸収特性	マイクロ波 吸収特性	
	V ₂ O ₅	TeO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Ag ₂ O	WO ₃	BaO	Sb ₂ O ₃	K ₂ O				
1	50	32	10	8	-	-	-	-	-	263	◎	○	実施例
2	50	30	10	6	-	4	-	-	-	257	◎	○	実施例
3	45	30	15	10	-	-	-	-	-	308	◎	○	実施例
4	45	25	15	10	-	5	-	-	-	316	◎	○	実施例
5	43	30	15	12	-	-	-	-	-	318	◎	○	実施例
6	37	33	19	11	-	-	-	-	-	336	◎	○	実施例
7	38	30	-	5.8	-	10	11.2	-	5	276	○	○	実施例
8	55	20	-	10	-	-	5	10	-	313	◎	○	実施例
9	45	25	-	10	-	-	5	15	-	338	◎	○	実施例
10	45	30	-	10.3	-	10	4.7	-	-	286	○	○	実施例
11	30	30	-	4.8	30	-	5.2	-	-	222	○	○	実施例
12	30	30	-	5	30	5	-	-	-	230	○	○	実施例
13	25	30	-	4.8	30	5	5.2	-	-	223	○	○	実施例
14	25	30	-	7.2	30	-	7.8	-	-	228	○	○	実施例
15	30	30	-	4.8	25	5	5.2	-	-	236	○	○	実施例
16	25	25	-	-	50	-	-	-	-	204	○	○	実施例
17	30	30	5	5	30	-	-	-	-	235	○	○	実施例
18	25	30	5	10	30	-	-	-	-	266	○	○	実施例
19	25	30	5	5	30	5	-	-	-	249	○	○	実施例
20	25	30	-	5	30	10	-	-	-	236	○	○	実施例
21	30	30	-	4.8	25	5	5.2	-	-	237	○	○	実施例
22	20	30	-	4.8	35	5	5.2	-	-	204	○	○	実施例
23	17	30	-	4.8	38	5	5.2	-	-	197	○	○	実施例
24	17	30	-	-	43	5	5	-	-	177	○	○	実施例
25	20	35	-	-	45	-	-	-	-	163	○	○	実施例
26	17	40	-	-	43	-	-	-	-	169	○	○	実施例
27	40	40	-	-	20	-	-	-	-	218	○	○	実施例
28	20	30	-	-	45	5	-	-	-	169	○	○	実施例
29	45	30	-	-	20	5	-	-	-	224	○	○	実施例
30	40	35	-	-	25	-	-	-	-	212	○	○	実施例
31	18	34	-	-	43	-	5	-	-	167	○	○	実施例
32	40	25	-	-	35	-	-	-	-	235	○	○	実施例
33	30	25	-	-	45	-	-	-	-	216	○	○	実施例
34	40			25	20	10	5			338	○	○	実施例
35	50			30	20					326	○	○	実施例
36	45Ag ₂ O-45P ₂ O ₅ -10ZnO									241	×	×	比較例
37	40Ag ₂ O-20P ₂ O ₅ -30TeO ₂ -10BaO									250	×	×	比較例
38	50PbO-15B ₂ O ₃ -15SiO ₂ -5TiO ₂ -10ZnO-5Al ₂ O ₃									522	×	×	比較例
39	50Bi ₂ O ₃ -20B ₂ O ₃ -5SiO ₂ -15BaO-10ZnO									489	×	×	比較例

符号の説明

[0061] 1・・・樹脂基材

2・・・酸化物（ガラス組成物）

3・・・基材

- 4 . . . 充填材
- 4 1 . . . 充填材
- 4 2 . . . 充填材
- 5 . . . 導電材
- 6 . . . 素子
- 7 . . . セラミックス基材
- 8 . . . 樹脂ケース
- 9 . . . 配線（受動素子、能動素子）
- 1 0 . . . 放熱体
- 1 1 . . . 半導体チップ

