(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
2013 年 8 月 8 日(08.08.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/115101 A1

(51) 国際特許分類:
H05B 33/04 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C03C 8/24 (2006.01) *H01M 14/00* (2006.01)
H01L 31/04 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/051625

(22) 国際出願日: 2013 年 1 月 25 日(25.01.2013)

(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 2012-016047 2012 年 1 月 30 日(30.01.2012) JP

(71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 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). 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). 立薗 信一(TACHIZONO Shinichi); 〒2892247 千葉県香取郡多古町水戸１番地 日立化成株式会社内 Chiba (JP). 吉村 圭(YOSHIMURA Kei); 〒2892247 千葉県香取郡多古町水戸１番地 日立化成株式会社内 Chiba (JP). 橋場 裕司(HASHIBA Yuji); 〒2892247 千葉県香取郡多古町水戸１番地 日立化成株式会社内 Chiba (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).

(74) 代理人: 磯野 道造(ISONO Michizo); 〒1020093 東京都千代田区平河町２丁目７番４号 砂防会館別館内 磯野国際特許商標事務所気付 Tokyo (JP).

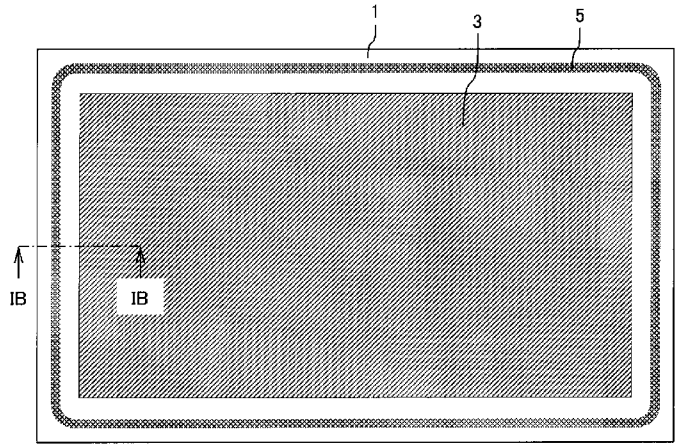
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,

[続葉有]

(54) **Title**: ELECTRONIC COMPONENT, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND SEALING MATERIAL PASTE USED THEREIN

(54) 発明の名称 : 電子部品及びその製法、並びにそれに用いる封止材料ペースト

[図1A]



(57) **Abstract**: Provided is an electronic component having an organic member (3) between two transparent substrates (1, 2). The outer peripheral sections of the two transparent substrates (1, 2) are bonded using a sealing material (5) that comprises low-melting-point glass. The low-melting-point glass comprises vanadium oxide (V_2O_5), tellurium oxide (TeO_2), phosphorus oxide (P_2O_5), and iron oxide (Fe_2O_3), and in terms of oxide content, corresponds to the following: $V_2O_5+TeO_2+P_2O_5+Fe_2O_3 \geq 75$ mass%, and $V_2O_5>TeO_2>P_2O_5>Fe_2O_3$ (in mass%).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/115101 A1

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.

(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)）

— 補正された請求の範囲及び説明書（条約第 19 条(1)）

２枚の透明基板（１，２）の間に有機部材（３）を有し、前記２枚の透明基板（１，２）の外周部を低融点ガラスを含む封止材料（５）で接合した電子部品であって、前記低融点ガラスが酸化バナジウム（V_2O_5）、酸化テルル（TeO_2）、酸化リン（P_2O_5）及び酸化鉄（Fe_2O_3）を含み、次の酸化物換算で$V_2O_5+TeO_2+P_2O_5+Fe_2O_3 \geqq 75$質量%であり、$V_2O_5 > TeO_2 > P_2O_5 \geqq Fe_2O_3$（質量%）である。

明　細　書

発明の名称 ：

電子部品及びその製法、並びにそれに用いる封止材料ペースト

技術分野

[0001] 本発明は、２枚の透明基板の間に有機素子或いは有機材料が内蔵され、その外周部を封止材料を用いて接合した電子部品に関する。

背景技術

[0002] ２枚の透明基板の間に有機素子や有機材料が内蔵された電子部品がある。この電子部品では、それら有機素子や有機材料を湿気、水分等から保護するために、２枚の透明基板の外周部を樹脂の封止材料で接合したり、さらに乾燥剤を電子部品の内部に設置したり等している。しかし、樹脂による接合は、ガスバリア性（気密性）が不十分なため、水分子を徐々に浸透させ、十分な信頼性が得られていなかった。一方、低融点ガラスを用いた封止材料は、高いガスバリア性（気密性）を有した接合を可能にするが、樹脂の封止材料よりも著しく高い接合温度を必要とする。この接合温度では電子部品に内蔵される有機素子や有機材料の耐熱性を越えてしまう。

[0003] そこで、局部的に加熱できるレーザ封止が考案された。封止材料は、気密な接合を可能にする低融点ガラスを使用する。この低融点ガラスは、使用するレーザ光を吸収して加熱され、そして軟化流動することが重要である。このような方法は、２枚の透明基板の外周部のみを加熱することができることから、電子部品に内蔵される有機素子や有機材料に熱的なダメージを与えることなく、高いガスバリア性（気密性）を有したガラス接合を可能にする。

[0004] 有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）を内蔵するディスプレイ等では、封止材料を外周部に仮焼成したガラス基板と、もう一方のＯＬＥＤを形成したガラス基板とを合わせ、ガラス基板越しにレーザを照射することによって、封止材料中の低融点ガラスを軟化し、流動させ、２枚のガラス基板を接合する。特許文献１は、ＯＬＥＤディスプレイにおいて、外周部をレーザで接合でき

る封止材料を提案する。この封止材料は、レーザによって加熱できるV_2O_5－P_2O_5－Sb_2O_3系低融点ガラスと、熱膨張係数を低下させるためのリチウム・アルミノ・シリケート（β－ユークリプタイト）のフィラー粒子を含む。さらに、この低融点ガラスは、K_2O、Fe_2O_3、ＺｎＯ、TiO_2、Al_2O_3、B_2O_3、WO_3のいずれかを含み、３５０℃未満の転移点T_gを有する。特許文献２でも、特許文献１と同様な封止材料を適用したガラスパッケージを提案する。封止材料に含まれる低融点ガラスも特許文献１と同様なものである。空気より少ない酸素量を有した低酸化雰囲気中でガラス基板外周部に仮焼成することによって、３価または４価のバナジウムイオンが５価へ変化することを阻止する。それにより、レーザ照射による軟化流動性が劣化することやレーザ封止後の接合部の耐湿性や耐水性が低下することを防止している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第４５４０６６９号公報

特許文献2：特表２００８－５２７６５６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 前述した封止材料に含まれるV_2O_5－P_2O_5－Sb_2O_3系低融点ガラスは失透（結晶化）を起こしやすい。この低融点ガラスが失透すると、レーザ照射による軟化流動性や接着性が低下するため、より低温で時間をかけて仮焼成する必要があった。レーザ出力を上げることによって軟化流動性や接着性は改善できるが、これにより電子部品に内蔵される有機素子や有機材料に熱的なダメージを与える可能性が十分にあった。また、レーザで接合した後の耐湿性や耐水性を確保するためには、レーザ封止前の仮焼成を低酸素雰囲気中で行う必要があった。

[0007] そこで、本発明の目的は、電子部品に内蔵される有機素子や有機材料に対する熱的なダメージを低減し、電子部品を効率的に製造し、ガラス接合層の

失透を低減することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、本発明は、２枚の透明基板の間に有機部材を有し、前記２枚の透明基板の外周部を低融点ガラスを含む封止材料で接合した電子部品であって、前記低融点ガラスが酸化バナジウム（V_2O_5）、酸化テルル（TeO_2）、酸化リン（P_2O_5）及び酸化鉄（Fe_2O_3）を含み、次の酸化物換算で$V_2O_5+TeO_2+P_2O_5+Fe_2O_3$≧７５質量％であり、$V_2O_5>TeO_2>P_2O_5≧Fe_2O_3$（質量％）である。

[0009] また、本発明は、低融点ガラスと樹脂バインダーと溶剤とを含む封着材料ペーストであって、前記低融点ガラスが酸化バナジウム（V_2O_5）、酸化テルル（TeO_2）、酸化リン（P_2O_5）及び酸化鉄（Fe_2O_3）を含み、次の酸化物換算で$V_2O_5+TeO_2+P_2O_5+Fe_2O_3$≧７５質量％であり、$V_2O_5>TeO_2>P_2O_5≧Fe_2O_3$（質量％）である。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、電子部品に内蔵される有機素子や有機材料に対する熱的なダメージを低減し、電子部品を効率的に製造し、ガラス接合層の失透を低減することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1A]一例としての電子部品の概略上面図である。

[図1B]図１Ａに示すＩＢ－ＩＢに沿った封止部分の概略断面図である。

[図2A]一例としての電子部品の概略上面図である。

[図2B]図２Ａに示すＩＩＢ－ＩＩＢに沿った封止部分の概略断面図である。

[図3A]図１Ａ，１Ｂで示した電子部品の製法の一例を示す概略上面図である。

[図3B]図３Ａに示すＩＩＩＢ－ＩＩＩＢに沿った概略断面図である。

[図4A]図１Ａ、１Ｂで示した電子部品の製法の一例を示す概略上面図である。

[図4B]図４Ａに示すＩＶＢ－ＩＶＢに沿った概略断面図である。

[図5]図１Ａで示した電子部品の製法の一例を示す概略断面図である。

[図6]図２Ａ，２Ｂで示した電子部品の製法の一例を示す概略斜視図である。

[図7]図２Ａ，２Ｂで示した電子部品の製法の一例を示す概略断面図である。

[図8]代表的な低融点ガラスの示差熱分析（ＤＴＡ）で得られるＤＴＡ曲線の一例を示すグラフである。

[図9]代表的な低融点ガラスの熱膨張曲線の一例を示すグラフである。

[図10]ガラス圧粉成形体へのレーザ照射実験を示す概略図である。

[図11]レーザ封止用ガラスペーストを塗布した状態を示す概略図である。

[図12]レーザ照射状態を表す概略断面図である。

[図13]代表的な低融点ガラスの透過率曲線の一例を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を説明する。本発明における実施形態の電子部品２種類の上面概略図とその封止部分の断面概略図を図１Ａ，１Ｂ及び図２Ａ，２Ｂに示す。図１Ａ，１Ｂに示す電子部品は、２枚の透明基板１と２と、透明基板１と２の間に１つ以上の有機部材３（有機素子或いは有機材料）を有し、その２枚の透明基板１と２の外周部を低融点ガラスを含む封止材料５で接合した。図２Ａ，２Ｂに示す電子部品は、より大きな間隔を有した２枚の透明基板１と２を有し、透明基板１と２はスペーサ６を介して封止材料５と５Ａで接合した。

[0013] 本発明は、封止材料５，５Ａに含まれる低融点ガラスが、酸化バナジウム、酸化テルル、酸化リン及び酸化鉄を含み、次の酸化物換算でV_2O_5、TeO_2、P_2O_5及びFe_2O_3の合計が７５質量％以上であり、しかもV_2O_5＞TeO_2＞P_2O_5≧Fe_2O_3（質量％）であることを特徴とする。この条件を満たす低融点ガラスは、特にレーザの照射によって、その波長の光を効率的に吸収し、かつ加熱され、容易に軟化流動する。すなわち、この低融点ガラスとレーザを用いることによって、所望のところのみに加熱を留め、有機部材３に熱的なダメージを与えることなく、２枚の透明基板１と２の外周部を接合できる。

[0014] 使用するレーザの波長としては、この低融点ガラスが効率的に光を吸収し、しかも透明基板を透過する４００～１１００nmの範囲で有効である。波長が４００nm未満であると、透明基板や、その内部の有機素子や有機材料が加熱され、劣化してしまう恐れがある。一方、波長が１１００nmを越えると、この低融点ガラスの光吸収が減り、良好な軟化流動性を示さなくなったり、また、水分を含むような箇所があると、この水分は加熱されて悪影響を及ぼすことがある。

[0015] 低融点ガラスとしては、酸化物換算でV_2O_5を最も多く含有されることが重要である。これによって、低融点ガラスは４００～１１００nmの波長範囲の光を効率よく吸収し、加熱される。同時に、低融点ガラスの軟化点T_sを低温化でき、４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザを低融点ガラスに照射することによって低融点ガラスを容易に軟化流動させることが可能となる。

[0016] TeO_2とP_2O_5はガラス化させるための重要な成分である。封止材料がガラスでないと、低温で軟化流動させることができない。また、レーザ照射によっても封止材料を容易に軟化流動させることができない。P_2O_5はTeO_2よりガラス化する効果が大きく、しかも低熱膨張化に有効であるが、P_2O_5がTeO_2以上の含有量とすると、耐湿性や耐水性を低下させたり、軟化点T_sを上昇させたりてしまう。しかし、一方でTeO_2の含有量を多くしていくと、熱膨張係数が大きくなる傾向がある。熱膨張係数が大きくなり過ぎると、レーザ照射によるヒートショックは低融点ガラスを軟化流動させる前に破損してしまうことがある。

[0017] Fe_2O_3は、特にP_2O_5に作用して低融点ガラスの耐湿性や耐水性を向上させる成分である。また、Fe_2O_3は、V_2O_5同様に４００～１１００nmの波長範囲の光を効率的に吸収する成分でもある。しかし、Fe_2O_3がP_2O_5を超える含有量になると、低融点ガラスが加熱により結晶化してしまう。この結晶化は低融点ガラスの軟化流動性を妨げる現象であり、好ましいことではない。

[0018] 以上述べたV_2O_5、TeO_2、P_2O_5及びFe_2O_3のそれぞれの役割やその効

果は、それらの含有量の合計が７５質量％以上であることにより得られ、レーザ照射による信頼性（接着性、密着性、耐湿性、耐水性等）の高い接合部が得られる。

[0019] 低融点ガラスの特に有効な組成範囲は、次の酸化物換算で３５～５５質量％のV_2O_5、１９～３０質量％のTeO_2、７～２０質量％のP_2O_5、５～１５質量％のFe_2O_3である。

[0020] 結晶化の防止や抑制にはWO_3、MoO_3、Ta_2O_5、ＺｎＯ、ＢａＯ、ＳｒＯの含有が有効である。耐湿性や耐水性の向上にはMnO_2、Sb_2O_3、Bi_2O_3、ＢａＯ、ＳｒＯ、Ag_2O、K_2Oの含有が有効である。熱膨張係数の低減にはNb_2O_5、Ta_2O_5、ＺｎＯの含有が有効である。軟化点T_sの低温化にはMoO_3、Ag_2O、K_2Oの含有が有効である。一方、結晶化を促進してしまう成分はNb_2O_5、MnO_2、Sb_2O_3、Bi_2O_3、Ag_2O、K_2Oである。軟化点T_sを上昇させてしまう成分はSb_2O_3、Bi_2O_3、ＢａＯ、ＳｒＯである。熱膨張係数を増加してしまう成分はMoO_3、ＢａＯ、ＳｒＯ、Ag_2O、K_2Oである。耐湿性や耐水性を低下してしまう成分はMoO_3、Nb_2O_5、Ta_2O_5、ＺｎＯである。このため、WO_3、MoO_3、Nb_2O_5、Ta_2O_5、MnO_2、Sb_2O_3、Bi_2O_3、ＺｎＯ、ＢａＯ、ＳｒＯ、Ag_2O、K_2Oの含有は、一長一短である。V_2O_5、TeO_2、P_2O_5及びFe_2O_3からなるベース組成の特性を十分に配慮した上で含有させる成分とその含有量を決定する必要がある。

