(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2013-157161
(P2013-157161A)
(43)公開日　平成25年8月15日(2013.8.15)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H05B 33/04	(2006.01)	H05B 33/04		3K107
C03C 3/19	(2006.01)	C03C 3/19		4G062
C03C 3/21	(2006.01)	C03C 3/21		5H032
H05B 33/10	(2006.01)	H05B 33/10		
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/14	A	

審査請求 未請求　請求項の数 25　ＯＬ　（全 33 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2012-16047(P2012-16047)
(22)出願日　平成24年1月30日(2012.1.30)

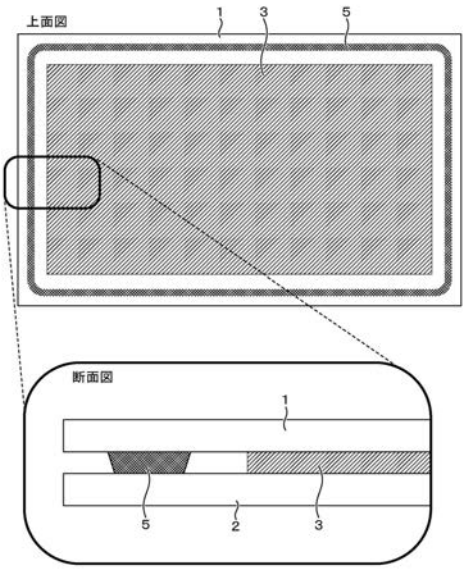
(71)出願人　000004455
日立化成株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号
(74)代理人　100100310
弁理士　井上　学
(74)代理人　100098660
弁理士　戸田　裕二
(74)代理人　100091720
弁理士　岩崎　重美
(72)発明者　内藤　孝
茨城県日立市大みか町七丁目１番１号
株式会社日立製作所
日立研究所内

最終頁に続く

(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

(57)【要約】
【課題】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。
【解決手段】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、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$V_2O_5+TeO_2+P_2O_5+Fe_2O_3 \geqq 75$質量%であり、$V_2O_5 > TeO_2 > P_2O_5 \geqq Fe_2O_3$（質量%）である。
【選択図】　図１

図 1



【特許請求の範囲】
【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、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＋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】
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１に記載の電子部品。
【請求項３】
低融点ガラスがさらに酸化タングステン、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％以下であることを特徴とする請求項１又は２に記載の電子部品。
【請求項４】
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、低融点ガラスが軟化流動する請求項１ないし４のいずれかに記載の電子部品。
【請求項６】
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ないし５のいずれかに記載の電子部品。
【請求項７】
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ないし６のいずれかに記載の電子部品。
【請求項８】
封止材料にフィラーが含まれ、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ないし７のいずれかに記載の電子部品。
【請求項９】
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】
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ないし９のいずれかに記載の電子部品。
【請求項１１】
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ないし１０のいずれかに記載の電子部品。
【請求項１２】
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】
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】

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ないし１３のいずれかに記載の電子部品。

【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、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$V_2O_5+TeO_2+P_2O_5+Fe_2O_3 \geqq 75$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】

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】

低融点ガラスがさらに酸化タングステン、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又は１６に記載の封止材料ペースト。

【請求項１８】

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ないし１７のいずれかに記載の封止材料ペースト。

【請求項１９】

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ないし１８のいずれかに記載の封止材料ペースト。

【請求項２０】

さらにフィラーが含まれ、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ないし１９のいずれかに記載の封止材料ペースト。

【請求項２１】

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ないし２１のいずれか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する工程と、前記低融点ガラスを軟化流動させる工程とを有することを特徴と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ないし２１のいずれか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する工程と、前記低融点ガラスを軟化流動させる工程と

を有することを特徴と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ないし２１のいずれか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する工程と、前記低融点ガラスを軟化流動させる工程とを有することを特徴と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ないし２１のいずれか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する工程と、前記低融点ガラスを軟化流動させることを特徴とする電子部品の製法。
【発明の詳細な説明】
【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、樹脂での接合は、ガスバリア性（気密性）が不十分であり、徐々に水分子が浸透し、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では、ガスバリア性（気密性）の高い接合が可能であるが、樹脂の封止材料より、接合温度が著しく高く、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、考案されたのが、局部的に加熱できるレーザ封止である。封止材料としては、気密な接合ができる低融点ガラスが使用される。この低融点ガラスは、使用するレーザ光を吸収することによって加熱され、そして軟化流動することが重要である。このような方法をとれば、２枚の透明基板の外周部のみの加熱ができることから、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、ガスバリア性（気密性）の高いガラス接合が可能となる。
【０００４】
有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）が内蔵され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流動させ、２枚のガラス基板を接合する。特許文献１では、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が提案されている。この封止材料には、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）のフィラー粒子が含まれてい

る。さらに、この低融点ガラスには、K_2O、Fe_2O_3、ＺｎＯ、TiO_2、Al_2O_3、B_2O_3、WO_3のいずれかが含まれ、転移点T_gが３５０℃未満である。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が提案されている。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、空気より酸素量が少ない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し、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】

前述した封止材料は、それに含まれる$V_2O_5-P_2O_5-Sb_2O_3$系低融点ガラスが失透（結晶化）を起こしやすく、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がかか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、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$V_2O_5+TeO_2+P_2O_5+Fe_2O_3 \geqq 75$質量％であり、$V_2O_5 > TeO_2 > P_2O_5 \geqq Fe_2O_3$（質量％）であることを特徴とする。

【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、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$V_2O_5+TeO_2+P_2O_5+Fe_2O_3 \geqq 75$質量％であり、$V_2O_5 > TeO_2 > P_2O_5 \geqq Fe_2O_3$（質量％）であることを特徴とする。

【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１】電子部品の上面外略図とその封止部分の断面概略図の１例である。