請求の範囲

- [請求項1] 少なくともどちらか一方が樹脂である2つの基材を備えた接合構造体において、P又はAgの何れかとVとTeとを含み、前記2枚の基材上で軟化して形成された酸化物が前記2つの基材を接合することを特徴とする接合構造体。
- [請求項2] 請求項1において、前記酸化物がV、Te、Pを含み、転移点が340℃以下であることを特徴とする接合構造体。
- [請求項3] 請求項1において、前記酸化物が V_2O_5 、 TeO_2 、 P_2O_5 を含み、酸化物換算で $V_2O_5 > TeO_2 > P_2O_5$ (mass%)であることを特徴とする接合構造体。
- [請求項4] 請求項1において、前記酸化物がV、Te、Agを含み、転移点が270℃以下であることを特徴とする接合構造体。
- [請求項5] 請求項1において、前記酸化物が V_2O_5 、 TeO_2 、 Ag_2O を含み、酸化物換算で $V_2O_5 + TeO_2 + Ag_2O \geq 85$ mass%であることを特徴とする接合構造体。
- [請求項6] 請求項1において、前記酸化物は、Fe、Sb、W、Ba、Kのいずれかを含むことを特徴とする接合構造体。
- [請求項7] 請求項5において、酸化物換算で $V_2O_5 \geq 25$ mass%、 $Ag_2O \leq 30$ mass%であることを特徴とする接合構造体。
- [請求項8] 請求項1において、前記酸化物は充填材を含み、前記充填材は SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 、 $ZrSiO_4$ 、 $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ 、コージェライト、ムライト、ユークリプタイトのいずれかを含むことを特徴とする接合構造体。
- [請求項9] 請求項8において、前記2つの基材の熱膨張係数が異なり、前記2つの基材の間の前記酸化物の熱膨張係数が、熱膨張係数が小さい前記基材側よりも熱膨張係数が大きい前記基材側で大きいことを特徴とする接合構造体。
- [請求項10] 請求項1において、前記酸化物が電磁波の照射によって軟化するこ

とを特徴とする接合構造体。

[請求項11] 請求項10において、前記電磁波の波長が2000nm以下のレーザー又は0.1-1000mmのマイクロ波であることを特徴とする接合構造体。

[請求項12] 請求項1において、前記酸化物中に5～50vol%の樹脂添加物が分散していることを特徴とする接合構造体。

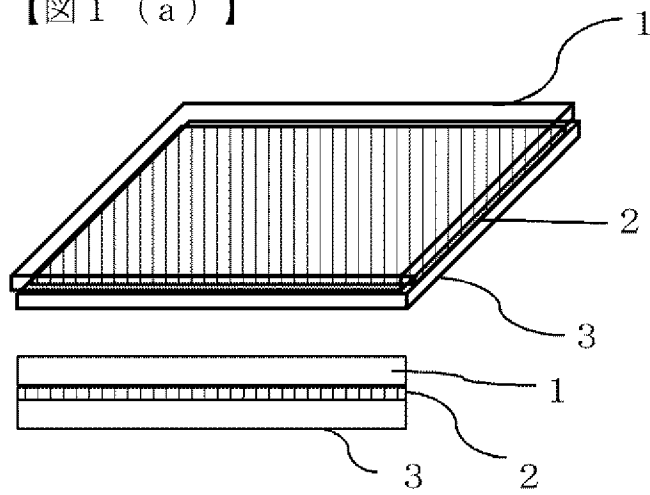
[請求項13] 少なくともどちらか一方が樹脂である2つの基材を備えた接合構造体の製造方法において、前記基材にP又はAgの何れかとVとTeとを含む酸化物を供給する工程と、前記酸化物に電磁波を照射し前記基板上で軟化した酸化物が前記2つの基材を接合する工程とを備えることを特徴とする接合構造体の製造方法。

[請求項14] 請求項13において、前記酸化物が V_2O_5 、 TeO_2 、 P_2O_5 を含み、酸化物換算で $V_2O_5 > TeO_2 > P_2O_5$ (mass%)であることを特徴とする接合構造体の製造方法。

[請求項15] 請求項13において、前記酸化物が V_2O_5 、 TeO_2 、 Ag_2O を含み、酸化物換算で $V_2O_5 + TeO_2 + Ag_2O \geq 85$ 質量%であることを特徴とする接合構造体の製造方法。