[0021] 次の酸化物換算でWO_3、MoO_3、Nb_2O_5、Ta_2O_5、MnO_2、Sb_2O_3、Bi_2O_3、ＺｎＯ、ＳｒＯ、ＢａＯ、Ag_2O、K_2Oのうち１種以上の合計が２５質量％以下にすることが好ましい。これらの含有量の合計が、２５質量％を超えると、軟化点T_sが上昇したり、熱膨張係数が大きくなったり、或いは結晶化傾向が大きくなったりする場合がある。また、WO_3、MoO_3、Nb_2O_5、Ta_2O_5、MnO_2、Sb_2O_3、Bi_2O_3、ＺｎＯ、ＳｒＯ、ＢａＯ、Ag_2O、K_2Oのうち１種以上の合計が０～２０質量％であることがより好ましい。

[0022] V_2O_5が３５質量％未満では、４００～１１００nmの範囲にある波長のレーザを低融点ガラスに照射しても、低融点ガラスは容易に軟化流動しづらくなる場合がある。一方、V_2O_5が５５質量％を越えると、耐湿性、耐水性等の信頼性が低下する場合がある。TeO_2が１９質量％未満では、低融点ガラスの結晶化傾向が大きくなったり、また軟化点T_sが上昇したり、耐湿性、耐水性等の信頼性が低下する場合がある。一方、TeO_2が３０質量％を越えると、低融点ガラスの軟化点T_sを低温化しやすくなるが、熱膨張係数が大きくなり、レーザ照射によるヒートショックで低融点ガラスが軟化流動する前に破損することがある。

[0023] P_2O_5が７質量％未満では、低融点ガラスの結晶化傾向が増加し、しかもレーザ照射により低融点ガラスが軟化流動しにくくなる場合がある。一方、P_2O_5が２０質量％を越えると、低融点ガラスの軟化点T_sが上昇してしまい、レーザを照射しても低融点ガラスが容易に軟化流動しにくくなる場合がある。さらに、このP_2O_5は低融点ガラスの耐湿性、耐水性等の信頼性も低下する場合がある。Fe_2O_3が５質量％未満では、低融点ガラスの耐湿性、耐水性等の信頼性が低下し、一方、Fe_2O_3が１５質量％を越えると低融点ガラスの結晶化が促進される場合がある。

[0024] WO_3、MoO_3、Nb_2O_5、Ta_2O_5、MnO_2、Sb_2O_3、Bi_2O_3、ZnO、SrO、BaO、Ag_2O、K_2Oのうち１種以上の合計が２０質量％を越えると、含有成分によっては、低融点ガラスの軟化点T_sが上昇したり、熱膨張係数が大きくなったり、或いは結晶化傾向が大きくなったりすることがある。

[0025] さらに、上記低融点ガラスの転移点T_gが３２０℃以下及び軟化点T_sが３８０℃以下であることが有効である。後で詳細は説明するが、ここで言う転移点T_g及び軟化点T_sは、示差熱分析（ＤＴＡ）による特性温度であり、転移点T_gは第一吸熱ピークの開始温度、軟化点T_sは第二吸熱ピーク温度である。転移点T_gが３２０℃を越えると、急熱急冷をともなうレーザ封止で大きな残留歪が低融点ガラスに発生することがある。また、軟化点T_sが３８０℃を超え

ると、低融点ガラスはレーザ照射時に容易に軟化流動させにくくなってしまう。また、上記低融点ガラスは、３０～２５０℃での熱膨張係数が１００×１０$^{-7}$／℃以下であることが有効である。熱膨張係数が１００×１０$^{-7}$／℃を越えると、レーザ照射時のヒートショックでクラックが発生することがある。

[0026] また、本発明は、図１Ａ，１Ｂ及び図２Ａ，２Ｂに示した電子部品において、封止材料５に上記低融点ガラスの他、例えば熱膨張係数を小さくするためにフィラーが含有されてもよい。また、そのフィラーがリン酸タングステン酸ジルコニウム（$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$）、酸化ニオブ（Nb_2O_5）、シリコン（Ｓｉ）のうち１種以上であることが好ましい。これらのフィラーは、本低融点ガラスより小さい熱膨張係数を有する上に、本低融点ガラスとのぬれ性や密着性が良好であるために、封止材料５としての熱膨張係数を小さくすることができる。

[0027] 封止材料５の熱膨張係数を下げる効果は、$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$が一番大きく、次にＳｉ、そしてNb_2O_5の順である。ただし、Ｓｉは波長が４００～１１００nmの範囲にあるレーザを吸収し発熱できることや、熱伝導が他の２つのフィラーや低融点ガラスよりも良好であるため、レーザ封止には特に有効である。封止材料中の上記フィラーの含有量は、本低融点ガラス１００体積部に対し、３５体積部以下とすることが好ましい。

[0028] しかし、上記フィラーの含有量が３５体積部を越えると、封止材料中の低融点ガラスの軟化流動性が低下し、レーザ照射時に接着性が弱くなる場合がある。

[0029] また、図１Ａ、１Ｂで示した本発明の電子部品において、封止材料５による接合層の厚みが２０μｍ以下であることが好ましい。接合層の厚みが２０μｍを越えると、レーザ照射される透明基板側から遠い封止材料５に含まれる低融点ガラスが軟化流動しにくいため、封止材料５の厚み方向に対し全体的に良好な軟化流動性を示さなくなってしまう。また、図２Ａ，２Ｂで示した電子部品では、２枚の透明基板１と２の間隔が大きく、特にその間隔が１

００μｍ以上の場合には、スペーサ６を介して接合することが望ましい。その際の接合層の厚みは、封止材料５，５Ａともに上記同様に２０μｍ以下とすることが好ましい。

[0030] さらに、図１Ａ，１Ｂと図２Ａ，２Ｂで示した本発明の電子部品において、透明基板１と２、或いはスペーサ６は、ガラス製或いは樹脂製である。これらは、透明であることから４００～１１００nmの波長の光の吸収率が少なく、しかも透過率が高い。このため、４００～１１００nmの範囲にある波長のレーザが照射されても、ほとんど加熱されることなく、レーザが透過し、所望の部分の封止材料５或いは５Ａのみへ照射できる。レーザが照射された封止材料５或いは５Ａは、それに含まれる低融点ガラスが軟化流動することから、透明基板１と２の外周部を接合できる。

[0031] 以上、本発明は、有機発光ダイオードを内蔵したディスプレイ、有機色素を内蔵した色素増感型太陽電池、光電変換素子を内蔵し、樹脂で張り合わせられた太陽電池等へ有効に適用されるものである。また、本発明は、電子部品の内部に低い耐熱性の素子や材料が適用されている場合にも適用でき、上記電子部品だけに限られたものではない。

[0032] また、本発明は、上記低融点ガラスの粉末と、樹脂バインダーと、溶剤とを含む封止材料ペーストである。樹脂バインダーと溶剤を含むことで、スクリーン印刷等のように基板に塗布し易くなる。封止材料ペーストを基板に塗布した後乾燥させて樹脂バインダーと溶剤を揮発させるので、焼成時に気泡が発生せず、形成された封止材料の気密性を高めることができる。この低融点ガラスの粒径としては、平均粒径が３μｍ以下であることが好ましい。また、樹脂バインダーとしては、エチルセルロース或いはニトロセルロース、溶剤としては、ブチルカルビトールアセテートが好ましい。さらに、この封止材料ペーストは、フィラー粒子を含有してもよい。このフィラー粒子の粒径としては、平均粒径が上記低融点ガラスの平均粒径より大きいことが好ましい。また、このフィラー粒子の含有量は、本低融点ガラスの粉末１００体積部に対し、３５体積部以下であることが好ましい。フィラー粒子の含有量

が３５体積部以上であると、上述したように接着性が弱くなる場合がある。

[0033] 次に、本発明の電子部品の製法について説明する。図１Ａ，１Ｂに示した電子部品の製法を図３Ａ，３Ｂ～図５に簡単に示す。図３Ａ，３Ｂに示すように、透明基板１の外周部に低融点ガラスを含む封止材料５を形成する。その形成方法は、先ずは封止材料５となる上記封止材料ペーストを透明基板１の外周部に塗布し、乾燥させる。透明基板１にガラス基板を用いる場合には、焼成炉或いは４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザ７の照射によって、封止材料５に含まれる低融点ガラスを軟化流動させ、透明基板１へ焼成、形成する。透明基板１に樹脂基板を用いる場合には、樹脂の耐熱性が低く、焼成炉を使用できないため、上記レーザ７の照射によって封止材料５を透明基板１の外周部に焼成、形成する。

[0034] 次に、図４Ａ，４Ｂに示すように、１つ以上の有機部材３を形成したもう一方の透明基板２を作製する。透明基板２は、ガラス基板、樹脂基板のどちらでもよいが、透明基板１の材質と合わせることが好ましい。透明基板１の封止材料５が形成された面と透明基板２の有機部材３が形成された面とを、図５に示すように対向させて、２枚の透明基板１，２を位置合わせし、透明基板１，２と封止材料５とで形成される内部空間に有機部材３を配置する。なお、封止材料５を塗布した透明基板１をレーザ照射によって焼成する場合は、透明基板１の外周部以外は加熱されにくいため、有機部材３を透明基板１に形成してもよい。４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザ７を透明基板越しに封止材料５へ照射する。レーザ７は何れの透明基板の外側から封止材料５へ照射してもよいが、封止材料５は透明基板１に予め形成されているので、透明基板２の外側から封止材料５へレーザ７を照射すると、より効率良く封止することができる。その際に電子部品に内蔵される有機部材３にレーザ７が照射されないよう注意しなければならない。有機部材３がレーザ７の照射によって損傷或いは劣化する可能性が十分にあるためである。封止材料５は、上記レーザ７の照射によって、封止材料５に含まれる低融点ガラスを軟化流動させ、２枚の透明基板１と２の外周部を接合する。

[0035] また、図２Ａ，２Ｂに示した電子部品の製法を図６と図７に簡単に示す。図６に示すように、スペーサ６の少なくとも接合面に封止材料５と５Ａを形成する。封止材料５及び５Ａとなる上記封止材料ペーストを、スペーサ６が少なくとも透明基板と接合される接合面に塗布し、乾燥させる。ガラス製のスペーサ６を用いる場合には、焼成炉或いは４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザ７と７Ａで透明基板１，２の両外側から照射することによって、封止材料５及び５Ａに含まれる低融点ガラスを軟化流動させ、スペーサ６へ焼成、形成する。樹脂製のスペーサ６を用いる場合には、樹脂の耐熱性が低く、焼成炉を使用できないため、上記レーザ７と７Ａの照射によって封止材料５をスペーサ６に焼成、形成する。

[0036] 封止材料５及び５Ａを形成したスペーサ６を、図７に示すように、透明基板１と１つ以上の有機部材３を形成したもう一方の透明基板２を対向させた外周部に設置、固定し、４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザ７と７Ａを透明基板越しに封止材料５と５Ａへ照射する。その際に、上記同様に電子部品に内蔵される有機部材３にレーザ７と７Ａが照射されないよう注意しなければならない。封止材料５及び５Ａは、上記レーザ７及び７Ａの照射によって、封止材料５及び５Ａに含まれる低融点ガラスを軟化流動させ、２枚の透明基板１と２の外周部を接合する。透明基板１と２は、４００～１１００nmの波長範囲の光の反射率が低く、透過率が高ければ、ガラス基板或いは樹脂基板のどちらでもよい。

[0037] 以上より、本発明の電子部品及びその製法、並びにそれに用いる封止材料ペーストは、その電子部品に内蔵される有機素子や有機材料に熱的なダメージを与えることなく、電子部品を効率的に製造でき、しかも接着性、ガスバリア性（気密性）及び耐湿性や耐水性が良好なガラス接合層が得られものである。

[0038] 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

[0039] 本実施例では、封止材料に含まれる低融点ガラスの組成と特性について検討した。実施例を表１～表４、比較例を表５に示す。表１～表５に示した低融点ガラスの作製には、原料として高純度化学研究所製試薬V_2O_5、TeO_2、P_2O_5、Fe_2O_3、WO_3、MoO_3、Nb_2O_5、Ta_2O_5、MnO_2、Sb_2O_3、Bi_2O_3、ＺｎＯ、$SrCO_3$、$BaCO_3$、Ag_2O及びK_2CO_3を用いた。これらの原料を用いて合計２００ｇになるように所定量配合、混合し、白金ルツボに入れ、電気炉にて５～１０℃／分の昇温速度で９００～１０００℃まで加熱し、溶融した。この温度で均一なガラスとするために撹拌しながら原料を２時間保持した。その後、ルツボを取り出し、予め１５０～２００℃に加熱しておいたステンレス板上に原料を流し込んで低融点ガラスを作製した。

[0040] 作製した低融点ガラスをジェットミルで平均粒径が３μｍ以下になるまで粉砕した。その粉末を用いて５℃／分の昇温速度で５００℃まで示差熱分析（ＤＴＡ）を行うことによって、転移点（T_g）、屈伏点（M_g）、軟化点（T_s）及び結晶化温度（T_{cry}）を測定した。なお、標準サンプルとしてアルミナ（Al_2O_3）粉末を用いた。図８に代表的な低融点ガラスのＤＴＡ曲線を示す。図８に示すように、T_gは第一吸熱ピークの開始温度、M_gはそのピーク温度、T_sは第二吸熱ピーク温度、T_{cry}は結晶化による発熱ピークの開始温度とした。ガラスの特性温度は、粘度により定義され、T_g、M_g及びT_sは、粘度がそれぞれ$10^{13.3}$poise、$10^{11.0}$poise及び$10^{7.65}$poiseに相当する温度と言われている。ガラスを低温で軟化流動させるためには、極力、T_sを低温化する必要がある。また、熱的な残留歪を緩和するためには、極力、T_gを低温化することが好ましい。T_{cry}は、ガラスが結晶化を開始する温度である。結晶化は、ガラスの軟化流動性を阻害するため、極力、T_{cry}をT_sより高温側にすることが望ましい。

[0041] 作製した低融点ガラスをT_g～M_gの温度範囲で熱歪を除去し、４×４×２０mmの角柱に加工した。これを用い、熱膨張計で３０～２５０℃の熱膨張係数、転移温度T_G及び変形温度A_Tを測定した。なお、昇温速度は５℃／分とした。また、標準サンプルとしては、φ５×２０mmの円柱の石英ガラスを用いた

。図９に体表的な低融点ガラスの熱膨張曲線を示す。図９は、標準サンプルである石英ガラスの伸び量は差し引きされている。３０～２５０℃の温度範囲における伸び量の勾配から熱膨張係数を算出した。T_Gは顕著に伸びが開始する温度、A_Tは荷重により変形する温度である。T_Gは上記ＤＴＡのT_gより若干高めに測定された。A_Tは上記ＤＴＡのM_g～T_sの間であった。

[0042] 作製した低融点ガラスの耐湿性試験には、上記熱膨張評価用サンプルの表面を鏡面加工したものを用いた。耐湿性の評価は、温度８５℃、湿度８５％の条件で１０日間実施し、鏡面加工したガラス表面の光沢が維持されている場合には「○」、その光沢が減少した場合には「△」、ガラスが崩壊した場合には「×」と評価した。