【図２】電子部品の上面外略図とその封止部分の断面概略図の１例である。

【図３】図１で示した電子部品の製法概略図の１例である。

【図４】図１で示した電子部品の製法概略図の１例である。

【図５】図１で示した電子部品の製法概略図の１例である。

【図６】図２で示した電子部品の製法概略図の１例である。

【図７】図２で示した電子部品の製法概略図の１例である。
【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１例である。
【図９】代表的な低融点ガラスの熱膨張曲線の１例である。
【図１０】ガラス圧粉成形体へのレーザ照射実験の概略図である。
【図１１】レーザ封止用ガラスペーストを塗布した状態概略図である。
【図１２】レーザ照射状態を表す断面概略図である。
【図１３】代表的な低融点ガラスの透過率曲線の１例である。
【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１及び図２に示す。図１は、２枚の透明基板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で接合した電子部品である。図２は、２枚の透明基板１と２の間隔が大きい場合で、スペーサ６を介して封止材料５と５′で接合した電子部品である。
【００１３】
本発明は、封止材料５，５′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$V_2O_5 > TeO_2 > P_2O_5 \geqq Fe_2O_3$（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、所望のところのみの加熱に留めることができ、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吸収し、しかも透明基板を透過する４００～１１００nmの範囲が有効である。波長が４００nm未満では、透明基板や、その内部の有機素子や有機材料が加熱されたり、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、また水分が含まるような箇所があると、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り、これによって４００～１１００nmの波長範囲を効率よく吸収し、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照射することによって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。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、TeO_2以上の含有量とすると、耐湿性や耐水性が低下したり、軟化点T_sが上昇してしまう。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り、大きくなり過ぎると、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する成分である。また、V_2O_5同様に４００～１１００nmの波長範囲を効率的に吸収する成分でもある。しかし、P_2O_5を超える含有量とすると、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、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V_2O_5が３５～５５質量％、TeO_2が１９～３０質量％、P_2O_5が７～２０質量％、Fe_2O_3が５～１５質量％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、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、熱膨張係数の低減にはNb_2O_5、Ta_2O_5、ZnOの含有、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、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、熱膨張係数を増加してしまう成分はMoO_3、BaO、SrO、Ag_2O、K_2O、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、一長一短であり、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、波長が４００～１１００nmの範囲にあるレーザを照射しても、容易に軟化流動しづらくなる場合がある。一方、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、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３０質量％を越えると、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、結晶化傾向が増加し、しかもレーザ照射により軟化流動しにくくなる場合がある。一方、２０質量％を越えると、軟化点T_sが上昇してしまい、レーザを照射しても容易に軟化流動しにくくなる場合がある。さらに、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、耐湿性、耐水性等の信頼性が低下し、一方１５質量％を越えると結晶化が促進する場合がある。
【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、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、上記低融点ガラスは、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発生することがある。また、軟化点T_sが３８０℃を超えると、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１及び図２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く、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熱膨張係数が小さい上に、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、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１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。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２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１００μｍ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５，５′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１と図２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の波長の吸収率が少なく、しかも透過率が高い。このため、波長が４００～１１００nmの範囲にある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５′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５′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が内蔵されたディスプレイ、有機色素が内蔵された色素増感型太陽電池、光電変換素子が内蔵され、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、電子部品の内部に耐熱性が低い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には、フィラー粒子が含有されてもよい。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。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１に示した電子部品の製法を図３～図５に簡単に示す。図３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、乾燥する。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４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に示すように対向して、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２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５′を形成する。封止材料５及び５′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７′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５′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７′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５′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７′を透明基板越しに封止材料５と５′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７′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５′は、上記レーザ７及び７′の照射によって、封止材料５及び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。透明基板１と２は、４００～１１００nmの波長範囲の反射率が低く、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、４×４×２０㎜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、φ５×２０㎜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、波長が４０５nmの半導体レーザ、５３２nmのＹＡＧレーザの二倍波、６３０nmの半導体レーザ、８０５nmの半導体レーザ及び１０６４nm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$V_2O_5 > TeO_2 > P_2O_5 \geqq Fe_2O_3$（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$WO_3+MoO_3+Nb_2O_5+Ta_2O_5+MnO_2+Sb_2O_3+Bi_2O_3+ZnO+BaO+SrO+Ag_2O+K_2O \leqq 25$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％、TeO_2が１９～３０質量％、P_2O_5が７～２０質量％、Fe_2O_3が５～１５質量％、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、波長が４００～１１００nmの範囲あるレーザを効率よく吸収し、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。樹脂バインダーにはニトロセルロース、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３８０℃－３０分で焼成した。透明基板１に形成された封止材料５の線幅を１.５mm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には、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。焼成膜厚が２０μｍ以下の場合には、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、焼成膜厚が３０μｍ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。波長が５３２nmと１０６４nmはＹＡＧレーザを使用しており、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、焼成膜厚が３０μｍ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、こう言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Ｇ１９の低融点ガラスより耐熱性が低いため、透明基板に事前に焼成する場合には、波長が８０５nm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、透明基板に熱膨張係数が５０×１０$^{-7}$／℃のガラス基板、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、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℃－３０分で焼成した。透明基板１に形成された封止材料５は、線幅が１．５mm、膜厚が約１０μｍであった。

【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。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が、これらに限られたものではなく、熱膨張係数が小さい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２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５′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に塗布し、乾燥後に大気中４００℃－２０分で焼成した。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５′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７，７′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１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。本実施例では、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３に示したように透明基板１の外周部に塗布し、乾燥後に大気中４００℃－３０分で焼成し、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４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には、波長が８０５nmの半導体レーザを用い、８mm／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3mm、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、樹脂封止では、長期信頼性が確保できないと言った大きな課題がある。

【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、透過率が高い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。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２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、乾燥した。乾燥後、大気中４００℃－３０分焼成し、封止材料５を透明基板１に、封止材料５′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５′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℃－３０分で加熱することによって、封止材料５′でスペーサ６と透明基板２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側より波長が８０５nmの半導体レーザを８㎜／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５′で接合した。気密性、接着性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ＥＶＡ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が、これらに限った発明ではなく、耐熱性が低い有機素子や有機材料が内蔵され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】

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	転移温度T_G	280	289	290	292	275	296	309	298	301	300	293	307	324	279	296	305
温度（℃）	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】

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										
	K_2O											2					
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】

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】

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】

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
熱膨張特性温度（℃）	転移温度T_G	306	307	307	283	372	303	284	289	315	331	356	344	296	347	365	361
	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】