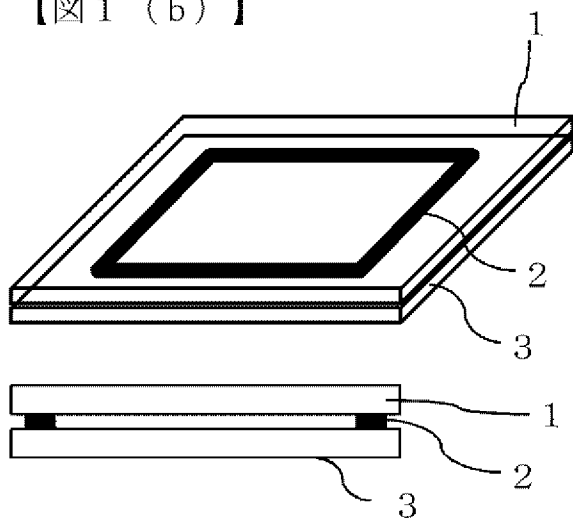
[図1(a)]

【図1 (a)】



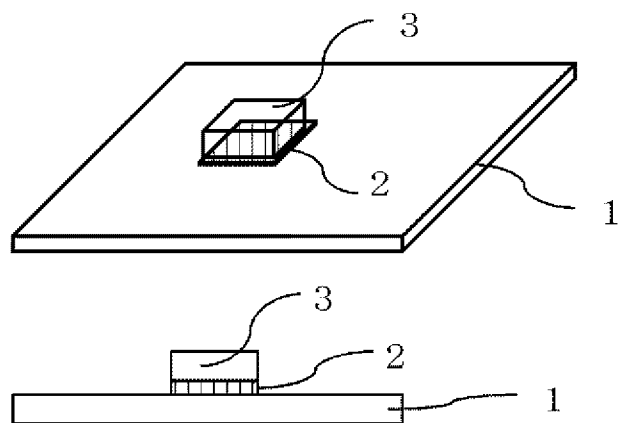
[図1(b)]

【図1 (b)】



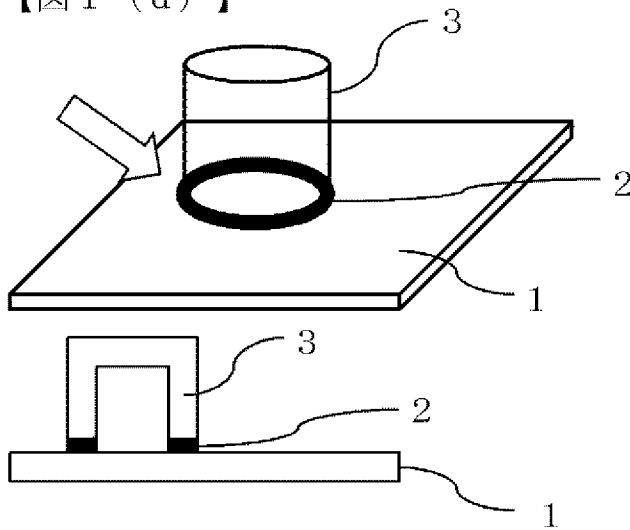
[図1(c)]