[0043] 作製した低融点ガラスの軟化流動性は、上記ジェットミルで粉砕したガラス粉末をハンドプレス（１ton／cm^2）により圧粉成形し、そのガラス圧粉成形体に透明基板越しで各種レーザを照射することによって評価した。そのガラス圧粉成形体へのレーザ照射実験の概略を図１０に示す。ガラス圧粉成形体８のサイズはφ１０×２㎜とした。そのガラス圧粉成形体８を透明基板１に乗せ、裏側よりガラス圧粉成形体８の中央部に向けてレーザ７を照射した。透明基板１にはスライドガラスを用いた。また、レーザ７には、４０５nmの波長の半導体レーザ、５３２nmの波長のＹＡＧレーザの二倍波、６３０nmの波長の半導体レーザ、８０５nmの波長の半導体レーザ及び１０６４nmの波長のＹＡＧレーザを用いた。軟化流動性の評価は、ガラス圧粉成形体８のレーザ照射部が流動した場合には「○」、流動したが、クラックが多発した場合には「●」、軟化した場合には「△」、軟化したが、クラックが多発した場合には「△△」、流動も軟化もできなかった場合には「×」とした。なお、ガラス圧粉成形体８のレーザ照射部の軟化流動性やクラックの発生状態は、透明基板１越しに光学顕微鏡で観察することによって判定した。

[0044] 表１～表４で示した実施例Ｇ１～６４及び表５で示した比較例Ｇ６５～８０から分かるとおり、実施例Ｇ１～６４の低融点ガラスは、比較例Ｇ６７，６９，７３～７６及び７８～８０の低融点ガラスより軟化点T_sが低く、しか

も比較例Ｇ６８，７０～７３，７７及び７８の低融点ガラスより熱膨張係数が小さく、さらに比較例Ｇ６５～６８，７０～７４，７６，７８及び８０の低融点ガラスより耐湿性が良好であった。また、実施例Ｇ１～６４の低融点ガラスは、比較例Ｇ６７，６９，７３～７６及び７８～８０の低融点ガラスよりレーザ照射による軟化流動性が良好であり、しかも比較例６８，７０～７２及び７７の低融点ガラスのように軟化流動性が良くてもクラックが多発することはなかった。

[0045] 実施例Ｇ１～６４の低融点ガラスは、酸化バナジウム、酸化テルル、酸化リン及び酸化鉄を含み、次の酸化物換算でV_2O_5、TeO_2、P_2O_5及びFe_2O_3の合計が７５質量％以上であり、しかもV_2O_5＞TeO_2＞P_2O_5≧Fe_2O_3（質量％）であった。さらに、ガラス成分として、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化マンガン、酸化アンチモン、酸化ビスマス、酸化亜鉛、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化銀及び酸化カリウムのうちいずれか１種以上を含んでもよく、次の酸化物換算でWO_3＋MoO_3＋Nb_2O_5＋Ta_2O_5＋MnO_2＋Sb_2O_3＋Bi_2O_3＋ＺｎＯ＋ＢａＯ＋ＳｒＯ＋Ag_2O＋K_2O≦２５質量％であった。特に有効な組成範囲は、上記条件を満たした上で、次の酸化物換算でV_2O_5が３５～５５質量％であり、TeO_2が１９～３０質量％であり、P_2O_5が７～２０質量％であり、Fe_2O_3が５～１５質量％であり、及びWO_3、MoO_3、Nb_2O_5、Ta_2O_5、MnO_2、Sb_2O_3、Bi_2O_3、ＺｎＯ、ＳｒＯ、ＢａＯ、Ag_2O、K_2Oのうち１種以上の合計が０～２０質量％であった。

[0046] また、実施例Ｇ１～６４の低融点ガラスは、４００～１１００nmの範囲の波長のレーザを効率よく吸収して加熱され、しかも軟化点T_sが３８０℃以下と低いため、良好な軟化流動性を示した。さらに、転移点T_gが３２０℃以下と低く、熱膨張係数が１００×10^{-7}／℃以下と比較的に小さいため、レーザ照射によるヒートショックでのクラックが少なかった。

実施例 2

[0047] 本実施例では、表２で示した実施例Ｇ１９の低融点ガラスと透明基板とし

てスライドガラスを用いて、レーザ封止実験を行った。ジェットミルで平均粒径が３μｍ以下に粉砕したＧ１９の低融点ガラス粉末と、樹脂バインダーと、溶剤とを用いて封止材料ペーストを作製した。樹脂バインダーは、ニトロセルロースを用い、溶剤はブチルカルビトールアセテートを用いた。この封止材料ペーストを用い、スクリーン印刷法にて透明基板の外周部へ図１１に示すように封止材料ペーストを塗布し、乾燥後に、大気中３８０℃で３０分間封止材料ペーストを焼成した。透明基板１に形成された封止材料５の線幅を１．５㎜とし、その焼成膜厚がそれぞれ約５、１０、２０、３０μｍになるように塗布量を変えることによって調整した。図１２に示すように、透明基板２を対向して設置し、透明基板１の方向から封止材料５へレーザ７を８ｍｍ／秒の速度で移動しながら照射し、透明基板１と２の外周部を接合した。レーザ７は、実施例１で用いた４種類のレーザを使用した。どのサンプルも接合でき、気密性（ガスバリア性）と接着性を評価した。評価結果を表６に示す。

[0048] 気密性（ガスバリア性）は、ヘリウムリーク試験を実施し、リークしない場合には「○」、リークした場合には「×」と評価した。また、接着性は、剥離試験を実施し、透明基板や封止材料が破損した場合には「○」、透明基板と封止材料の界面から容易に剥離した場合には「×」と評価した。２０μｍ以下の焼成膜厚の場合には、どのレーザを用いても気密性と接着性は良好であった。しかし、３０μｍの焼成膜厚では、使用するレーザによって、良好な気密性と接着性が得られない場合があった。５３２㎚と１０６４㎚の波長はＹＡＧレーザを使用しており、ＹＡＧレーザは他の半導体レーザより高パワーであるために、良好な気密性と接着性が得られたものと考えられる。半導体レーザは、ＹＡＧレーザに比べて大変安価なため、レーザ封止には半導体レーザが使えるに越したことはなく、接合層の厚みは２０μｍ以下が好ましい。

[0049] しかし、透明基板１と２の両面からレーザを照射すると、３０μｍの焼成膜厚でも良好な気密性と接着性が得られた。すなわち、接着層の厚みが大き

い場合には、こういった方法で対応できる可能性が十分にある。

[0050] 図１３に実施例Ｇ１９の低融点ガラスを焼成した塗膜の透過率曲線を示す。３００～２０００nmの波長域において、波長が小さいほど透過率が低く、また焼成膜厚が大きいほど、透過率は低下した。表１～表４で示した他の実施例の低融点ガラスも同様な透過率曲線を有することから、同様な効果が得られることは言うまでもない。

[0051] 次に透明基板にポリカーボネートを用いて上記同様にレーザ封止実験を行った。ポリカーボネートは耐熱性についてＧ１９の低融点ガラスより低いため、透明基板に事前に焼成する場合には、８０５nmの波長の半導体レーザを使用した。このレーザを使用すると、ポリカーボネートをほとんど加熱させることなく、Ｇ１９の焼成塗膜が得られた。続いて、図１２のようにして、各種のレーザを照射して透明基板１と２であるポリカーボネートの外周部を接合して上記同様にして接着性を評価した。透明基板１と２にスライドガラスを用いた場合と同様な結果が得られた。

実施例 3

[0052] 本実施例では、透明基板に５０×１０$^{-7}$／℃の熱膨張係数のガラス基板を用いた。封止材料に含まれる低融点ガラスに表３で示した実施例Ｇ４３を用いた。さらに封止材料にフィラーとしてリン酸タングステン酸ジルコニウム（$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$）、酸化ニオブ（Nb_2O_5）及びシリコン（Ｓｉ）を用いた。そして、実施例２と同様なレーザ封止実験を実施した。

[0053] 先ずは、ジェットミルで平均粒径が３μｍ以下に粉砕したＧ４３の低融点ガラス粉末と、平均粒径が５μｍ程度の$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$、Nb_2O_5またはＳｉのフィラー粒子と、樹脂バインダーと、溶剤とを用いて封止材料ペーストを作製した。また、フィラー粒子の含有量は、Ｇ４３の低融点ガラス１００体積部に対し、それぞれ１５、２５、３５、４５体積部とした。使用した低融点ガラスＧ４３の密度は３．５３ｇ／cm^3、$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$の密度は３．８０ｇ／cm^3、Nb_2O_5の密度は４．５７ｇ／cm^3、Ｓｉの密度は２．３３ｇ／cm^{3}であった。また、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。この封止材料ペーストを用い、スクリーン印刷法にて透明基板の外周部へ図１１に示すように塗布し、乾燥後に、大気中４００℃で３０分間焼成した。透明基板１に形成された封止材料５は、１．５㎜の線幅、約１０μｍの膜厚を有した。

[0054] 図１２に示すように、透明基板２を対向して設置し、透明基板１の方向から封止材料５へ波長が８０５nmの半導体レーザ７を８㎜／秒の速度で移動しながら照射し、透明基板１と２の外周部を接合した。実施例２と同様にして気密性（ガスバリア性）と接着性を評価した。その評価結果を表７に示す。

[0055] 本実施例のように透明基板１と２に使用した上記ガラス基板と低融点ガラスＧ４３の熱膨張差が大きい場合は、封止材料５にフィラーを含有することで封止材料５の熱膨張係数を下げることができるので、クラックの発生を防止し、良好な接着性と気密性を得ることができる。本実施例では$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$、Nb_2O_5またはＳｉのフィラーを含有させた。フィラーの含有によって良好な気密性と接着性が得られた。フィラーの含有量が４５体積部になると、透明基板１と２を接合するための低融点ガラスＧ４３の含有率が少なくなってしまうため他の例と比較して接着性は劣ったものの、良好な気密性は維持されていた。

[0056] 以上より、透明基板１と２をレーザで気密かつ強固に接合するには、封止材料５に含まれるフィラー粒子の含有量は、低融点ガラス１００体積部に対して、３５体積部以下が好ましいと考えられる。本実施例では、フィラー粒子として本低融点ガラスとぬれ性がよい$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$、Nb_2O_5及びＳｉを選定して検討した。フィラー粒子は、これらに限られたものではなく、小さい熱膨張係数のβ－ユークリプタイト、コージェライト、リン酸ジルコニウム、ケイ酸ジルコニウム等も使用することができる。

実施例 4

[0057] 透明基板１と２の間隔が１００μｍ以上あると、実施例２で示した製法では両面からレーザを照射しても、封止材料５にクラックが発生したり、また封止材料５に含まれる本低融点ガラスの軟化流動性が不十分であったりして

、良好な気密性と接着性が得られなかった。そこで、本実施例では、図２Ａ，２Ｂで示したように透明基板１と２の間にスペーサ６を介して接合した。透明基板１と２及びスペーサ６には、透過率の高い白板ガラスを用い、図６と図７で示した製法で透明基板１と２を接合した。封止材料５と５Ａに実施例３と同様に表３で示したＧ４３の低融点ガラス粉末１００体積部及び$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$フィラー粒子１０体積部と、エチルセルロースとブチルカルビトールアセテートからなる封止材料ペーストを用いて、図６で示したようにスペーサ６に封止材料ペーストを塗布し、乾燥後に大気中４００℃で２０分間封止材料ペーストを焼成した。焼成膜厚はそれぞれ１５μｍであった。なお、スペーサ６の幅は３㎜固定とし、厚みをそれぞれ７０，３２０，５００，１０００μｍとした。封止材料５と５Ａの厚みを加えるとそれぞれ１００，３５０，５３０，１０３０μｍである。それらをそれぞれ図７で示したように４辺の外周部に設置し、透明基板１と２の両面から波長が６３０㎚の半導体レーザ７，７Ａを照射して接合した。レーザの送り速度は、８㎜／秒とした。その接着性を実施例２と同様にして評価した。どの厚みのスペーサ６を用いた場合にも良好な接着性が得られ、透明基板１と２の間隔が大きい場合には、スペーサ６を活用することは有効であることが分かった。

実施例 5

[0058] 本実施例では、有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）が多数内蔵されたディスプレイを作製し、評価した。このＯＬＥＤディスプレイは、図１Ａ，１Ｂで示した構造を有している。内蔵される有機素子３であるＯＬＥＤは、水分や酸素により劣化しやすいことから、本低融点ガラスを含む封止材料５で透明基板１と２の外周部を気密かつ強固に接合することは大変有効である。本実施例は、透明基板１と２に液晶ディスプレイに使われる無アルカリガラスを用いた。透明基板１の外周部には、表４で示したＧ５５の低融点ガラス粉末１００体積部及び$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$フィラー粒子２０体積部、Ｓｉフィラー粒子１０体積部、エチルセルロースとブチルカルビトールアセテートからなる封止材料ペーストを用いて、図３Ａ，３Ｂに示したように透明基板１の

外周部に封止材料ペーストを塗布し、乾燥後に大気中４００℃で３０分間封止材料ペーストを焼成し、封止材料５を形成した。形成した封止材料は、幅を２．５㎜、焼成膜厚を１０μｍとなるようにした。一方、透明基板２に画素数に対応した多数のＯＬＥＤを図４Ａ，４Ｂに示したように形成した。その透明基板２と上記透明基板１を図５に示したように対向させて、透明基板１の方向から封止材料５に向けてレーザ７を照射した。レーザ７は、８０５㎚の波長の半導体レーザを用い、８㎜／秒の速度で外周部を移動させ、透明基板１と２の外周部を接合した。

[0059] 作製直後のＯＬＥＤディスプレイの点灯試験を行った結果、問題なく、点灯することを確認した。また、接合部の接着性も良好であった。次にこのディスプレイを８５℃－８５％Ｒｈ－１０日間、２５日間及び５０日間の条件で高温高湿試験を実施し、点灯試験を行った。比較として樹脂で接合したＯＬＥＤディスプレイも入れた。なお、この樹脂接合層の幅は３㎜、厚みは１０μｍとした。１０日間の高温高湿試験では、どちらのＯＬＥＤディスプレイともに問題なく点灯したが、樹脂で接合したディスプレイは２５日間以降の点灯で大きな劣化が発生した。これは、樹脂接合部よりディスプレイ内部に水分や酸素が導入されてしまい、ＯＬＥＤが劣化したためである。一方、本発明は５０日間の高温高湿試験でも、ＯＬＥＤの点灯には劣化が認められず、良好な試験結果となった。これは良好な気密性が維持されていることを示唆した結果である。さらに高温高湿試験後の接合部の接着性も評価した結果、樹脂で接合したような大きな低下は認められず、試験前とほぼ同等であった。

[0060] 以上より、本発明はＯＬＥＤディスプレイに有効に適用できることが分かった。また、ＯＬＥＤが搭載される照明器具等の電子部品にも展開できることは、言うまでもない。

実施例 6

[0061] 本実施例では、有機色素が内蔵された色素増感型太陽電池を作製し、評価した。一般に、この太陽電池は、有機色素の分子が多数のチタニア（TiO_2

）ナノ粒子の表面に形成され、その色素に光が照射されると、励起された電子がTiO_2へ注入され、そのナノ粒子内を拡散しながら電極に到達する。一方、対極では、電子が電界質に注入され、ヨウ素（Ｉ）が還元される。これにより発電できる。色素増感型太陽電池は、非真空、低温プロセス及びシリコンを使わないことから、低コスト化に有効であるが、信頼性に大きな課題がある。その信頼性を改善するには、封止技術がキーとなる。耐熱性が低い有機色素や電界質が使われるため、封止はそれらの耐熱温度以下の低温で行う必要があり、樹脂による封止が一般的である。しかし、樹脂封止は、長期信頼性を確保できないという大きな課題がある。