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】

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	○	○	○	○	○	○	○	△

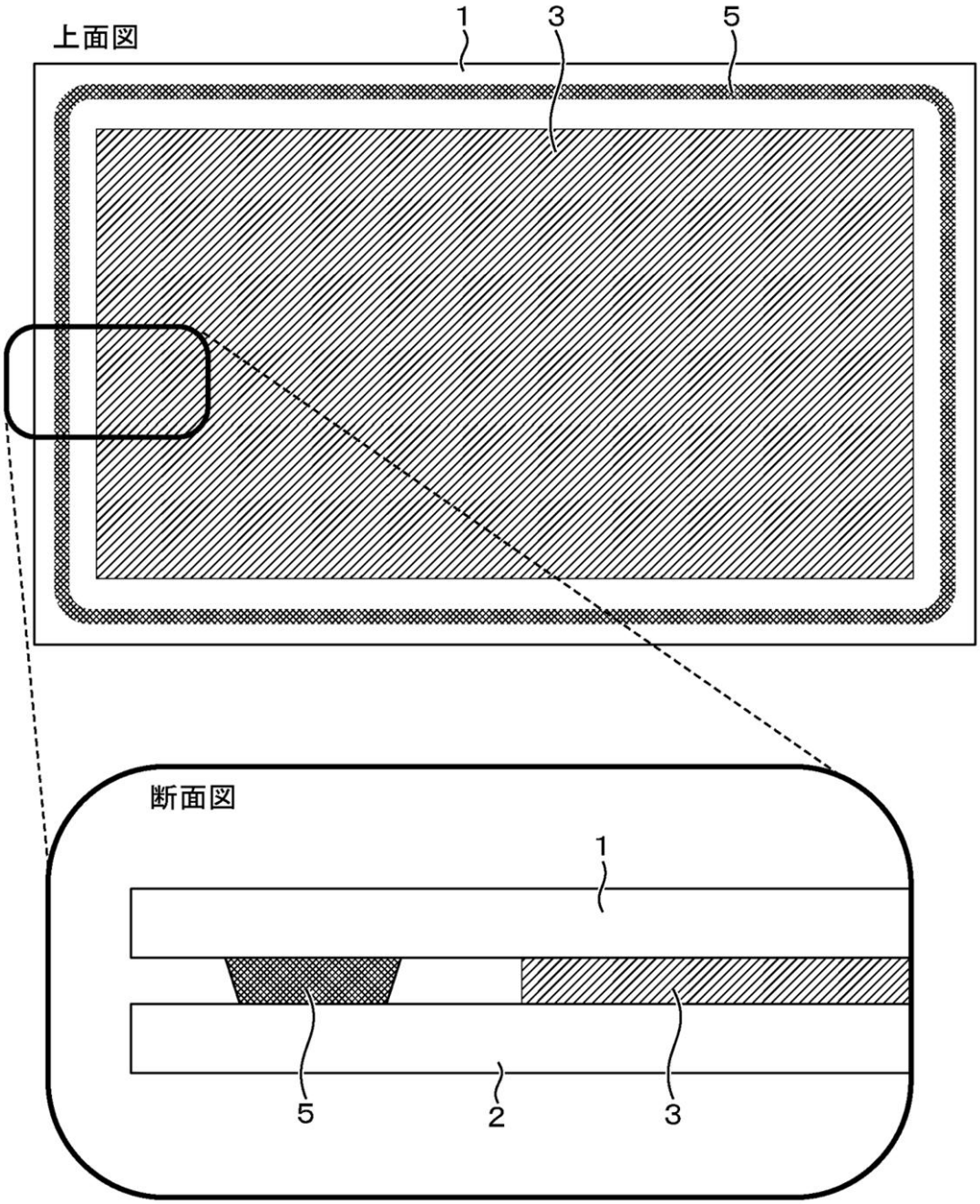
【符号の説明】

【００７５】

１，２　透明基板
３　有機部材
５　封止材料
６　スペーサ
７，７′　レーザ
８　ガラス圧粉成形体

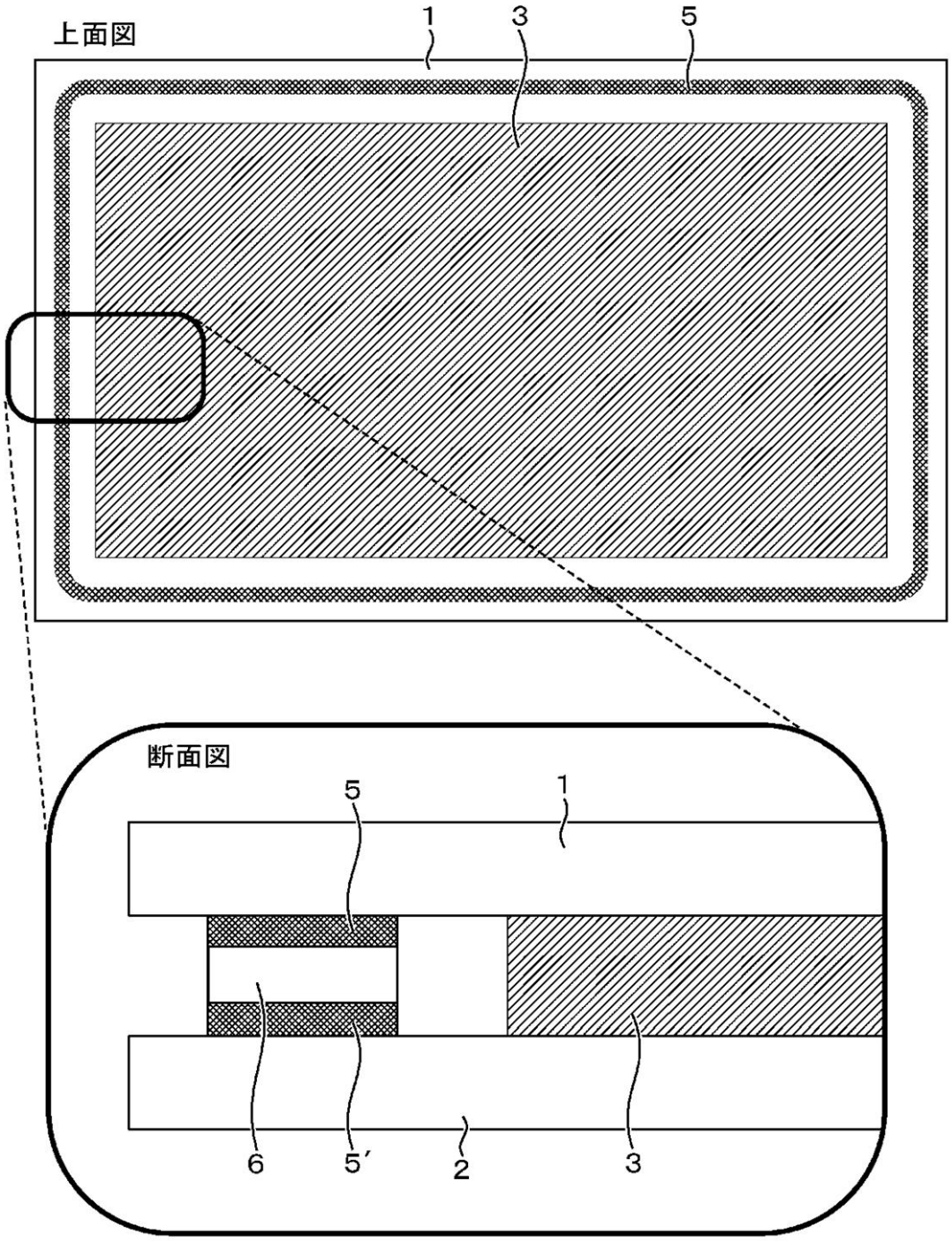
【図１】

図 1



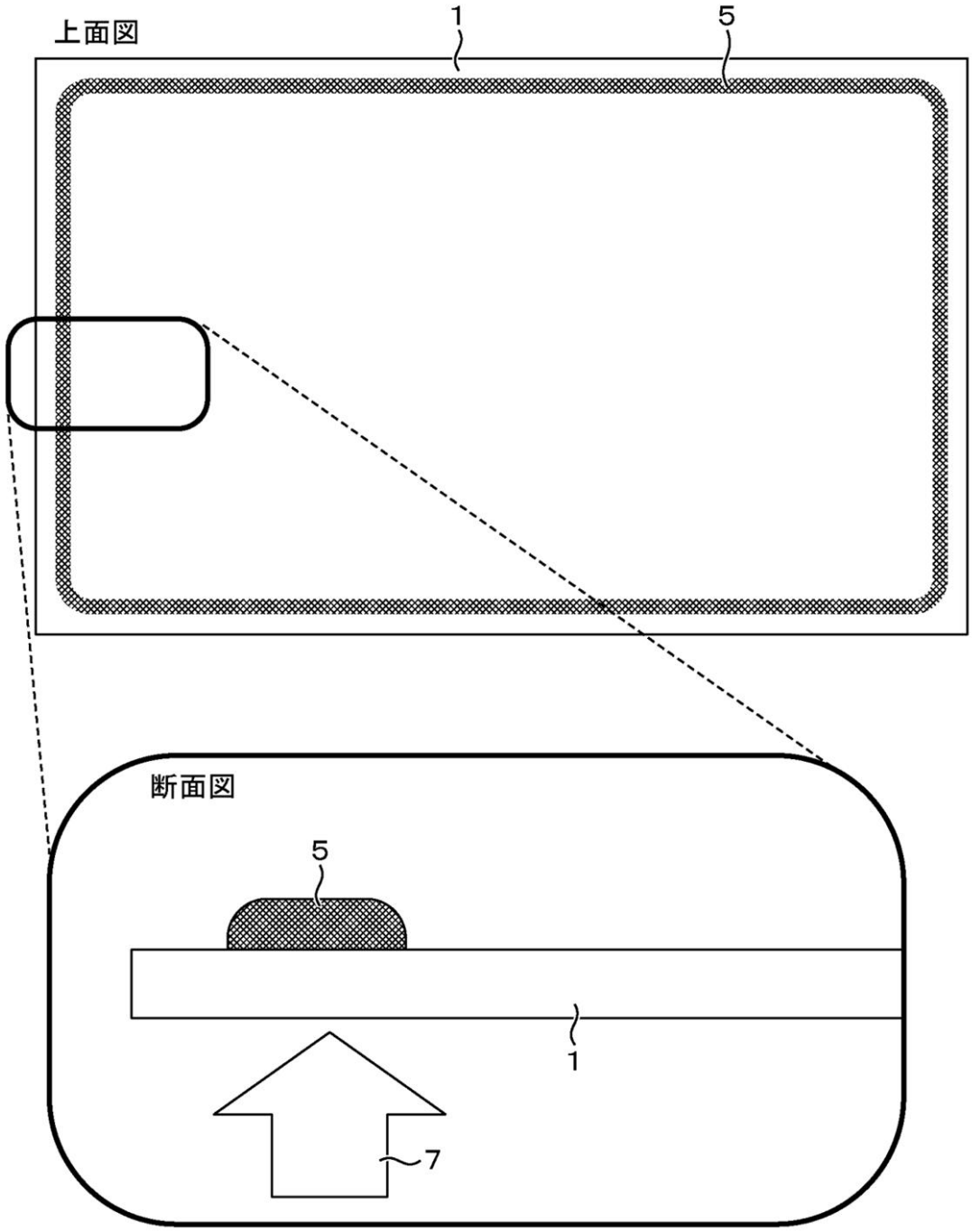