【図1 (c)】



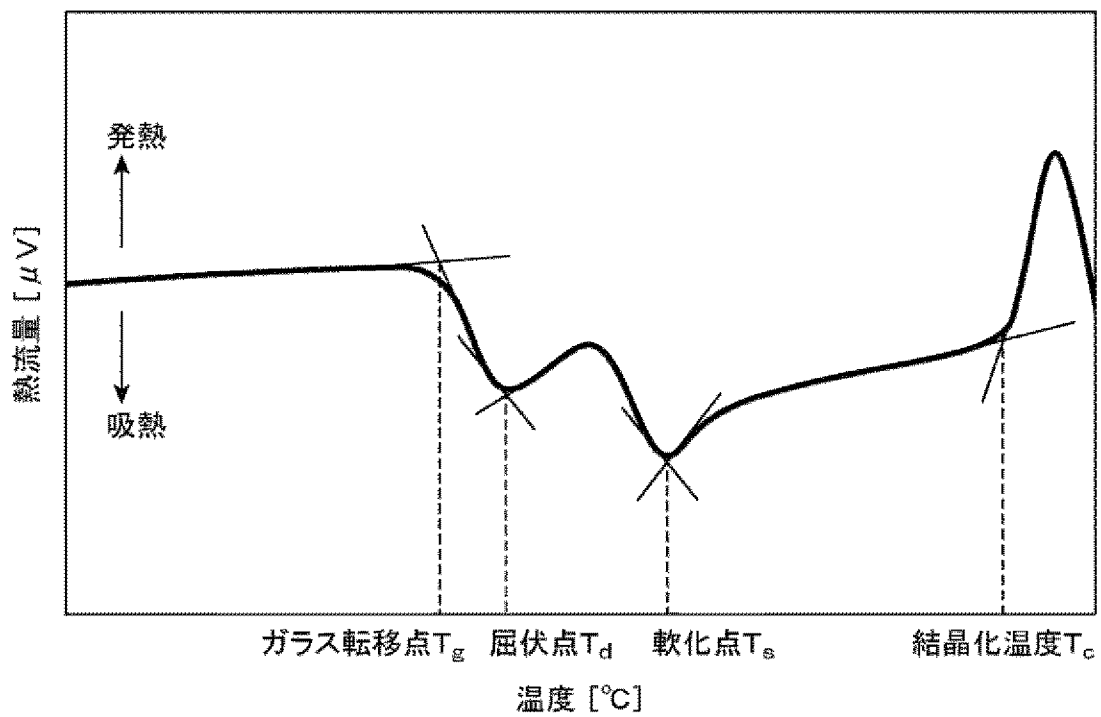
[図1(d)]

【図 1 (d)】



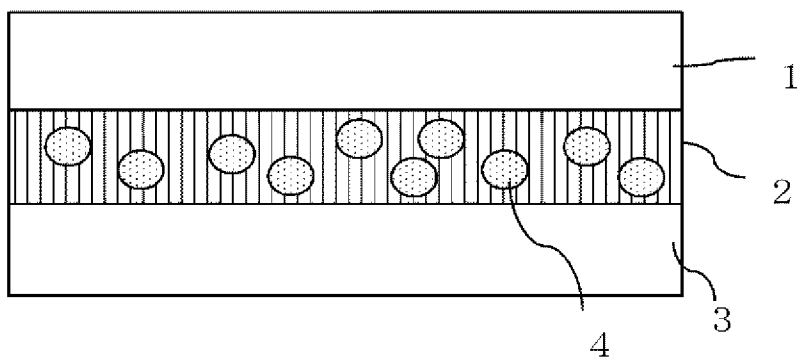
[図2]

【図 2】



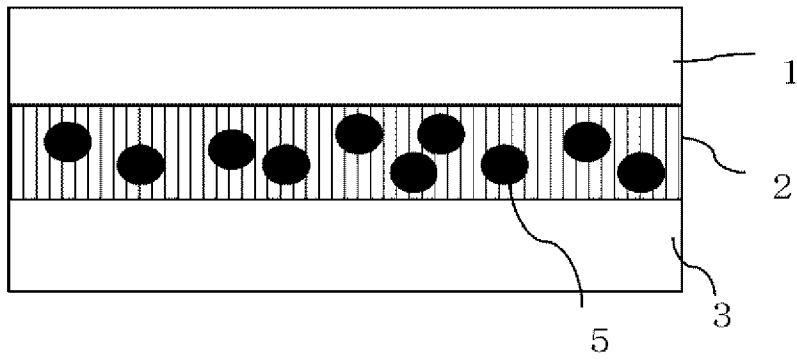
[図3]

【図 3】



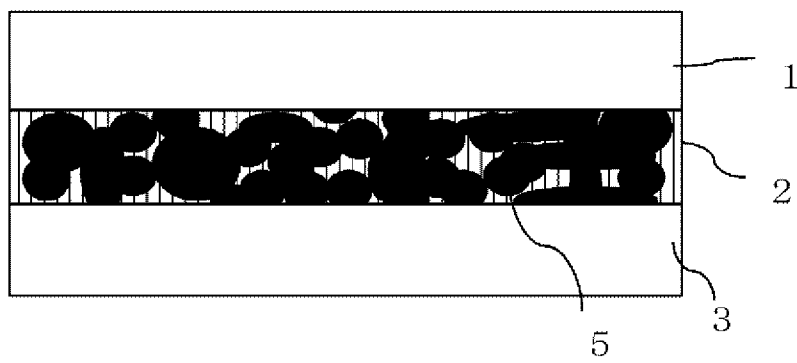
[図4(a)]