[0062] 本発明を実施例５と同様にして色素増感型太陽電池の封止に適用した。透明基板１と２には、高い透過率の白板ガラスを用いた。透明基板１への封止材料５の形成は、実施例４と同じ封止材料ペーストと同じ焼成条件を用いて行った。透明基板２の方には、有機色素等を多数内蔵したセルを形成或いは設置し、実施例５と同様にして透明基板１と２の外周部をレーザの照射によって接合した。封止材料５により透明基板１と２は強固に接合できており、接着性は良好であった。また、実施例５と同様な高温高湿試験によっても問題がなく、良好な気密性が維持されていた。しかも、高温高湿試験後の接着性も良好であった。さらに、接合部のヨウ素（Ｉ）による腐食も認められなかった。しかし、電極がヨウ素（Ｉ）によって腐食されていた。このことから、色素増感型太陽電池の封止の他、本発明による低融点ガラスは、電極の被覆にも展開できる。

[0063] 以上より、本発明は、色素増感型太陽電池に有効に適用できることが分かった。また、色素増感型太陽電池に限らず、有機太陽電池等の電子部品にも展開できることは、言うまでもない。

実施例 7

[0064] 本実施例では、多数の光電変換素子が内蔵され、樹脂で張り合わせた太陽電池を作製し、評価した。光電変換素子としては、単結晶シリコン基板を用

いた両面受光セルを使用した。また、これらのセルはタブ線によって直列的に接続される。従来は、２枚の透明基板の間にＥＶＡシートによって張り合わせられ、端部がアルミ枠と樹脂の封止材料で固定されている。透明基板には、一般に透過率の高い白板ガラスが適用される。太陽電池の後発事故のほとんどは、内部に浸透してくる水が原因である。ＥＶＡシートは高いガスバリア性（気密性）を有しておらず、水分が徐々に長い年月をかけて浸透し、その水分によってセル間を接続しているタブ線やその接続部、そしてセルに形成された電極が腐食されて断線してしまうことがある。このため、水分が浸透しないにすることは、太陽電池の長期信頼性を確保する上で非常に重要である。

[0065] 本実施例では、透明基板に上記白板ガラス、張り合わせる樹脂にＥＶＡシートを用いた。使用した両面受光セルの厚みが両面の電極分を含み約２５０μｍ、ＥＶＡシートによる貼り付け層がセル両面で２５０μｍ程度あったため、図２Ａ，２Ｂで示したようにスペーサを介して接合することにした。透明基板１と２の間隔が約５００μｍとなるため、スペーサ６としては、幅が３．５㎜、厚みが４７０μｍの白板ガラスを用いた。封止材料ペーストとしては、表４で示したＧ５５の低融点ガラス粉末、Ｓｉフィラー粒子、エチルセルロース及びブチルカルビトールアセテートを用いて作製した。Ｓｉフィラー粒子の含有量は、Ｇ５５の低融点ガラス１００体積部に対し１５体積部とした。先ずは、透明基板１の外周部とスペーサ６の片面にスクリーン印刷法にて幅３㎜で封止材料ペーストをそれぞれ塗布し、乾燥させた。乾燥後、大気中４００℃で３０分間封止材料ペーストを焼成し、封止材料５を透明基板１に、封止材料５Ａをスペーサに形成した。その際の焼成膜厚はそれぞれ１５μｍであった。封止材料５Ａを形成したスペーサ６を透明基板２に設置し、加重をかけるとともに大気中４００℃で３０分間加熱することによって、封止材料５Ａでスペーサ６と透明基板２とを接着した。その際に角の気密性を確保するために、スペーサ６同士のつなぎ目に上記Ｇ５５の低融点ガラスペーストを施し、同時に焼成した。以上のように作製した透明基板１と２の

間に、封止材料５とスペーサ６が向き合うようにして、タブ線で接続したいくつかの両面受光セルを設置し、ＥＶＡシートによって張り合わせた。次に透明基板１側より８０５nmの波長の半導体レーザを８mm／秒の速度で外周部を移動させ、透明基板１と２をスペーサ６を介して封止材料５と５Ａで接合した。封止材料５と５Ａの気密性、接着性はともに良好であった。樹脂の封止材料に比べ、より長期的な信頼性が確保できることは言うまでもない。

[0066] 本実施例では、両面受光Ｓｉセルとエバシートを用いた太陽電池に関して説明したが、樹脂を用いてセルや透明基板を接着、固定するような太陽電池全般に適用できるものである。たとえば、薄膜太陽電池にも展開できる。

[0067] 以上、本発明を適用したＯＬＥＤディスプレイ、色素増感型太陽電池、Ｓｉ太陽電池について説明した。一方、本発明はこれらに限られず、低い耐熱性の有機素子や有機材料を内蔵した電子部品全般に適用でき、その電子部品の信頼性を著しく向上できるものである。

[0068]

[表1]

【実施例】ガラスNo.		G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12	G13	G14	G15	G16
組成（質量%）	V_2O_5	55	55	55	52	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	49
	TeO_2	27	20	20	25	30	25	23	25	25	25	25	20	20	25	20	20
	P_2O_5	10	15	15	13	10	15	17	13	13	13	15	15	12	10	10	12
	Fe_2O_3	8	10	5	10	10	10	10	10	10	10	5	10	8	5	5	7
	WO_3								2			5	5	5	5	15	12
	MoO_3														5		
	MnO_2									2							
	Nb_2O_5																
	Ta_2O_5																
	Sb_2O_3													5			
	Bi_2O_3																
	ZnO																
	BaO			5							2						
	SrO																
	Ag_2O																
	K_2O																
密度（g/cm^3）		3.40	3.34	3.37	3.45	3.56	3.48	3.43	3.45	3.42	3.45	3.48	3.42	3.46	3.62	3.57	3.52
DTA特性温度（℃）	転移点T_g	275	284	283	282	272	286	300	288	293	292	284	300	316	274	287	297
	屈伏点M_g	294	304	305	307	291	313	319	311	315	316	308	321	332	295	302	313
	軟化点T_s	335	344	346	352	333	354	368	357	351	359	348	359	375	337	355	364
	結晶化温度T_{cry}	408	410	412	402	467	>500	>500	430	414	431	>500	465	486	373	418	490
熱膨張係数（$\times 10^{-7}$/℃）		97	92	99	94	100	95	90	90	94	97	98	85	81	98	95	88
熱膨張特性温度（℃）	転移温度T_G	280	289	290	292	275	296	309	298	301	300	293	307	324	279	296	305
	変形温度A_T	312	325	330	332	310	332	348	328	336	336	328	346	359	312	337	341
耐湿性（85℃-85%Rh-10日）		○	△	△	△	○	○	△	○	○	○	△	○	○	△	△	△
レーザ照射による軟化流動性	405nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	532nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	630nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	805nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	1064nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0069]

[表2]

【実施例】ガラスNo.		G17	G18	G19	G20	G21	G22	G23	G24	G25	G26	G27	G28	G29	G30	G31	G32
組成（質量%）	V_2O_5	49	49	47	47	47	47	47	47	47	47	47	46	45	45	45	45
	TeO_2	25	25	30	20	20	20	25	25	25	25	25	30	30	30	27	20
	P_2O_5	10	10	13	13	13	13	13	15	13	15	13	13	15	10	15	15
	Fe_2O_3	5	5	10	10	8	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	WO_3	7			10	12	5	5	3			3			5	3	10
	MoO_3		7														
	MnO_2																
	Nb_2O_5												1				
	Ta_2O_5																
	Sb_2O_3																
	Bi_2O_3																
	ZnO																
	BaO	4	4							5	3						
	SrO																
	Ag_2O						5					2					
	K_2O																
密度（g/cm^3）		3.73	3.70	3.58	3.65	3.68	3.70	3.61	3.55	3.54	3.51	3.54	3.61	3.58	3.72	3.56	3.52
DTA特性温度（℃）	転移点T_g	282	280	295	308	306	300	295	295	306	301	294	293	297	290	299	310
	屈伏点M_g	301	302	310	324	323	322	321	321	328	330	320	312	319	314	320	334
	軟化点T_s	348	340	355	374	371	361	365	367	373	372	361	355	358	360	360	373
	結晶化温度T_{cry}	410	382	>500	455	>500	430	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	440	>500	>500
熱膨張係数（$\times 10^{-7}$/℃）		98	100	99	83	83	97	93	93	98	95	100	96	97	94	96	83
熱膨張特性	転移温度T_G	289	283	301	317	316	308	304	305	313	310	303	302	304	296	303	319
温度（℃）	変形温度A_T	324	317	336	356	355	340	340	343	351	347	339	340	343	333	340	359
耐湿性（85℃-85%Rh-10日）		○	△	○	△	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	△	○
レーザ照射による軟化流動性	405nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	532nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	630nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	805nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	1064nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0070]

[表3]

【実施例】ガラスNo.		G33	G34	G35	G36	G37	G38	G39	G40	G41	G42	G43	G44	G45	G46	G47	G48
組成（質量%）	V_2O_5	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	TeO_2	30	25	19	30	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	P_2O_5	10	13	15	7	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	Fe_2O_3	5	10	10	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	8
	WO_3	5	5	10	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	MoO_3					3											
	MnO_2						3										
	Nb_2O_5			1				3									
	Ta_2O_5								3								
	Sb_2O_3									3							
	Bi_2O_3										3						
	ZnO											3					5
	BaO	5			8								3				
	SrO													3			
	Ag_2O														3		
	K_2O		2													3	
密度（g/cm^3）		3.80	3.61	3.50	3.92	3.55	3.52	3.53	3.55	3.53	3.54	3.53	3.59	3.59	3.62	3.60	3.57
DTA特性温度（℃）	転移点T_g	293	298	317	290	305	312	311	315	317	315	310	319	318	307	309	305
	屈伏点M_g	322	324	335	312	328	331	333	338	345	336	330	342	340	332	330	331
	軟化点T_s	362	370	380	346	368	374	375	376	380	377	375	380	376	368	362	374
	結晶化温度T_{cry}	>500	>500	451	>500	>500	478	>500	>500	469	475	>500	490	481	440	439	494
熱膨張係数（$\times 10^{-7}$/℃）		100	97	81	99	86	84	78	80	82	86	81	90	93	94	97	77
熱膨張特性	転移温度T_G	298	309	322	298	314	319	322	323	331	322	319	328	325	314	313	308
温度（℃）	変形温度A_T	336	345	364	341	347	349	355	352	362	357	360	358	361	356	350	342
耐湿性（85℃-85%Rh-10日）		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
レーザ照射による軟化流動性	405nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	532nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	630nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	805nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	1064nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0071]

[表4]

【実施例】ガラスNo.		G49	G50	G51	G52	G53	G54	G55	G56	G57	G58	G59	G60	G61	G62	G63	G64
組成（質量%）	V_2O_5	45	45	43	42	40	40	40	40	40	40	40	40	40	35	35	35
	TeO_2	23	29	30	25	30	25	20	20	28	27	25	25	25	30	30	25
	P_2O_5	12	10	11	10	15	15	10	10	12	15	10	10	10	20	20	15
	Fe_2O_3	10	5	5	5	15	10	10	5	10	5	5	5	5	15	10	5
	WO_3	5	5	5	10		10	20	25	5	5	10	10	10		5	5
	MoO_3																
	MnO_2																
	Nb_2O_5		1	1	3						1	5					
	Ta_2O_5												5				
	Sb_2O_3	5															
	Bi_2O_3																
	ZnO											5	5				
	BaO		5	5						4	4			5			10
	SrO																
	Ag_2O				5						3			5			5
	K_2O									1							
密度（g/cm^3）		3.61	3.80	3.87	3.67	3.82	3.75	3.99	4.08	3.83	3.80	3.84	3.86	3.96	3.92	3.96	4.17
DTA特性温度（℃）	転移点T_g	320	296	297	286	304	305	310	311	295	304	300	296	284	309	305	310
	屈伏点M_g	346	314	315	312	322	229	332	333	321	323	331	228	305	325	320	323
	軟化点T_s	380	355	364	356	370	368	375	380	366	369	375	371	349	379	374	377
	結晶化温度T_{cry}	472	>500	494	428	>500	>500	443	405	471	469	>500	>500	477	475	>500	>500
熱膨張係数（$\times 10^{-7}$/℃）		82	96	100	98	96	88	78	76	100	95	76	78	100	90	92	98
熱膨張特性	転移温度T_G	332	297	303	291	307	315	314	315	299	308	305	302	290	312	310	312
温度（℃）	変形温度A_T	366	333	340	332	345	351	354	355	337	347	350	345	316	337	339	335
耐湿性（85℃-85%Rh-10日）		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
レーザ照射による軟化流動性	405nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	532nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	630nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	805nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	1064nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0072]

[表5]

【比較例】ガラスNo.		G65	G66	G67	G68	G69	G70	G71	G72	G73	G74	G75	G76	G77	G78	G79	G80
組成（質量%）	V_2O_5	58	55	55	55	50	50	50	45	45	45	43	40	40	40	40	33
	TeO_2	10	20	10	20		20	24	30	20	15		20	35		15	
	P_2O_5	22	15	20	15	25	15	11	10	20	15	20	20	10	25	20	26
	Fe_2O_3			10							10	2	10	5		10	
	WO_3							10	10	10	15		10	10	10	10	10
	MoO_3																
	MnO_2	10					10										8
	Nb_2O_5																
	Ta_2O_5																
	Sb_2O_3		5	5		20						35				5	
	Bi_2O_3																
	ZnO				5												10
	BaO		5		5	5	5	5	5	5					5		10
	SrO																
	Ag_2O														20		
	K_2O																3
密度（g/cm^3）		3.36	3.40	3.38	3.42	3.35	3.62	3.72	3.88	3.73	3.65	3.55	3.73	3.96	3.85	3.70	3.59
DTA特性温度（℃）	転移点T_g	298	303	304	278	373	298	279	285	308	323	351	336	293	338	354	360
	屈伏点M_g	321	325	323	298	393	318	299	311	336	343	374	359	309	362	375	385
	軟化点T_s	378	374	401	340	445	367	340	353	385	390	424	401	358	428	415	447
	結晶化温度T_{cry}	490	>500	439	396	>500	409	>500	>500	>500	498	469	>500	>500	460	>500	>500
熱膨張係数（$\times 10^{-7}$/℃）		89	95	82	105	78	104	105	110	103	77	75	80	125	105	79	100
熱膨張特性	転移温度T_G	306	307	307	283	372	303	284	289	315	331	356	344	296	347	365	361
温度（℃）	変形温度A_T	347	348	350	334	413	341	318	328	358	371	397	388	333	388	395	414
耐湿性（85℃-85%Rh-10日）		×	×	×	×	△	×	×	×	×	×	○	×	○	×	△	×
レーザ照射による軟化流動性	405nm波長	○	○	×	●	×	●	●	●	△△	△	×	×	●	×	×	×
	532nm波長	○	○	○	●	△	●	●	●	●	○	○	○	●	△△	△	△
	630nm波長	○	○	×	●	×	●	●	●	△△	△	×	×	●	×	×	×
	805nm波長	○	○	△	●	×	●	●	●	●	△	△	△	●	×	△	×
	1064nm波長	○	○	○	●	△	●	●	●	●	○	△	○	●	△△	○	×