【図２】

図 2



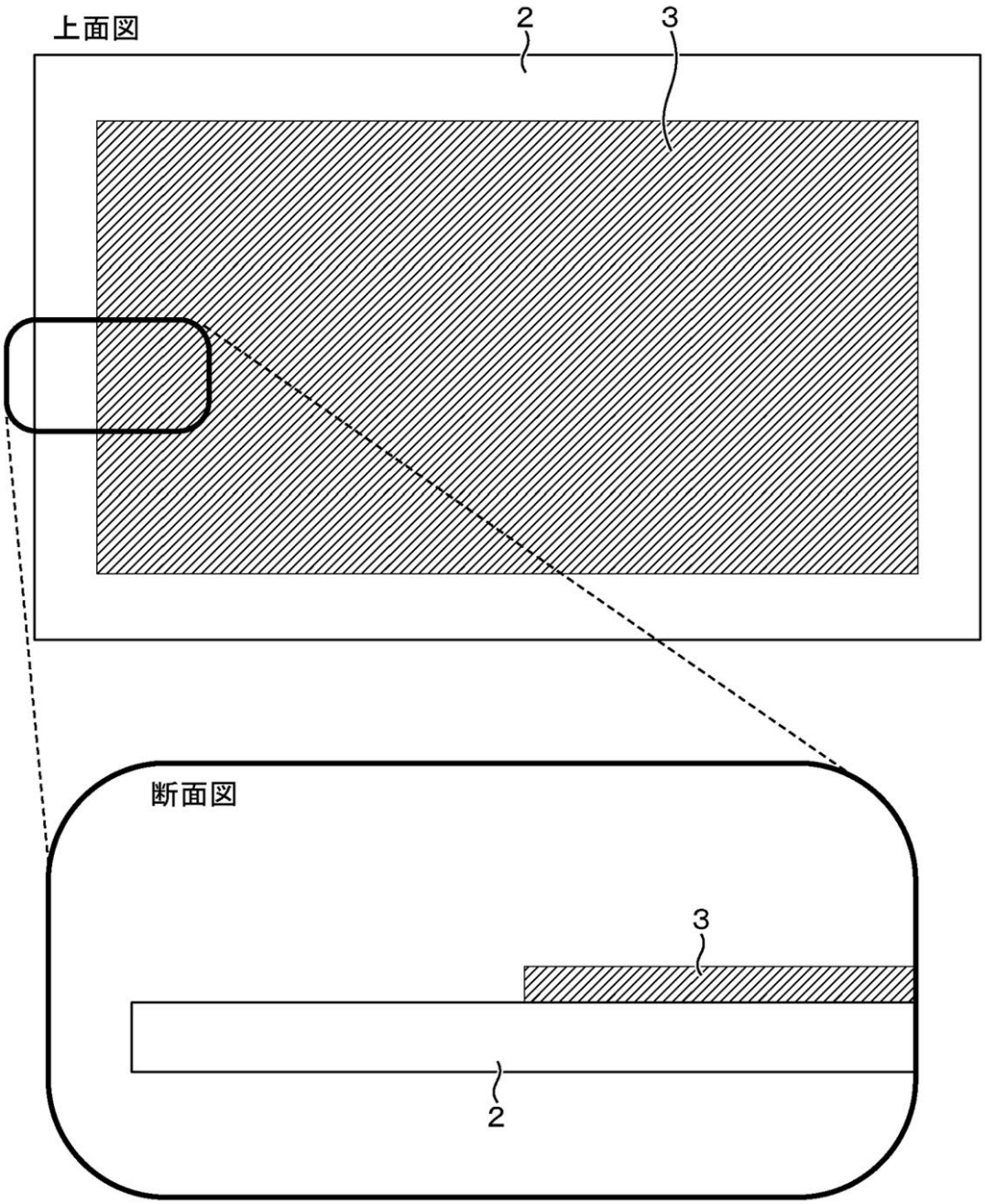
【図３】

図 3



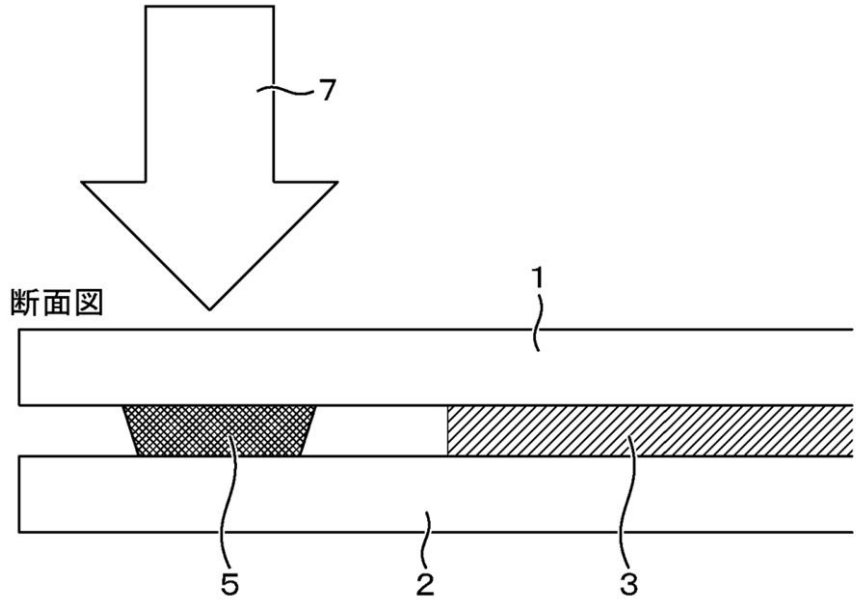
【図４】

図 4



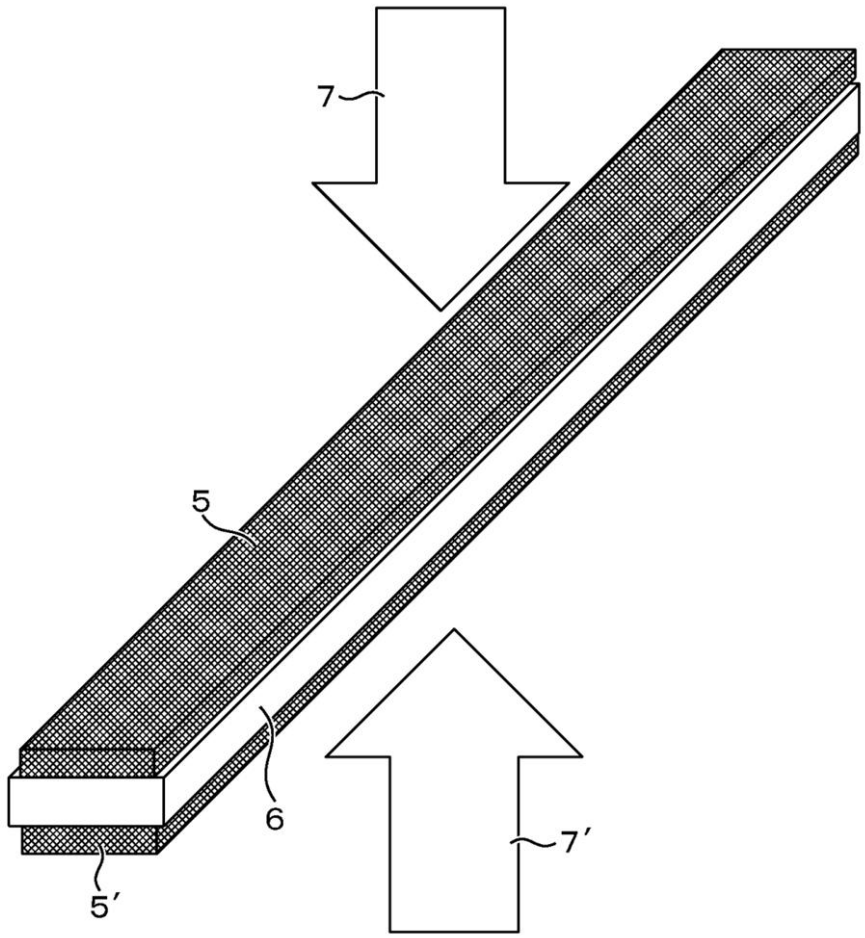
【図５】

図 5



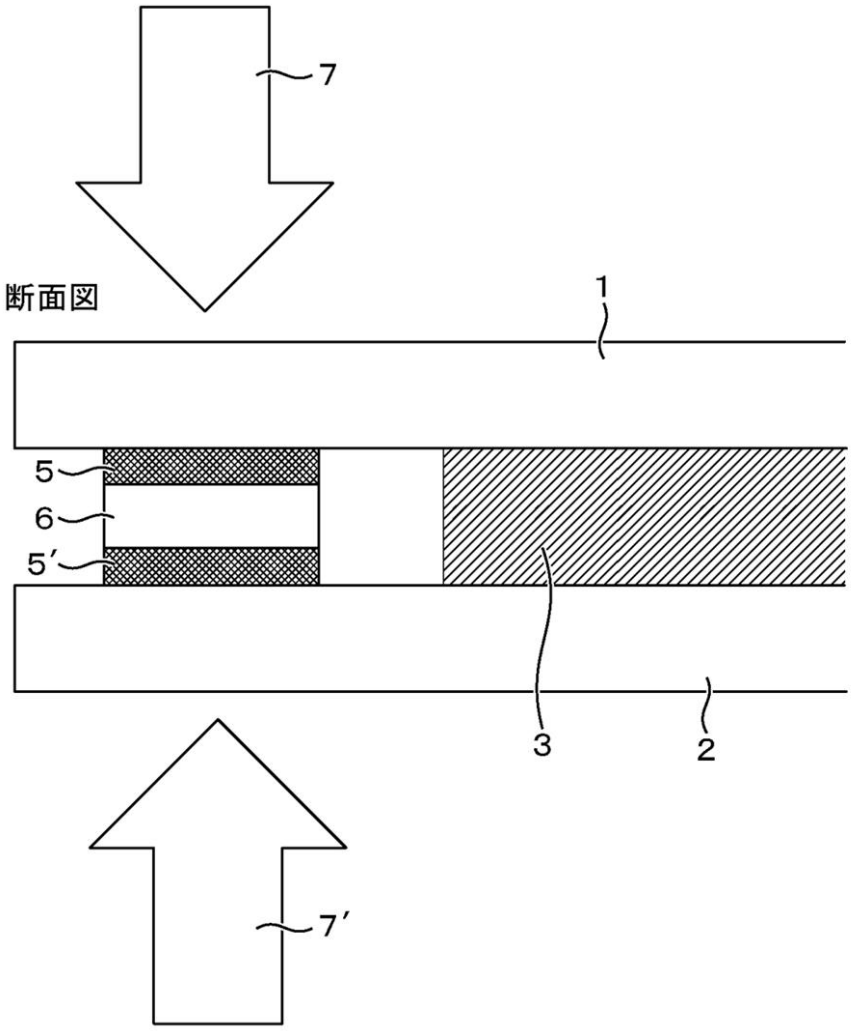
【図６】

図 6



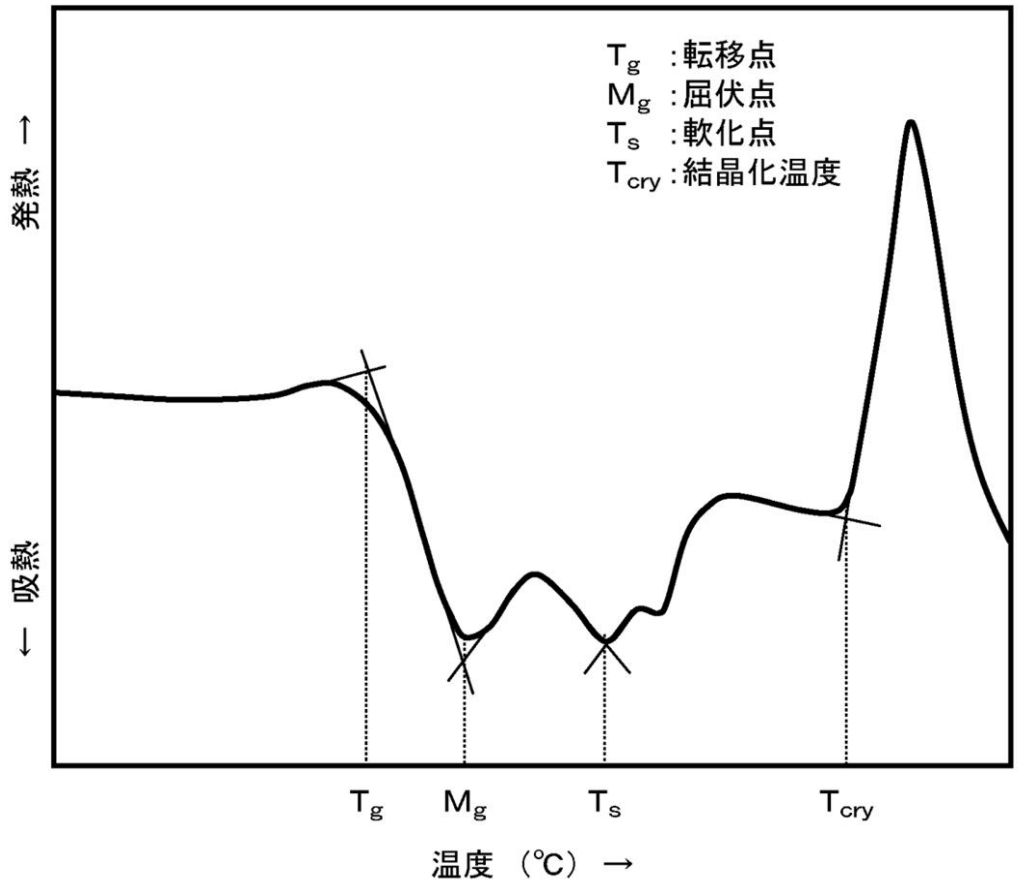
【図７】

図 7



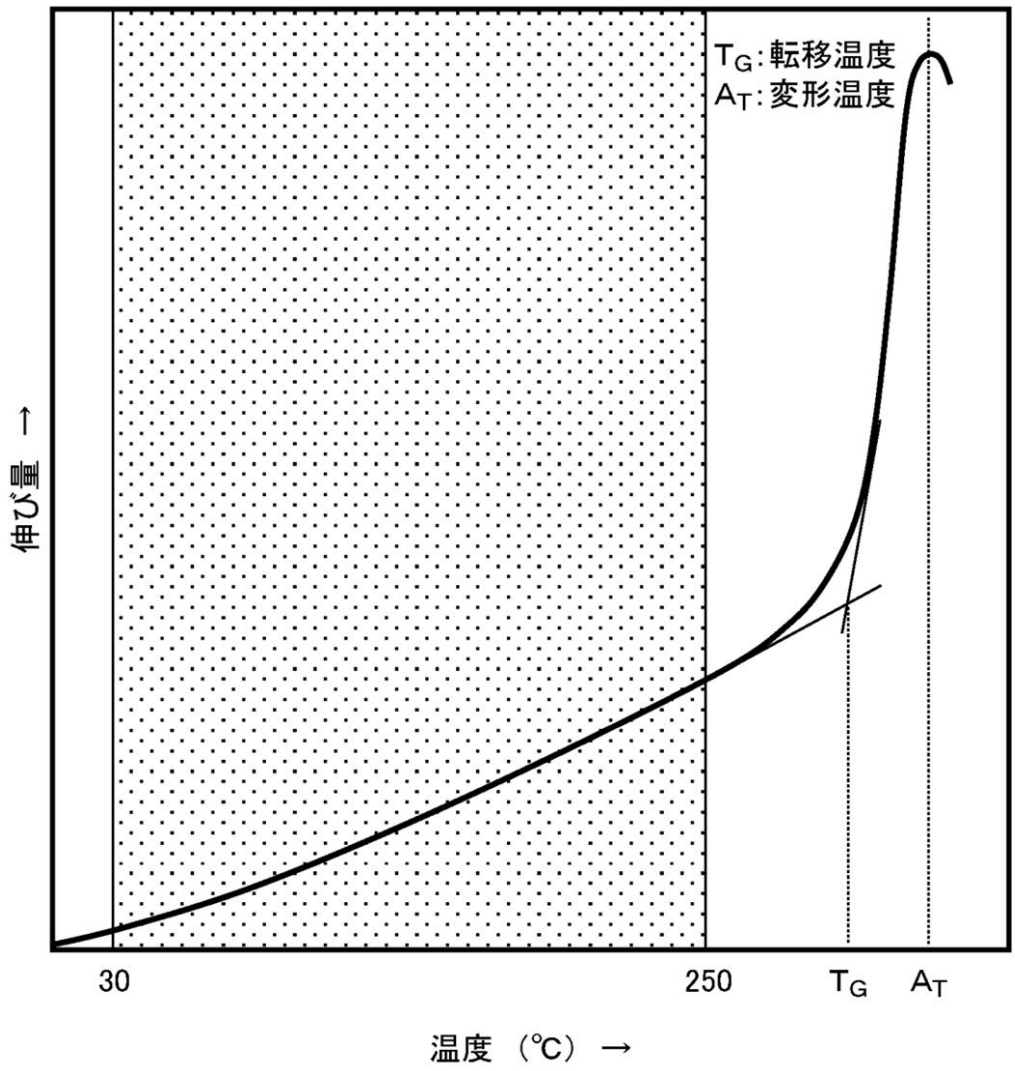