【図4 (a)】



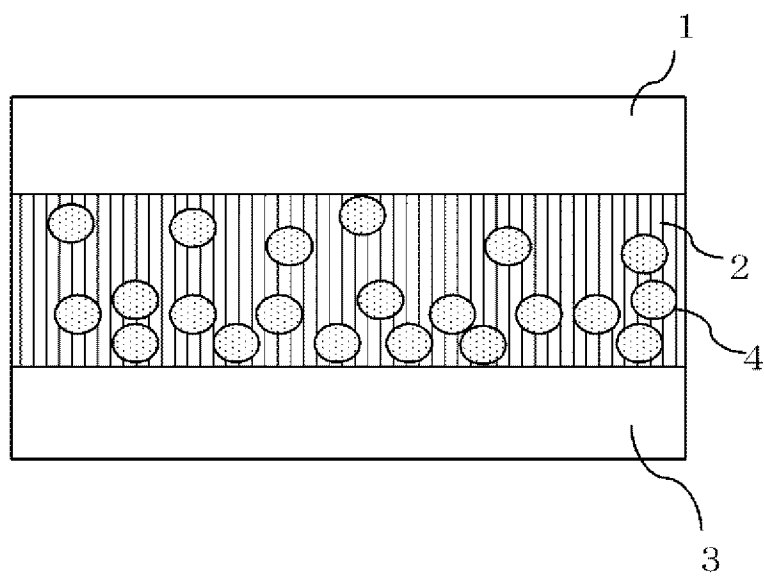
[図4(b)]

【図4 (b)】



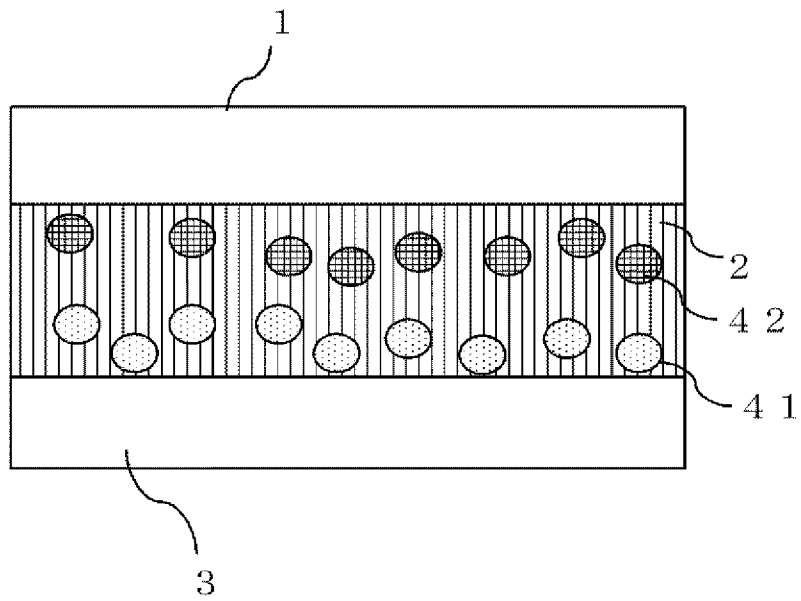
[図5(a)]

【図5 (a)】



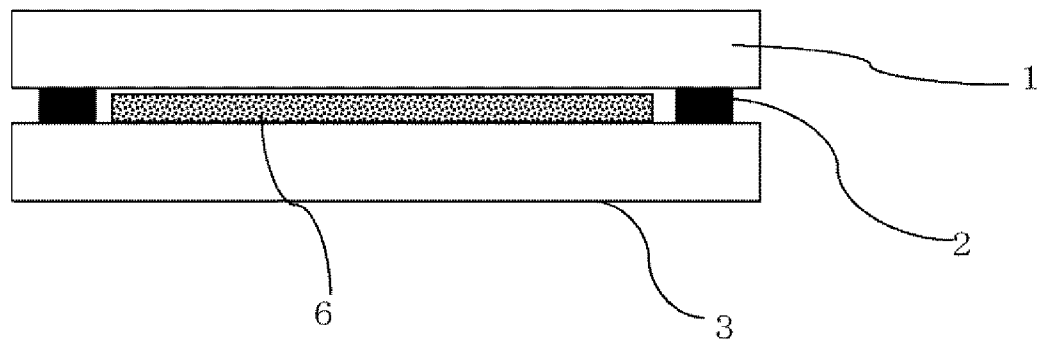
[図5(b)]