[0073]

[表6]

		焼成膜厚:5μm		焼成膜厚:10μm		焼成膜厚:20μm		焼成膜厚:30μm	
		気密性	接着性	気密性	接着性	気密性	接着性	気密性	接着性
照射レーザ波長	405nm	○	○	○	○	○	○	×	×
	532nm	○	○	○	○	○	○	○	○
	630nm	○	○	○	○	○	○	×	×
	805nm	○	○	○	○	○	○	○	×
	1064nm	○	○	○	○	○	○	○	○

[0074]

[表7]

フィラー粒子	15体積部		25体積部		35体積部		45体積部	
	気密性	接着性	気密性	接着性	気密性	接着性	気密性	接着性
$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$	○	○	○	○	○	○	○	△
Nb_2O_5	○	○	○	○	○	○	○	△
Si	○	○	○	○	○	○	○	△

符号の説明

[0075] １，２　透明基板

３　有機部材

５，５Ａ　封止材料

６　スペーサ

７，７Ａ　レーザ

８　ガラス圧粉成形体

請求の範囲

[請求項1] ２枚の透明基板の間に有機部材を有し、前記２枚の透明基板の外周部を低融点ガラスを含む封止材料で接合した電子部品であって、前記低融点ガラスが酸化バナジウム（V_2O_5）、酸化テルル（TeO_2）、酸化リン（P_2O_5）及び酸化鉄（Fe_2O_3）を含み、次の酸化物換算でV_2O_5＋TeO_2＋P_2O_5＋Fe_2O_3≧７５質量％であり、V_2O_5＞TeO_2＞P_2O_5≧Fe_2O_3（質量％）である電子部品。

[請求項2] 前記低融点ガラスが次の酸化物換算でV_2O_5が３５～５５質量％であり、TeO_2が１９～３０質量％であり、P_2O_5が７～１７質量％であり、Fe_2O_3が５～１５質量％である請求項１に記載の電子部品。

[請求項3] 前記低融点ガラスがさらに酸化タングステン（WO_3）、酸化モリブデン（MoO_3）、酸化ニオブ（Nb_2O_5）、酸化タンタル（Ta_2O_5）、酸化マンガン（MnO_2）、酸化アンチモン（Sb_2O_3）、酸化ビスマス（Bi_2O_3）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、酸化バリウム（ＢａＯ）、酸化ストロンチウム（ＳｒＯ）、酸化銀（Ag_2O）及び酸化カリウム（K_2O）のうちいずれか一種以上を含み、次の酸化物換算でWO_3、MoO_3、Nb_2O_5、Ta_2O_5、MnO_2、Sb_2O_3、Bi_2O_3、ＺｎＯ、ＳｒＯ、ＢａＯ、Ag_2O、K_2Oのうち１種以上の合計が２５質量％以下である請求項１に記載の電子部品。

[請求項4] 前記低融点ガラスが次の酸化物換算でWO_3、MoO_3、Nb_2O_5、Ta_2O_5、MnO_2、Sb_2O_3、Bi_2O_3、ＺｎＯ、ＳｒＯ、ＢａＯ、Ag_2O、K_2Oのうち１種以上の合計が２０質量％以下である請求項３に記載の電子部品。

[請求項5] ４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザを照射することによって、前記低融点ガラスが軟化流動する請求項１に記載の電子部品。

[請求項6] 前記低融点ガラスの転移点が３２０℃以下及び軟化点が３８０℃以下である請求項１に記載の電子部品。

[請求項7] 前記低融点ガラスの３０～２５０℃の熱膨張係数が１００×10^{-7}

／℃以下である請求項１に記載の電子部品。

[請求項8] 前記封止材料はフィラーを含み、前記フィラーがリン酸タングステン酸ジルコニウム（$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$）、酸化ニオブ（Nb_2O_5）、シリコン（Ｓｉ）のうち１種以上である請求項１に記載の電子部品。

[請求項9] 前記フィラーの含有量が前記低融点ガラス１００体積部に対し、３５体積部以下である請求項８に記載の電子部品。

[請求項10] 前記２枚の透明基板の外周部を接合する前記封止材料の厚みが２０μｍ以下である請求項１に記載の電子部品。

[請求項11] 前記２枚の透明基板の間隔が１００μｍ以上であり、前記２枚の透明基板の外周部がスペーサを介して前記封止材料で接合され、前記２枚の透明基板の各々と前記スペーサとを接合する前記封止材料の厚みが２０μｍ以下である請求項１に記載の電子部品。

[請求項12] 前記透明基板とスペーサがガラス製である請求項１１に記載の電子部品。

[請求項13] 前記透明基板とスペーサが樹脂製である請求項１１に記載の電子部品。

[請求項14] 前記有機部材が有機発光ダイオード、有機色素、光電変換素子の何れかである請求項１に記載の電子部品。

[請求項15] 低融点ガラスと樹脂バインダーと溶剤とを含む封止材料ペーストであって、前記低融点ガラスが酸化バナジウム（V_2O_5）、酸化テルル（TeO_2）、酸化リン（P_2O_5）及び酸化鉄（Fe_2O_3）を含み、次の酸化物換算で$V_2O_5+TeO_2+P_2O_5+Fe_2O_3 \geqq 75$質量％であり、$V_2O_5 > TeO_2 > P_2O_5 \geqq Fe_2O_3$（質量％）である封止材料ペースト。

[請求項16] 前記低融点ガラスが次の酸化物換算でV_2O_5が３５～５５質量％、TeO_2が１９～３０質量％、P_2O_5が７～１７質量％、Fe_2O_3が５～１５質量％である請求項１５に記載の封止材料ペースト。

[請求項17] 前記低融点ガラスがさらに酸化タングステン（WO_3）、酸化モリブデン（MoO_3）、酸化ニオブ（Nb_2O_5）、酸化タンタル（Ta_2O_5）、酸化マンガン（MnO_2）、酸化アンチモン（Sb_2O_3）、酸化ビスマス（Bi_2O_3）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、酸化バリウム（ＢａＯ）、酸化ストロンチウム（ＳｒＯ）、酸化銀（Ag_2O）及び酸化カリウム（K_2O）のうちいずれか一種以上を含み、次の酸化物換算でWO_3、MoO_3、Nb_2O_5、Ta_2O_5、MnO_2、Sb_2O_3、Bi_2O_3、ＺｎＯ、ＳｒＯ、ＢａＯ、Ag_2O、K_2Oのうち１種以上の合計が２５質量％以下である請求項１５に記載の封止材料ペースト。

[請求項18] 前記低融点ガラスの転移点が３２０℃以下及び軟化点が３８０℃以下である請求項１５に記載の封止材料ペースト。

[請求項19] 前記低融点ガラスの３０～２５０℃の熱膨張係数が100×10^{-7}／℃以下である請求項１５に記載の封止材料ペースト。

[請求項20] さらにフィラーを含み、前記フィラーがリン酸タングステン酸ジルコニウム（$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$）、酸化ニオブ（Nb_2O_5）、シリコン（Ｓｉ）のうち１種以上である請求項１５に記載の封止材料ペースト。

[請求項21] 前記フィラーの含有量が低融点ガラスの粉末１００体積部に対し、３５体積部以下である請求項２０に記載の封止材料ペースト。

[請求項22] ２枚の透明基板の間に有機部材を有し、前記２枚の透明基板の外周部を低融点ガラスを含む封止材料で接合した電子部品の製法において、

請求項１５に記載した封止材料ペーストをガラス製の前記透明基板の外周部に塗布する工程と、前記封止材料ペーストを乾燥後に焼成炉或いは４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザの照射で焼成し、封止材料を形成する工程と、前記ガラス製の透明基板の前記封止材料が形成された面と他のガラス製または樹脂製の前記透明基板とを対向させて２枚の前記透明基板を固定する工程と、４００～１１００nmの

波長範囲にあるレーザを前記透明基板越しに前記封止材料へ照射して、前記低融点ガラスを軟化流動させる工程を有する電子部品の製法。

[請求項23] ２枚の透明基板の間に有機部材を有し、前記２枚の透明基板の外周部を低融点ガラスを含む封止材料で接合した電子部品の製法において、

請求項１５に記載した封止材料ペーストを樹脂製の透明基板の外周部に塗布する工程と、前記封止材料ペーストを乾燥後に４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザの照射で焼成し、封止材料を形成する工程と、前記樹脂製の透明基板の前記封止材料が形成された面と他のガラス製または樹脂製の前記透明基板とを対向させて２枚の前記透明基板を固定する工程と、４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザを前記透明基板越しに前記封止材料へ照射して、前記低融点ガラスを軟化流動させる工程を有する電子部品の製法。

[請求項24] ２枚の透明基板の間に有機部材を有し、前記２枚の透明基板の外周部を低融点ガラスを含む封止材料で接合した電子部品の製法において、

請求項１５に記載した封止材料ペーストを棒状のガラススペーサの少なくとも接合面に塗布する工程と、前記封止材料ペーストを乾燥後に焼成炉或いは４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザの照射で焼成し、封止材料を形成する工程と、前記ガラススペーサをガラス製の前記透明基板と他のガラス製または樹脂製の前記透明基板との外周部の間に固定する工程と、４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザを前記透明基板越しに前記封止材料へ照射して、前記低融点ガラスを軟化流動させる工程を有する電子部品の製法。

[請求項25] ２枚の透明基板の間に有機部材を有し、前記２枚の透明基板の外周部を低融点ガラスを含む封止材料で接合した電子部品の製法において、

請求項１５に記載した封止材料ペーストを棒状の樹脂スペーサの少

なくとも接合面に塗布する工程と、前記封止材料ペーストを乾燥後に４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザの照射で焼成し、封止材料を形成する工程と、前記樹脂スペーサを樹脂製の前記透明基板と他のガラス製または樹脂製の前記透明基板との外周部の間に固定する工程と、４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザを前記透明基板越しに前記封止材料へ照射して、前記低融点ガラスを軟化流動させる工程を有する電子部品の製法。

補正された請求の範囲
[2013年5月31日 (31.05.2013) 国際事務局受理]

[請求項1]（補正後） ２枚の透明基板の間に有機部材を有し、前記２枚の透明基板の外周部を低融点ガラスを含む封止材料で接合した電子部品であって、前記低融点ガラスが酸化バナジウム（V_2O_5）、酸化テルル（TeO_2）、酸化リン（P_2O_5）及び酸化鉄（Fe_2O_3）を含み、次の酸化物換算で$V_2O_5+TeO_2+P_2O_5+Fe_2O_3 \geqq 75$質量%であり、$V_2O_5 > TeO_2 > P_2O_5 \geqq Fe_2O_3$（質量%）であり、

前記低融点ガラスが次の酸化物換算でV_2O_5が３５～５５質量%であり、TeO_2が１９～３０質量%であり、P_2O_5が７～１７質量%であり、Fe_2O_3が５～１５質量%であり、

前記低融点ガラスがさらに酸化タングステン（WO_3）、酸化モリブデン（MoO_3）、酸化ニオブ（Nb_2O_5）、酸化タンタル（Ta_2O_5）、酸化マンガン（MnO_2）、酸化アンチモン（Sb_2O_3）、酸化ビスマス（Bi_2O_3）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、酸化バリウム（ＢａＯ）、酸化ストロンチウム（ＳｒＯ）、酸化銀（Ag_2O）及び酸化カリウム（K_2O）のうちいずれか一種以上を含み、次の酸化物換算でWO_3、MoO_3、Nb_2O_5、Ta_2O_5、MnO_2、Sb_2O_3、Bi_2O_3、ＺｎＯ、ＳｒＯ、ＢａＯ、Ag_2O、K_2Oのうち１種以上の合計が２５質量%以下である電子部品。

[請求項2]（削除）

[請求項3]（削除）

[請求項4]（補正後） 前記低融点ガラスが次の酸化物換算でWO_3、MoO_3、Nb_2O_5、Ta_2O_5、MnO_2、Sb_2O_3、Bi_2O_3、ＺｎＯ、ＳｒＯ、ＢａＯ、Ag_2O、K_2Oのうち１種以上の合計が２０質量%以下である請求項１に記載の電子部品。

[請求項5] ４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザを照射することによって、前記低融点ガラスが軟化流動する請求項１に記載の電子部品。

[請求項6] 前記低融点ガラスの転移点が３２０℃以下及び軟化点が３８０℃以

下である請求項１に記載の電子部品。

[請求項 7] 前記低融点ガラスの３０～２５０℃の熱膨張係数が１００×１０$^{-7}$／℃以下である請求項１に記載の電子部品。

[請求項 8] 前記封止材料はフィラーを含み、前記フィラーがリン酸タングステン酸ジルコニウム（$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$）、酸化ニオブ（Nb_2O_5）、シリコン（Ｓｉ）のうち１種以上である請求項１に記載の電子部品。

[請求項 9] 前記フィラーの含有量が前記低融点ガラス１００体積部に対し、３５体積部以下である請求項８に記載の電子部品。

[請求項 10] 前記２枚の透明基板の外周部を接合する前記封止材料の厚みが２０μｍ以下である請求項１に記載の電子部品。

[請求項 11] 前記２枚の透明基板の間隔が１００μｍ以上であり、前記２枚の透明基板の外周部がスペーサを介して前記封止材料で接合され、前記２枚の透明基板の各々と前記スペーサとを接合する前記封止材料の厚みが２０μｍ以下である請求項１に記載の電子部品。

[請求項 12] 前記透明基板とスペーサがガラス製である請求項１１に記載の電子部品。

[請求項 13] 前記透明基板とスペーサが樹脂製である請求項１１に記載の電子部品。

[請求項 14] 前記有機部材が有機発光ダイオード、有機色素、光電変換素子の何れかである請求項１に記載の電子部品。

[請求項 15]（補正後） 低融点ガラスと樹脂バインダーと溶剤とを含む封止材料ペーストであって、前記低融点ガラスが酸化バナジウム（V_2O_5）、酸化テルル（TeO_2）、酸化リン（P_2O_5）及び酸化鉄（Fe_2O_3）を含み、次の酸化物換算で$V_2O_5+TeO_2+P_2O_5+Fe_2O_3 \geqq 75$質量%であり、$V_2O_5 > TeO_2 > P_2O_5 \geqq Fe_2O_3$（質量%）であり、

前記低融点ガラスが次の酸化物換算でV_2O_5が３５～５５質量%、TeO_2が１９～３０質量%、P_2O_5が７～１７質量%、Fe_2O_3が５～１５質量%であり、

前記低融点ガラスがさらに酸化タングステン（WO_3）、酸化モリブデン（MoO_3）、酸化ニオブ（Nb_2O_5）、酸化タンタル（Ta_2O_5）、酸化マンガン（MnO_2）、酸化アンチモン（Sb_2O_3）、酸化ビスマス（Bi_2O_3）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化バリウム（BaO）、酸化ストロンチウム（SrO）、酸化銀（Ag_2O）及び酸化カリウム（K_2O）のうちいずれか一種以上を含み、次の酸化物換算でWO_3、MoO_3、Nb_2O_5、Ta_2O_5、MnO_2、Sb_2O_3、Bi_2O_3、ZnO、SrO、BaO、Ag_2O、K_2Oのうち１種以上の合計が２５質量%以下である封止材料ペースト。