【図８】

図 ８



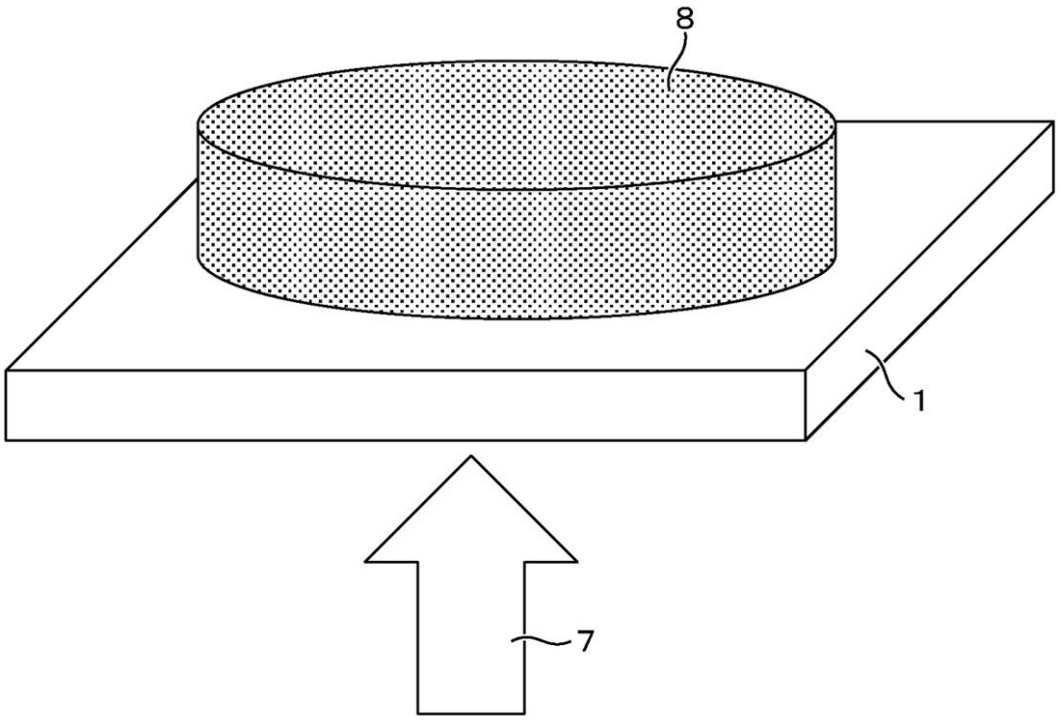
【図９】

図 ９



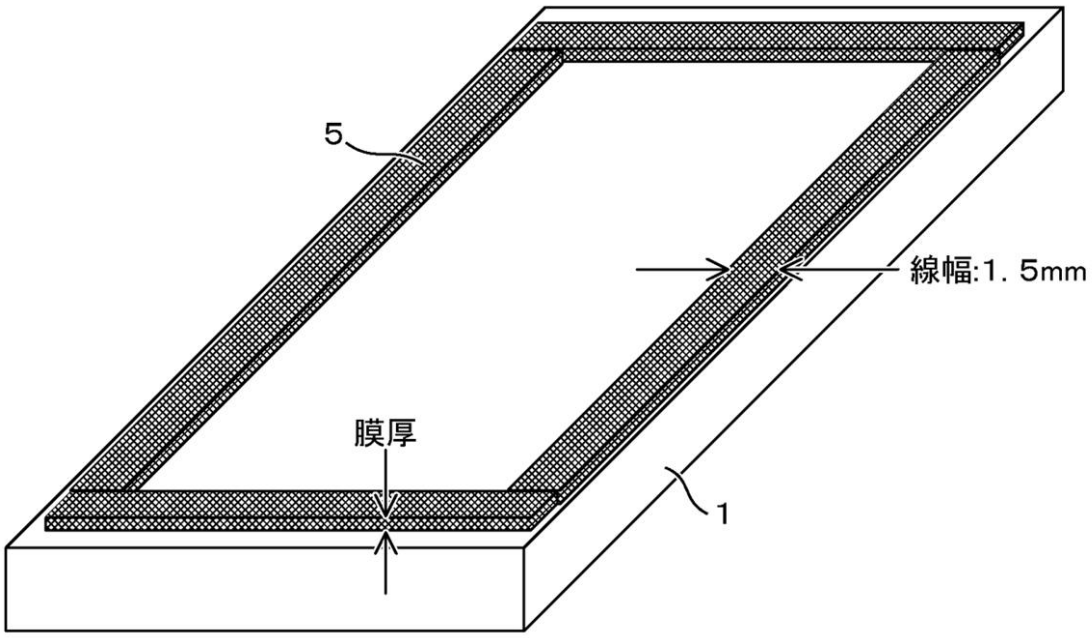
【図１０】

図 10



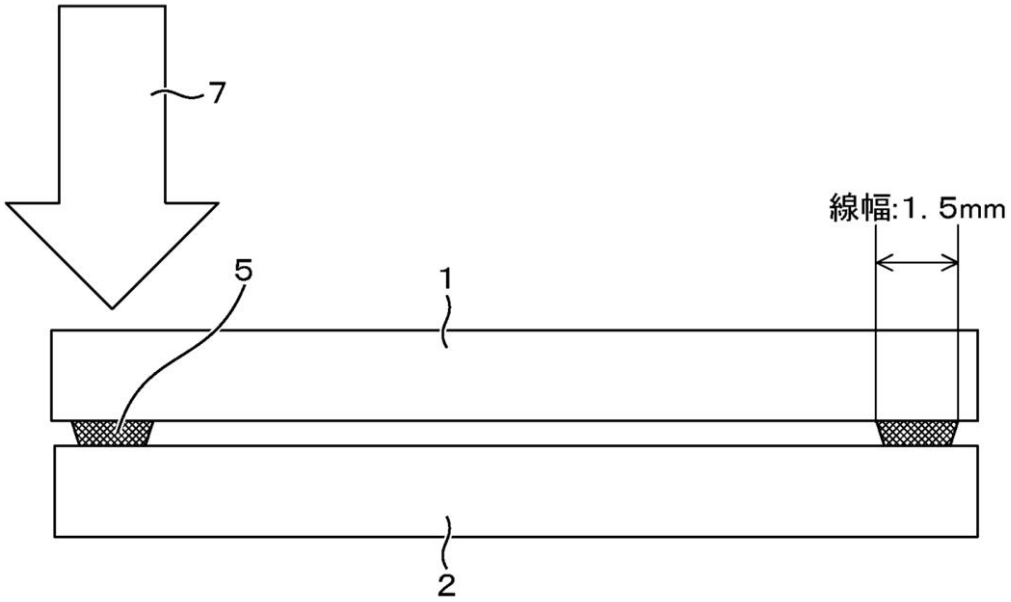
【図１１】

図 11



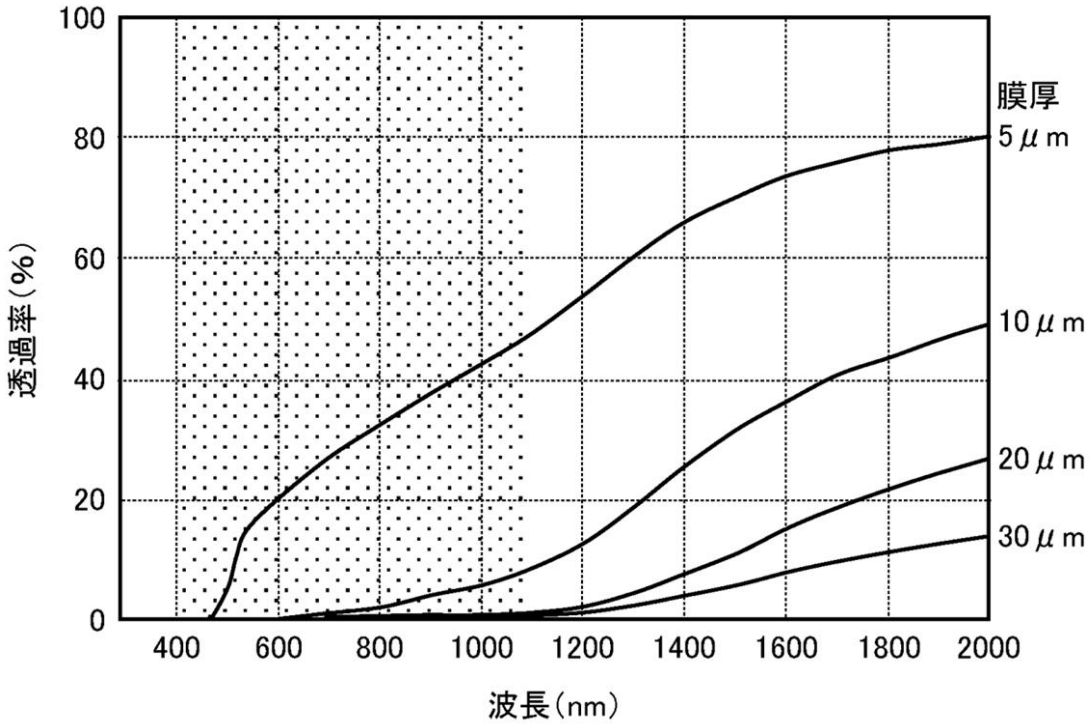
【図１２】

図 12



【図１３】

図 13



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