【図 5 (b)】



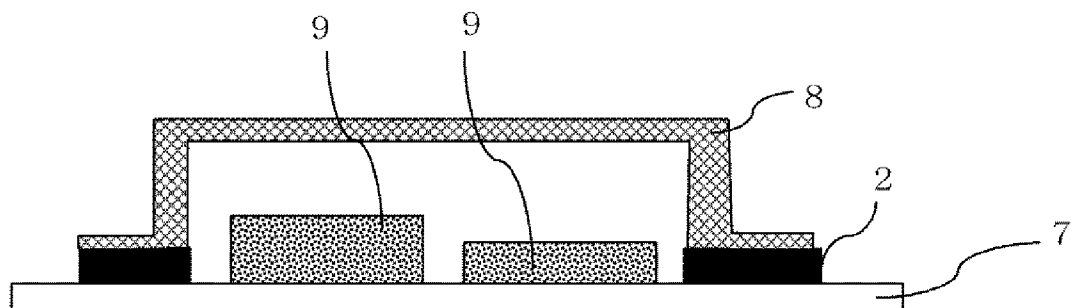
[図6]

【図 6】



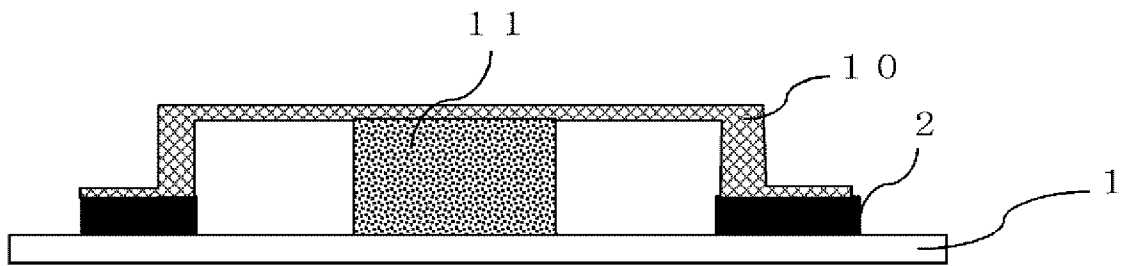
[図7]

【図 7】



[図8]

【図 8】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/00(2006.01)i, C03C8/02(2006.01)i, C03C8/08(2006.01)i, C03C8/24(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)

B32B1/00-43/00, C03C1/00-14/00, C09J1/00-1/02

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/108115 A1 (Yamato Electronic Co., Ltd.), 09 September 2011 (09.09.2011), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 4-270140 A (Johnson Matthey, Inc.), 25 September 1992 (25.09.1992), entire text & US 5013697 A & EP 463826 A1 & CN 1057446 A	1-15
A	JP 2011-116619 A (Ohara Inc.), 16 June 2011 (16.06.2011), entire text (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
11 December, 2012 (11.12.12)

Date of mailing of the international search report
18 December, 2012 (18.12.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B27/00 (2006.01)i, C03C8/02 (2006.01)i, C03C8/08 (2006.01)i, C03C8/24 (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. B32B1/00-43/00, C03C1/00-14/00, C09J1/00-1/02

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/108115 A1 (ヤマト電子株式会社) 2011.09.09 文献全体 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 4-270140 A (ジョンソン マセイ, インコーポレイテッド) 1992.09.25 文献全体 & US 5013697 A & EP 463826 A1 & CN 1057446 A	1-15
A	JP 2011-116619 A (株式会社オハラ) 2011.06.16 文献全体 (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 1 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

星 功介

4 S

4 4 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4