[請求項16]（削除）

[請求項17]（削除）

[請求項18] 前記低融点ガラスの転移点が３２０℃以下及び軟化点が３８０℃以下である請求項１５に記載の封止材料ペースト。

[請求項19] 前記低融点ガラスの３０～２５０℃の熱膨張係数が100×10^{-7}／℃以下である請求項１５に記載の封止材料ペースト。

[請求項20] さらにフィラーを含み、前記フィラーがリン酸タングステン酸ジルコニウム（$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$）、酸化ニオブ（Nb_2O_5）、シリコン（Si）のうち１種以上である請求項１５に記載の封止材料ペースト。

[請求項21] 前記フィラーの含有量が低融点ガラスの粉末１００体積部に対し、３５体積部以下である請求項２０に記載の封止材料ペースト。

[請求項22] ２枚の透明基板の間に有機部材を有し、前記２枚の透明基板の外周部を低融点ガラスを含む封止材料で接合した電子部品の製法において、

請求項１５に記載した封止材料ペーストをガラス製の前記透明基板の外周部に塗布する工程と、前記封止材料ペーストを乾燥後に焼成炉或いは４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザの照射で焼成し、封止材料を形成する工程と、前記ガラス製の透明基板の前記封止材料

が形成された面と他のガラス製または樹脂製の前記透明基板とを対向させて２枚の前記透明基板を固定する工程と、４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザを前記透明基板越しに前記封止材料へ照射して、前記低融点ガラスを軟化流動させる工程を有する電子部品の製法。

[請求項23] ２枚の透明基板の間に有機部材を有し、前記２枚の透明基板の外周部を低融点ガラスを含む封止材料で接合した電子部品の製法において、

請求項１５に記載した封止材料ペーストを樹脂製の透明基板の外周部に塗布する工程と、前記封止材料ペーストを乾燥後に４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザの照射で焼成し、封止材料を形成する工程と、前記樹脂製の透明基板の前記封止材料が形成された面と他のガラス製または樹脂製の前記透明基板とを対向させて２枚の前記透明基板を固定する工程と、４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザを前記透明基板越しに前記封止材料へ照射して、前記低融点ガラスを軟化流動させる工程を有する電子部品の製法。

[請求項24] ２枚の透明基板の間に有機部材を有し、前記２枚の透明基板の外周部を低融点ガラスを含む封止材料で接合した電子部品の製法において、

請求項１５に記載した封止材料ペーストを棒状のガラススペーサの少なくとも接合面に塗布する工程と、前記封止材料ペーストを乾燥後に焼成炉或いは４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザの照射で焼成し、封止材料を形成する工程と、前記ガラススペーサをガラス製の前記透明基板と他のガラス製または樹脂製の前記透明基板との外周部の間に固定する工程と、４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザを前記透明基板越しに前記封止材料へ照射して、前記低融点ガラスを軟化流動させる工程を有する電子部品の製法。

[請求項25] ２枚の透明基板の間に有機部材を有し、前記２枚の透明基板の外周部を低融点ガラスを含む封止材料で接合した電子部品の製法において

、

請求項１５に記載した封止材料ペーストを棒状の樹脂スペーサの少なくとも接合面に塗布する工程と、前記封止材料ペーストを乾燥後に４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザの照射で焼成し、封止材料を形成する工程と、前記樹脂スペーサを樹脂製の前記透明基板と他のガラス製または樹脂製の前記透明基板との外周部の間に固定する工程と、４００～１１００nmの波長範囲にあるレーザを前記透明基板越しに前記封止材料へ照射して、前記低融点ガラスを軟化流動させる工程を有する電子部品の製法。

条約第１９条（１）に基づく説明書

請求の範囲の請求項１及び１５の「低融点ガラス」は、Ｖを主成分とするＶ－Ｔｅ－Ｐ－Ｆｅ系ガラス（Ｖ系ガラス）と、WO_3等の第５成分を含むものです。

文献１（JP2010-052990A）のガラス材(表１のＮｏ．４)は、Ｖを主成分とする一方、WO_3等を含まないので、本発明の「第５成分を含むＶ系ガラス」を開示又は示唆しません。よって、本発明は、文献１の発明に基づいて容易に想到されません。

文献２（WO/2010/067848）のガラスは、Bi_2O_3を主成分（７０～９０ｗｔ％）とするガラスにWO_3等を加えるものです（[００２８]～[００３５]段落)。

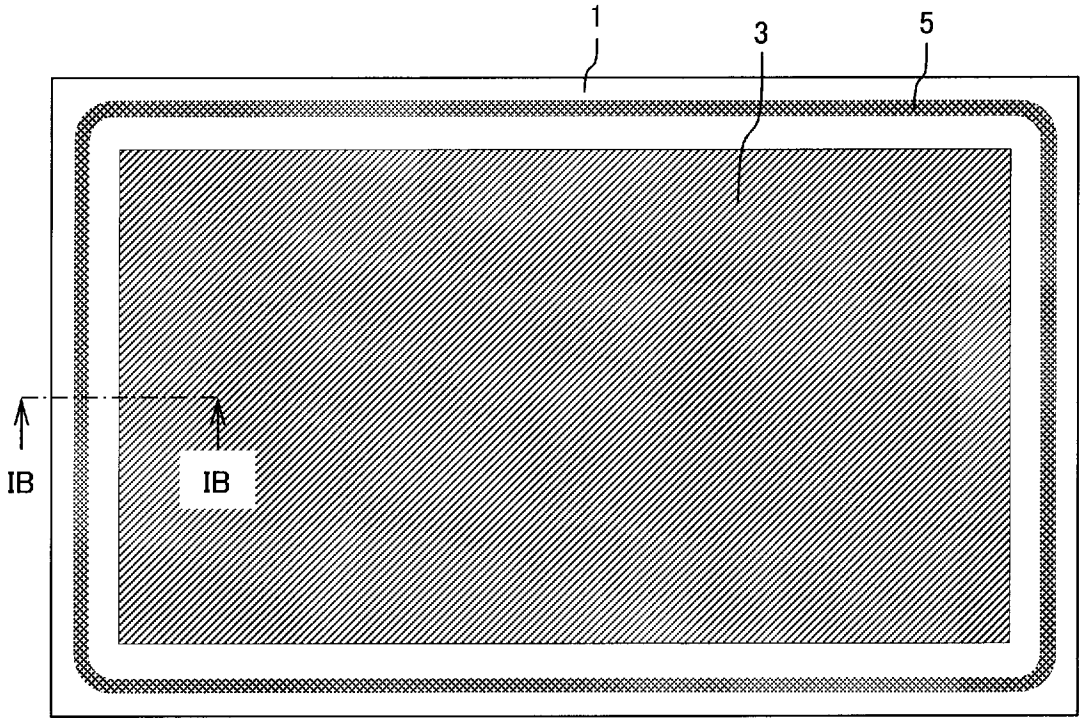
文献３（JP2012-014971A）の封着ガラスは、ＳｎＯを主成分（５５～６８モル％）とする、又は、Bi_2O_3を主成分（７０～９０モル％）とするガラスに、WO_3等を加えるものです（[００３２]～[００３７]段落)。

しかし、ガラスの性質は、主成分の種類によって影響されます。すなわち、文献２、３のガラスは、ＢｉやＳｎを主成分とするガラスにWO_3等を加えるからこそ意味を有する発明であります。よって、文献２、３のWO_3等の添加成分を文献１の主成分に適用することは、容易に想到されるものでありません。

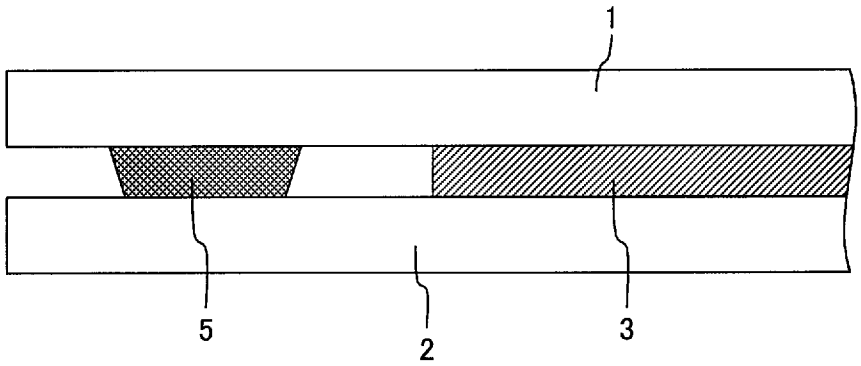
文献４（JP2005-251629A)、及び、文献５（WO2012/011268A1）は、本発明の「低融点ガラス」の組成を開示又は示唆しません。

以上から、本発明は、文献１～５の発明に基づいて、進歩性を有します。

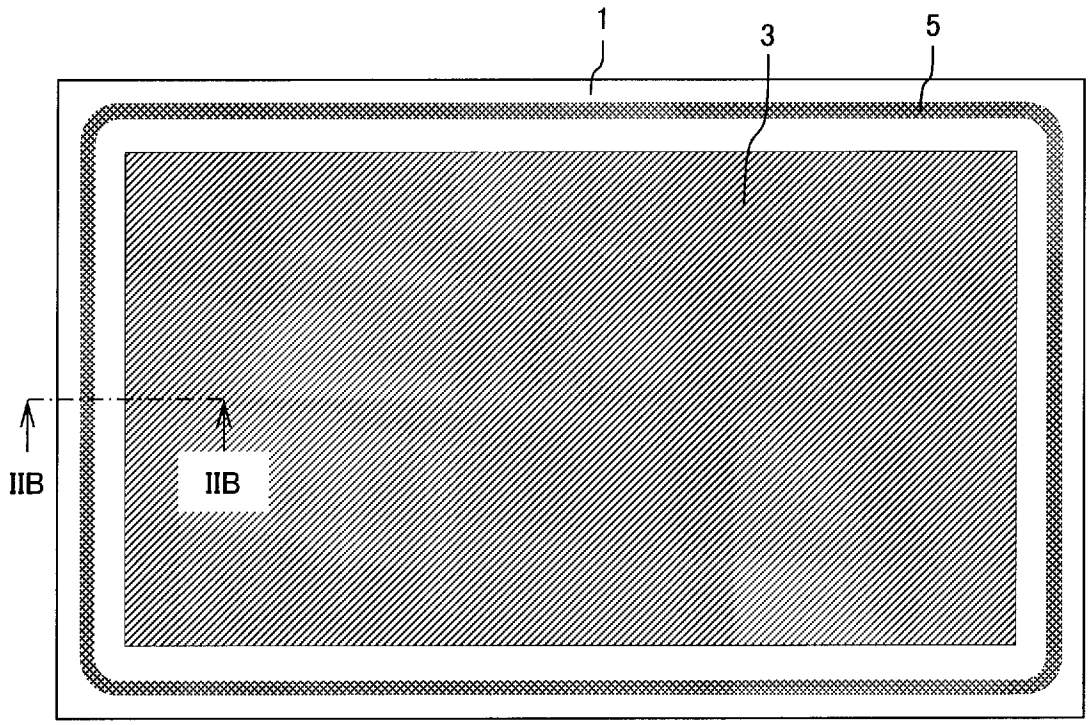
[図1A]



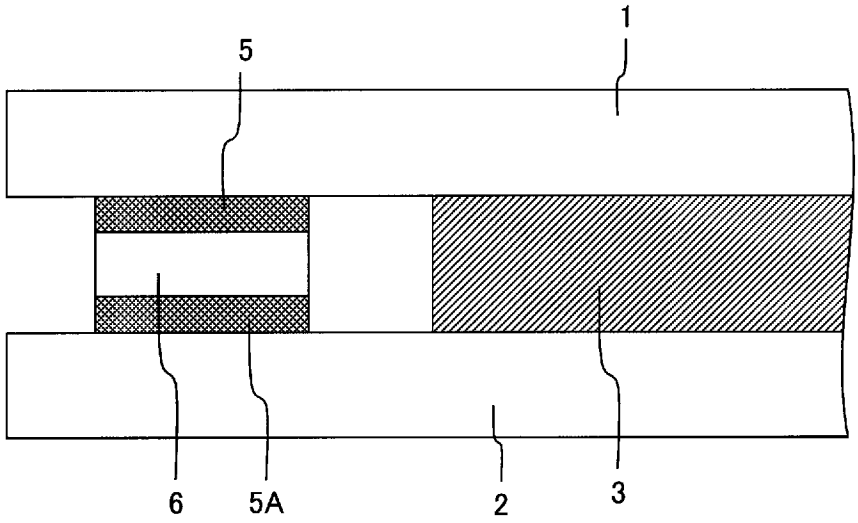
[図1B]



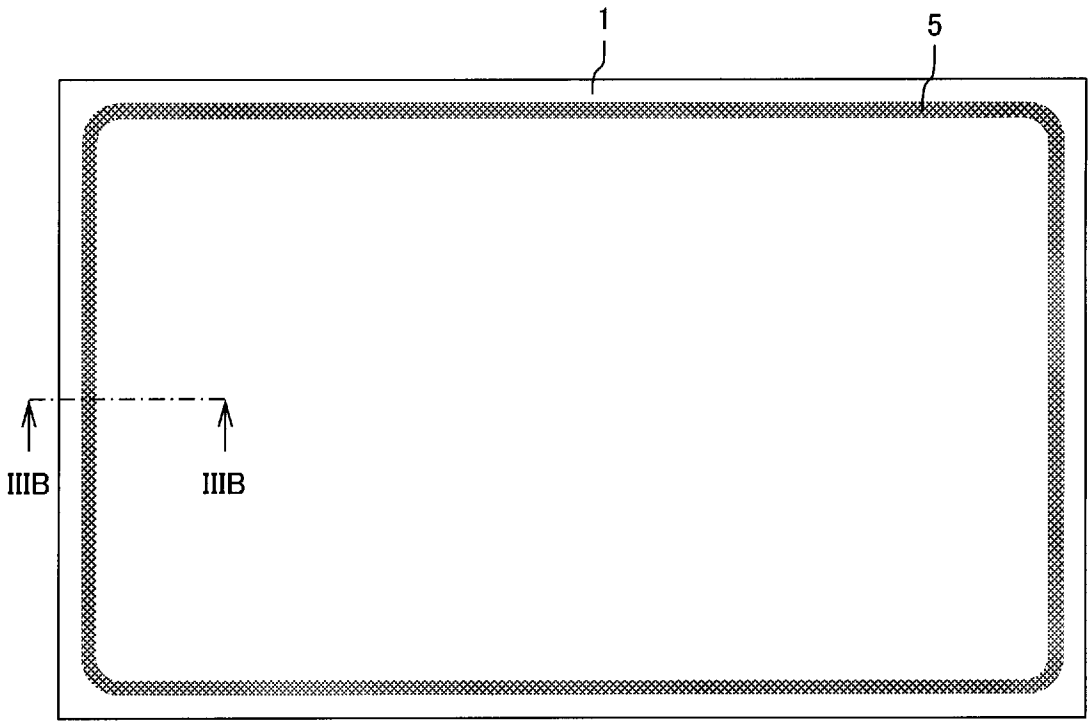
[図2A]