H01M 14/00 (2006.01)	H01M 14/00 P	

(72)発明者 青柳 拓也
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
(72)発明者 立薗 信一
千葉県香取郡多古町水戸１番地 日立化成工業株式会社内
(72)発明者 吉村 圭
千葉県香取郡多古町水戸１番地 日立化成工業株式会社内
(72)発明者 橋場 裕司
千葉県香取郡多古町水戸１番地 日立化成工業株式会社内
(72)発明者 沢井 裕一
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
(72)発明者 藤枝 正
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

Ｆターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC23 CC45 DD12 DD16 EE42 EE43 EE54 EE55
FF05 FF14 FF15 FF17 GG28
4G062 AA08 AA09 BB09 BB12 DB01 DC01 DD03 DD04 DE01 DE02
DE03 DE04 DF01 EA01 EB01 EC01 EC02 EC03 EC04 ED01
EE01 EF01 EF02 EF03 EF04 EG01 EG02 EG03 EG04 FA01
FB01 FC01 FD01 FE01 FF05 FF06 FG01 FG02 FG03 FG04
FH01 FH02 FH03 FH04 FJ01 FK01 FL01 GA01 GA02 GA03
GA04 GB01 GC01 GD04 GE01 HH03 HH04 HH07 HH08 HH09
HH10 HH12 JJ01 JJ03 JJ04 JJ05 JJ07 KK01 KK03 KK05
KK07 MM08 MM12 MM23 NN29 NN32 PP01 PP09 PP10 PP13
PP16
5H032 AA06 BB02 BB04 BB05 BB10 CC04 CC06 EE01 EE02 EE04
EE07 EE16 HH00 HH01 HH04 HH06 HH07