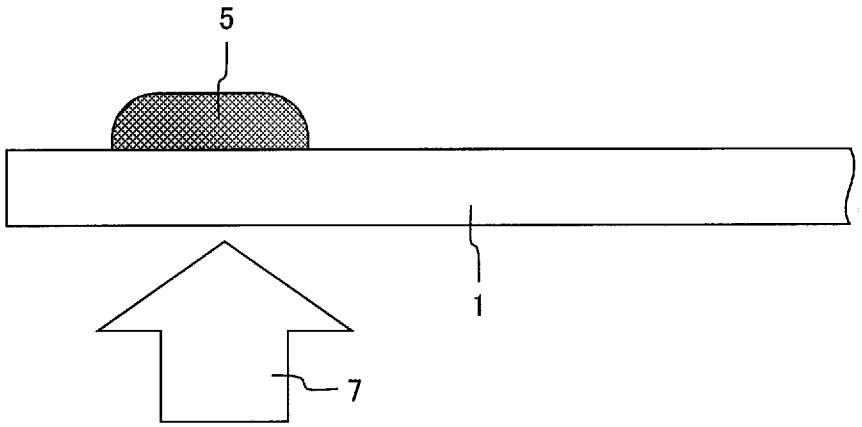
[図2B]



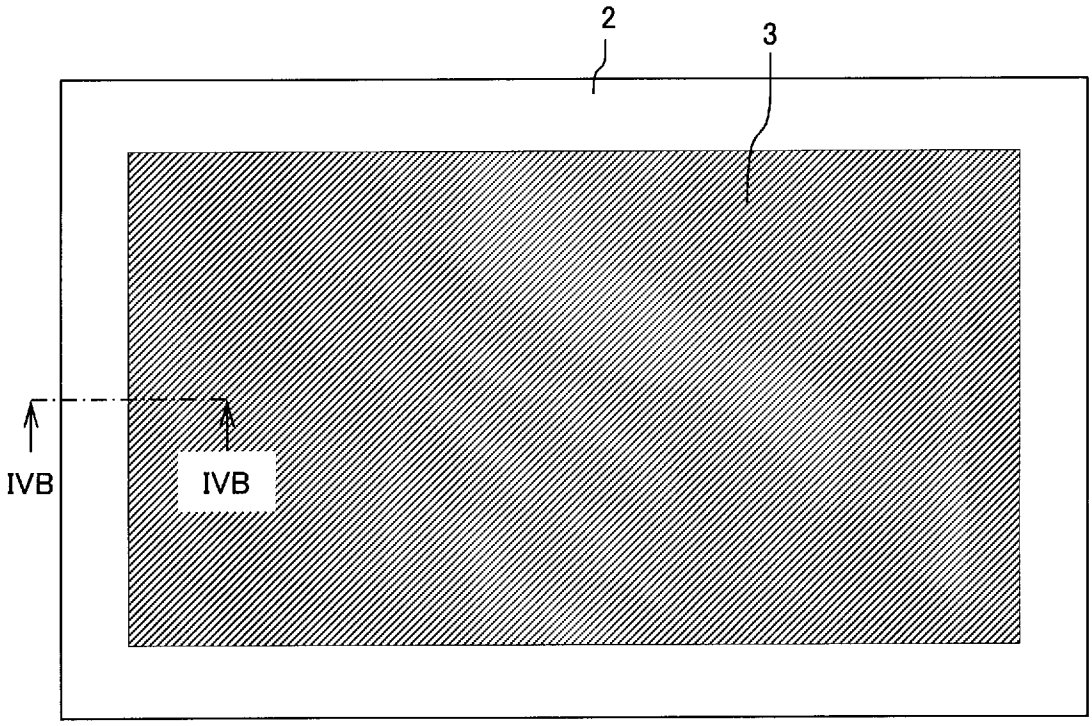
[図3A]



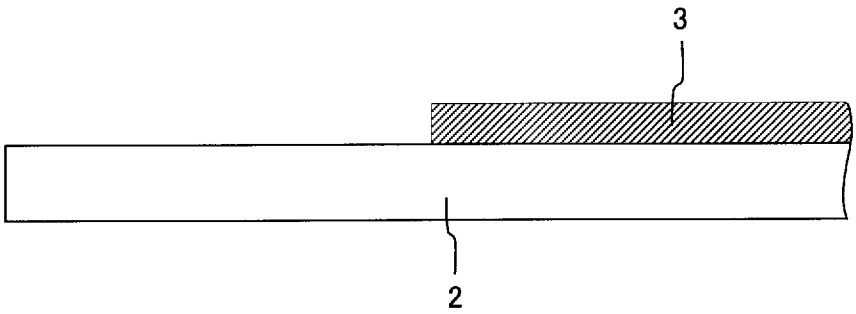
[図3B]



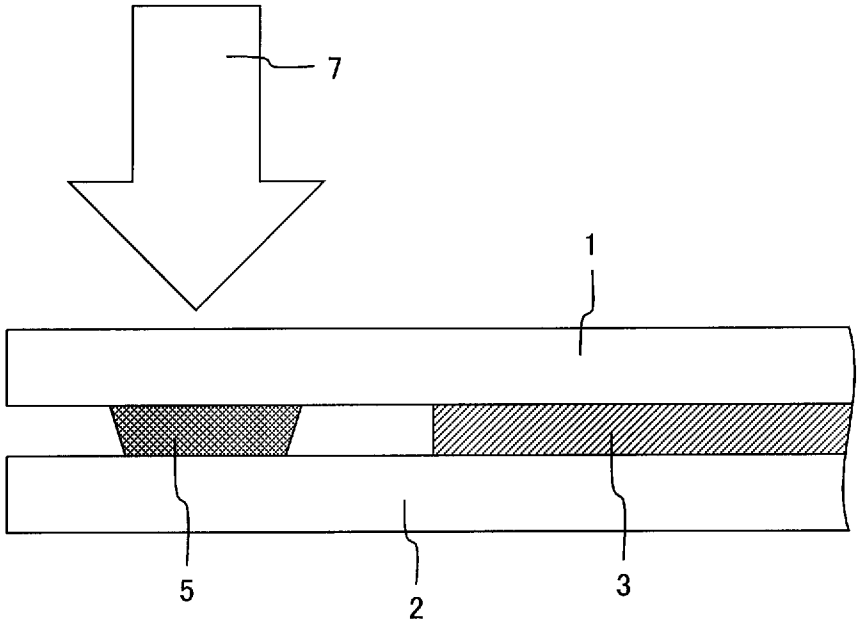
[図4A]



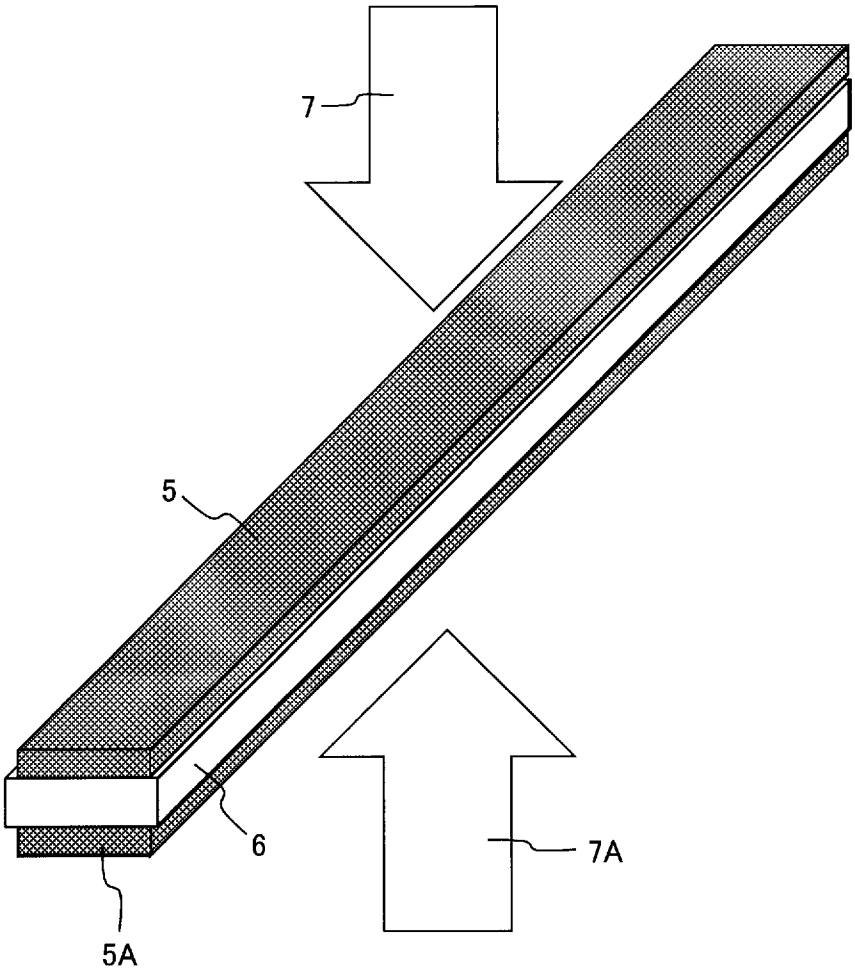
[図4B]



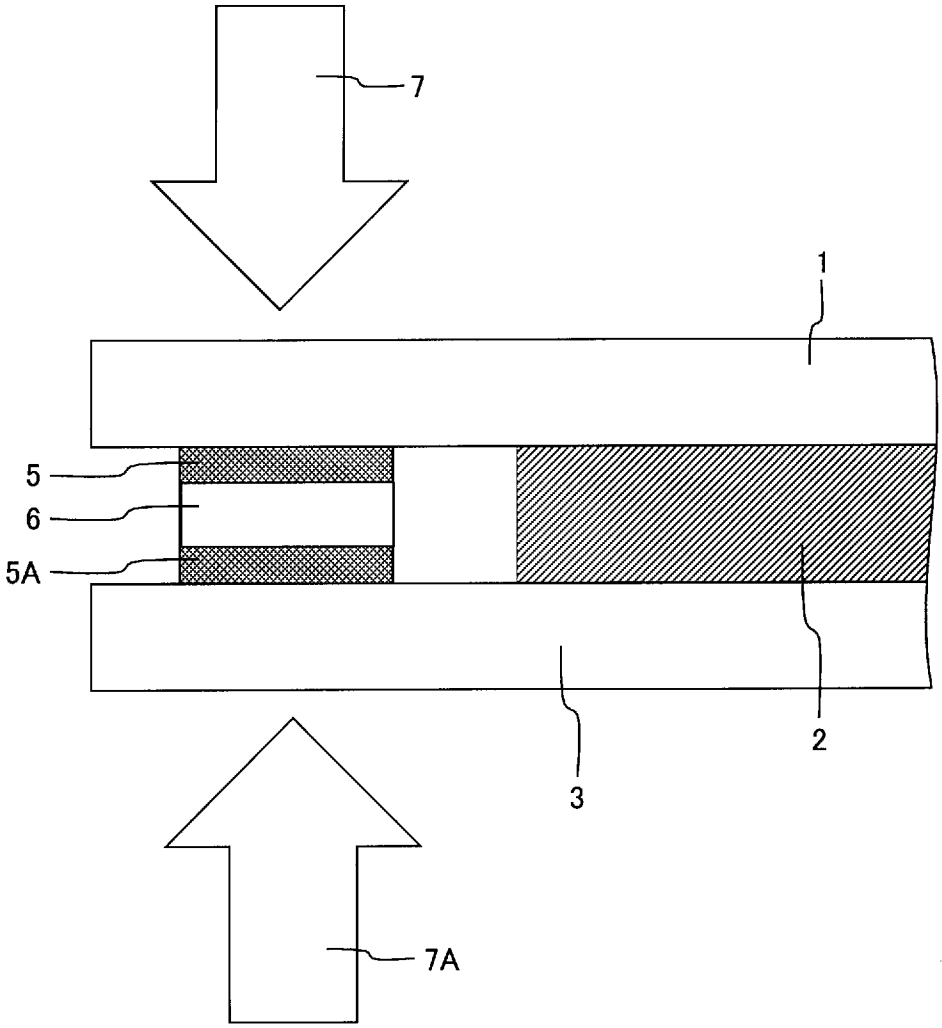
[図5]



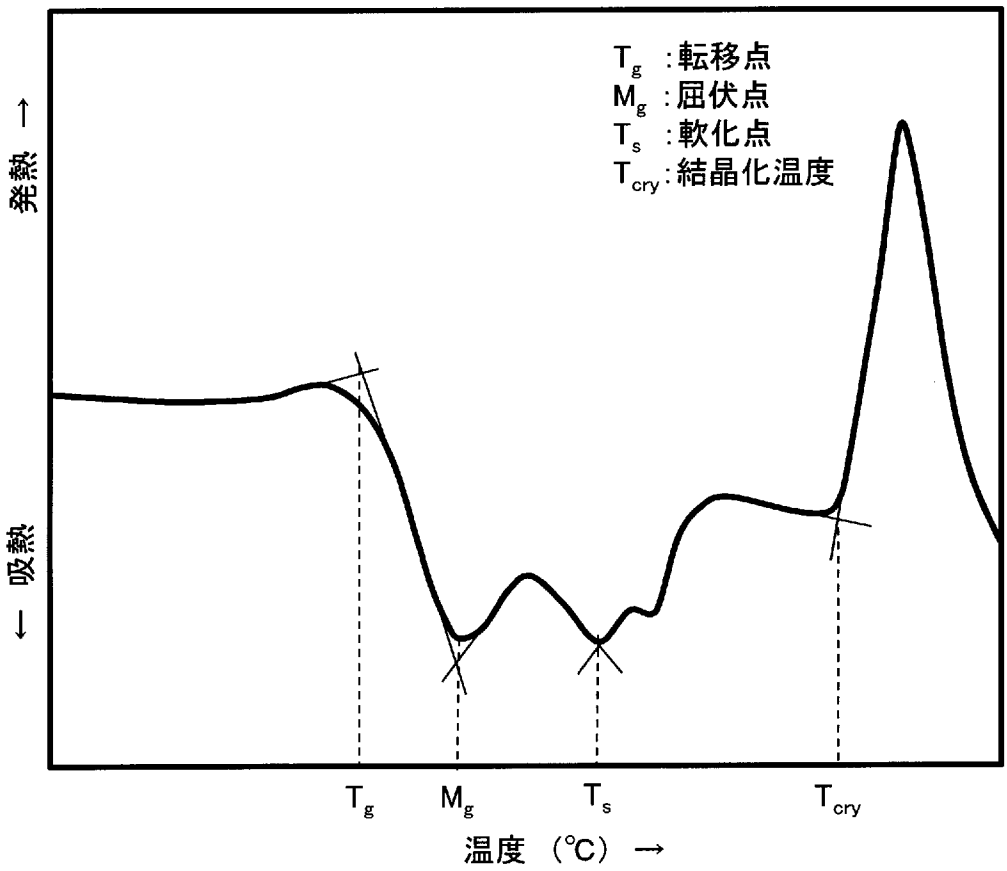
[図6]



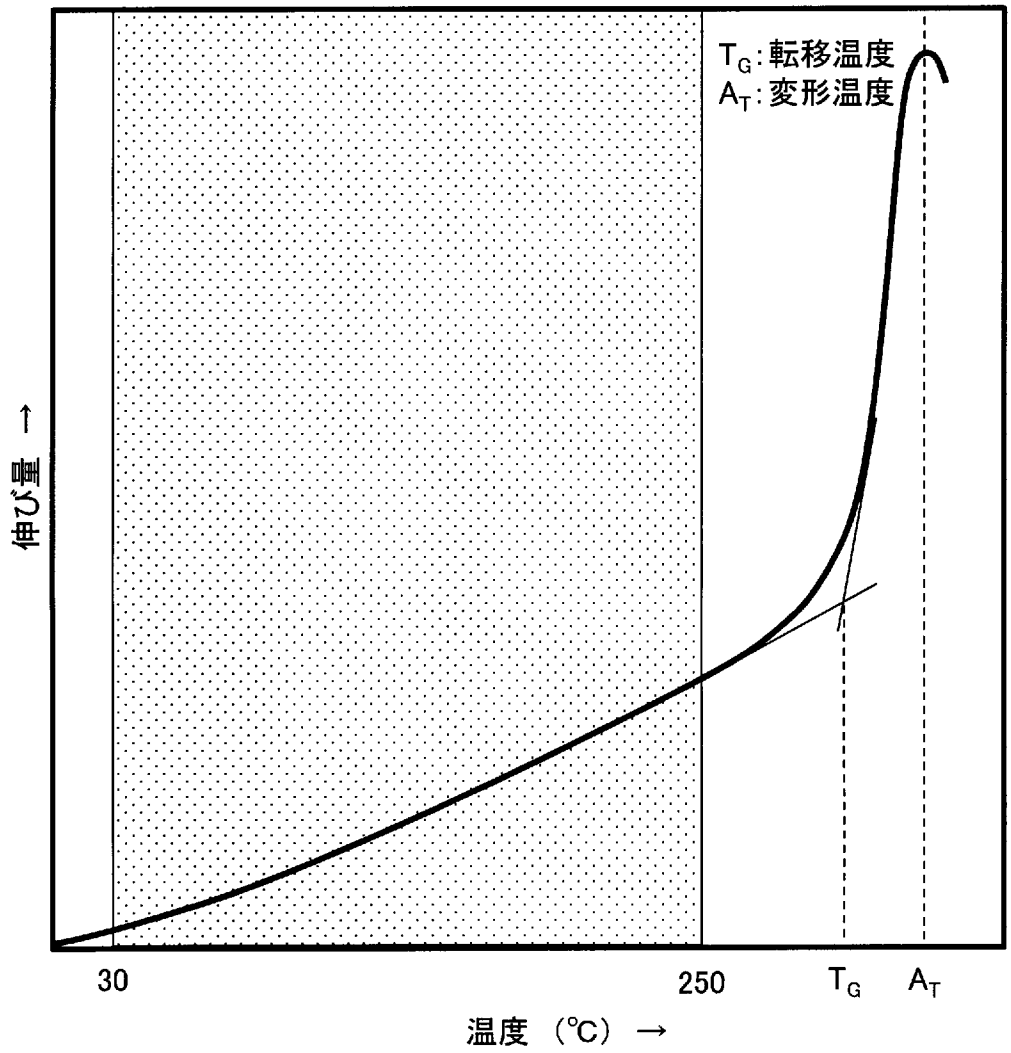
[図7]



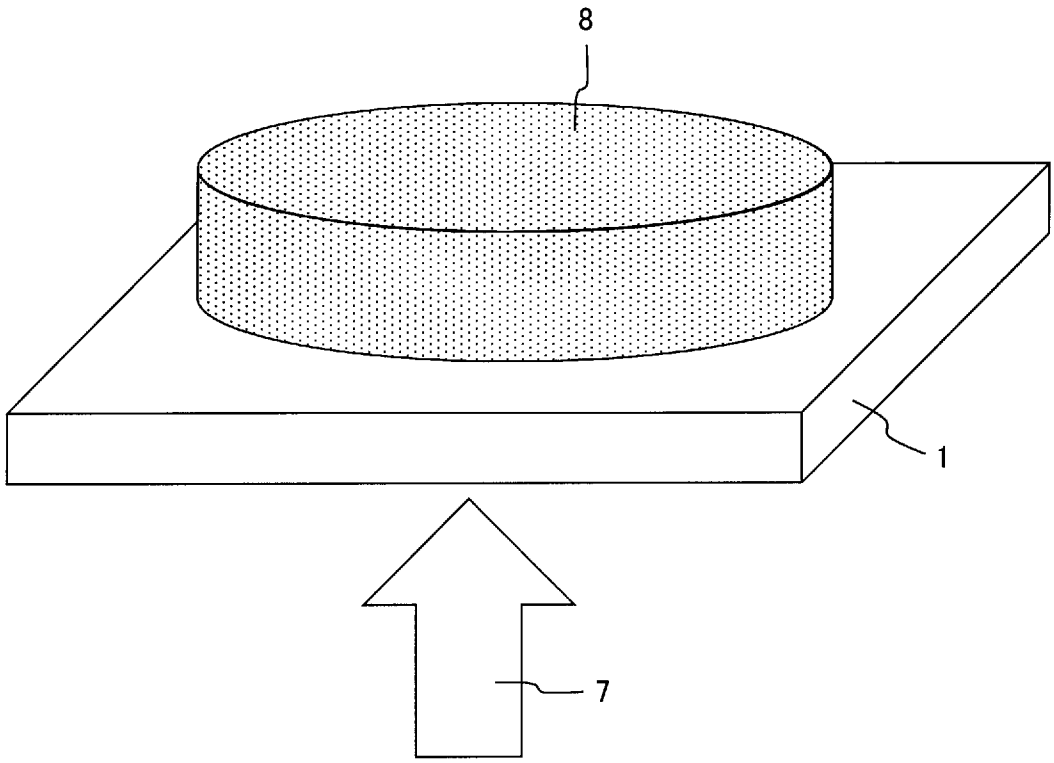
[図8]



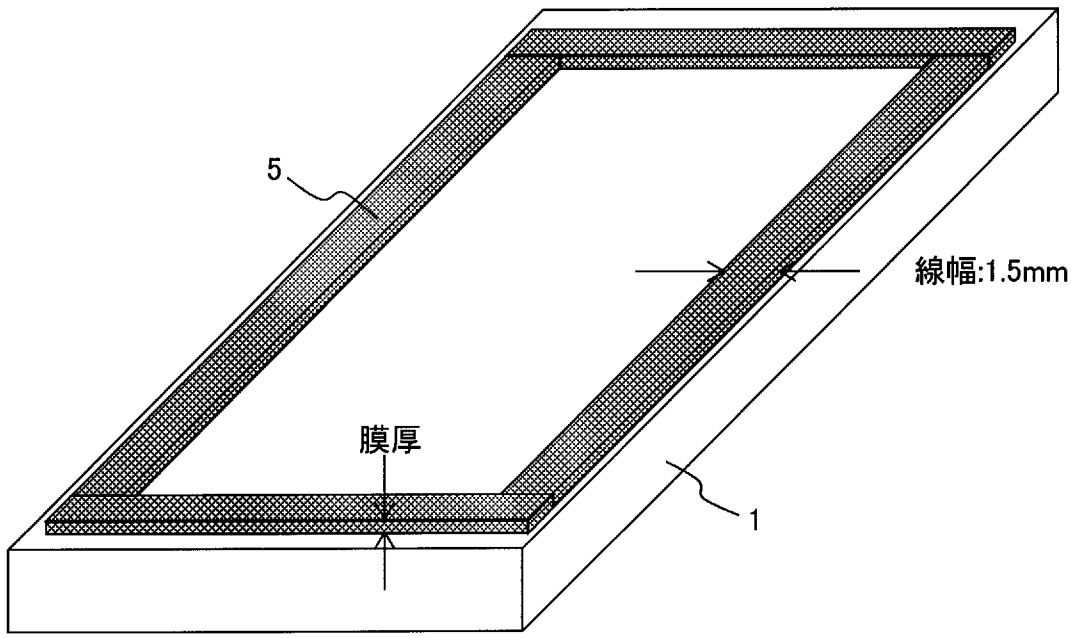
[図9]



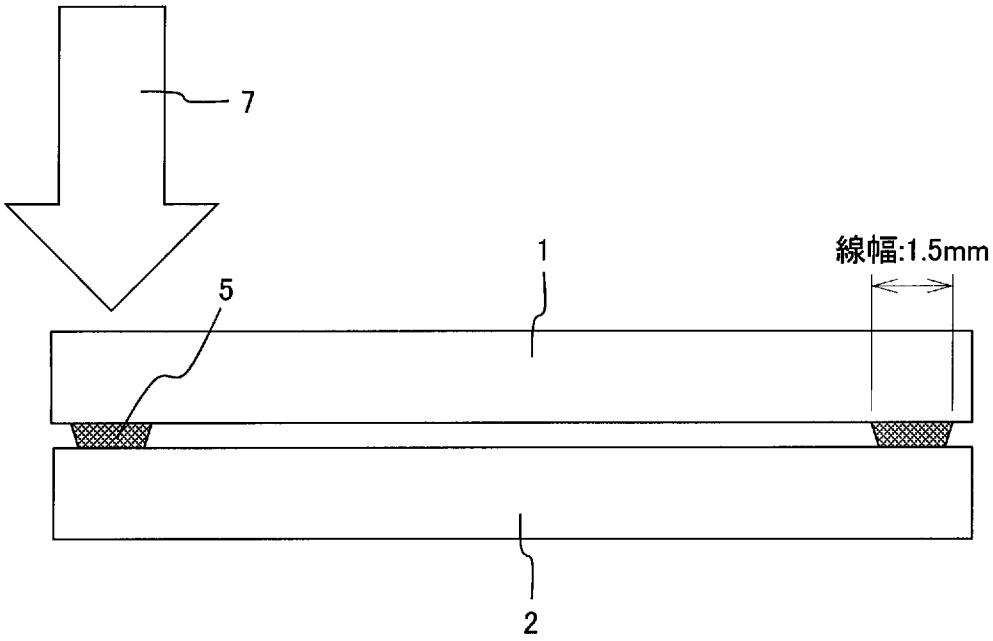
[図10]



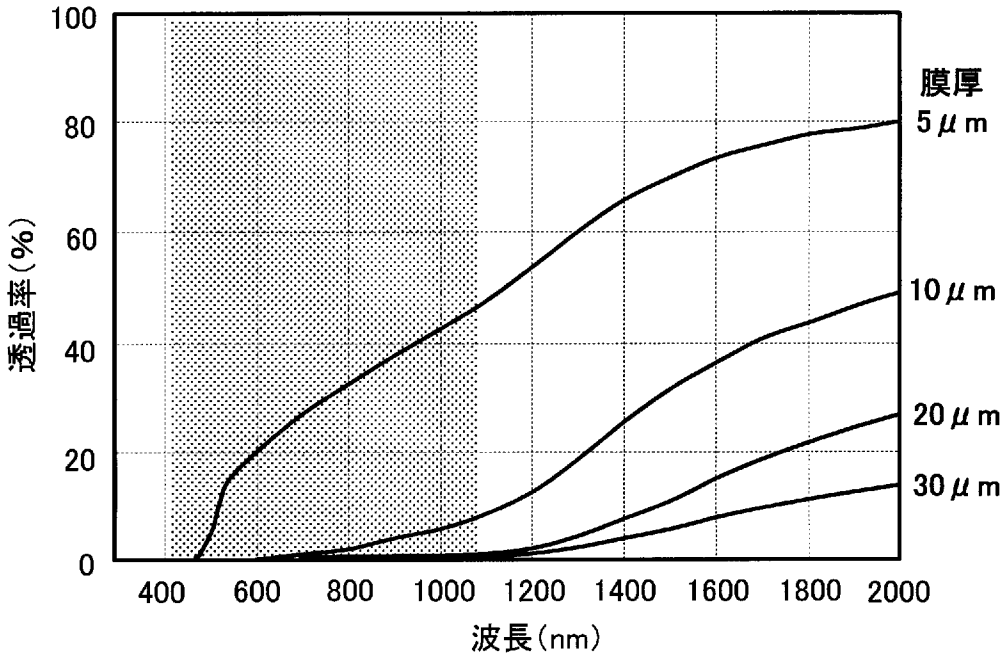
[図11]



[図12]


7
1
線幅:1.5mm
5
2

[図13]


100
80
60
40
20
0
透過率(%)
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
波長(nm)
膜厚
5μm
10μm
20μm
30μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/051625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H05B33/04(2006.01)i, *C03C8/24*(2006.01)i, *H01L31/04*(2006.01)i, *H01L51/50*(2006.01)i, *H01M14/00*(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)
H05B33/04, C03C8/24, H01L31/04, H01L51/50, H01M14/00, H05B33/10

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
X Y	JP 2010-052990 A (Yamato Electronic Co., Ltd.), 11 March 2010 (11.03.2010), paragraphs [0018] to [0033], [0044]; table 1 (No.4); paragraphs [0050] to [0056]; fig. 1 (Family: none)	1,2,5-10, 14-16,18-22 3,4,11-13, 17,23-25
Y	WO 2010/067848 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), paragraphs [0034], [0035] & US 2011/0223371 A1 & EP 2357159 A1 & CN 102245525 A & SG 171754 A & TW 201033152 A & KR 10-2011-0098894 A	3,4,17
Y	JP 2012-014971 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), paragraphs [0014] to [0060]; fig. 1 to 6 (Family: none)	11-13,24

☒ 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 21 March, 2013 (21.03.13)	Date of mailing of the international search report 02 April, 2013 (02.04.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/051625

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-251629 A (Tohoku Pioneer Corp.), 15 September 2005 (15.09.2005), paragraphs [0025], [0029], [0032], [0038]; fig. 2, 3 (Family: none)	13,23,25
Y	WO 2012/011268 A1 (Panasonic Corp.), 26 January 2012 (26.01.2012), paragraphs [0144] to [0159], [0274] to [0290]; fig. 5(a) to (d), 20(a) to (d) & US 2012/0287026 A & CN 102754524 A & KR 10-2012-0105537 A	23,25
A	JP 2008-171811 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), paragraphs [0016] to [0124]; fig. 1 to 9 & US 2008/0164462 A1 & US 2011/0073880 A1 & EP 1942084 A2 & KR 10-0787463 B1 & CN 101215094 A & TW 200829530 A	1-25

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５１６２５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05B33/04(2006.01)i, C03C8/24(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H01M14/00(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05B33/04, C03C8/24, H01L31/04, H01L51/50, H01M14/00, H05B33/10

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
X	JP 2010-052990 A (ヤマト電子株式会社) 2010.03.11, [0018]-[0033], [0044], [表 1](No.4), [0050]-[0056], 図 1	1,2,5-10, 14-16,18-22
Y	(ファミリーなし)	3,4,11-13, 17,23-25
Y	WO 2010/067848 A1 (旭硝子株式会社) 2010.06.17, [0034], [0035] & US 2011/0223371 A1 & EP 2357159 A1 & CN 102245525 A & SG 171754 A & TW 201033152 A & KR 10-2011-0098894 A	3,4,17

☑　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 ２１．０３．２０１３	国際調査報告の発送日 ０２．０４．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　２Ｏ　４０８１ 小西　隆 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

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
Y	JP 2012-014971 A (旭硝子株式会社) 2012.01.19, [0014]-[0060],図 1-6 (ファミリーなし)	11-13,24
Y	JP 2005-251629 A (東北パイオニア株式会社) 2005.09.15, [0025],[0029],[0032],[0038],図 2,3 (ファミリーなし)	13,23,25
Y	WO 2012/011268 A1 (パナソニック株式会社) 2012.01.26, [0144]-[0159],[0274]-[0290],図 5(a)-(d),図 20(a)-(d) & US 2012/0287026 A & CN 102754524 A & KR 10-2012-0105537 A	23,25
A	JP 2008-171811 A (三星エスディアイ株式会社) 2008.07.24, [0016]-[0124],図 1-9 & US 2008/0164462 A1 & US 2011/0073880 A1 & EP 1942084 A2 & KR 10-0787463 B1 & CN 101215094 A & TW 200829530 A	1-25