I501934

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I501934 B**

(45)公告日： 中華民國 104 (2015) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：102103488 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 01 月 30 日

(51)Int. Cl.： *C03C3/21 (2006.01)* *C03C8/24 (2006.01)*
C09K3/10 (2006.01) *H05B33/04 (2006.01)*

(30)優先權：2012/01/30 日本 2012-016047

(71)申請人：日立化成股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：內藤孝 NAITO, TAKASHI (JP) ；青柳拓也 AOYAGI, TAKUYA (JP) ；立菌信一 TACHIZONO, SHINICHI (JP) ；吉村圭 YOSHIMURA, KEI (JP) ；橋場裕司 HASHIBA, YUJI (JP) ；沢井裕一 SAWAI, YUICHI (JP) ；藤枝正 FUJIEDA, TADASHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW	200829530A	CN	101009300A
JP	2010-052990A	JP	2012-014971A

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：13 共 50 頁

(54)名稱

電子零件及其製法、以及使用於其之密封材料糊劑

(57)摘要

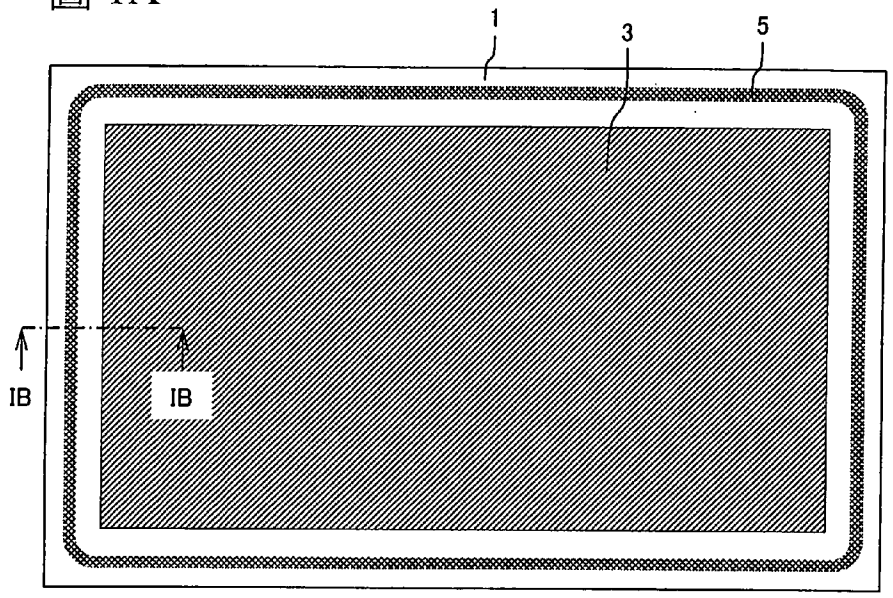
本發明係關於一種電子零件，其係在 2 片透明基板(1,2)之間具有有機構件(3)，且以含低熔點玻璃之密封材料(5)接合前述 2 片透明基板(1,2)之外周部，前述低熔點玻璃包含氧化釩(V_2O_5)、氧化碲(TeO_2)、氧化磷(P_2O_5)及氧化鐵(Fe_2O_3)，且以如下之氧化物換算為 $V_2O_5+TeO_2+P_2O_5+Fe_2O_3 \geqq 75$ 質量%，$V_2O_5 > TeO_2 > P_2O_5 \geqq Fe_2O_3$ (質量%)。

1・・・透明基板

3・・・有機構件

5・・・密封材料

圖 1A



I501934

公告本

發明摘要

※申請案號：102103488

C03C 3/21
8/24
C09K 3/10
H05B 33/04

※申請日：102 年 01 月 30 日　　※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

電子零件及其製法、以及使用於其之密封材料糊劑

【中文】

本發明係關於一種電子零件，其係在 2 片透明基板（1,2）之間具有有機構件（3），且以含低熔點玻璃之密封材料（5）接合前述 2 片透明基板（1,2）之外周部，前述低熔點玻璃包含氧化釩（V_2O_5）、氧化碲（TeO_2）、氧化磷（P_2O_5）及氧化鐵（Fe_2O_3），且以如下之氧化物換算爲 $V_2O_5+TeO_2+P_2O_5+Fe_2O_3 \geqq 75$ 質量%，$V_2O_5>TeO_2>P_2O_5 \geqq Fe_2O_3$（質量%）。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1A)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：透明基板

3：有機構件

5：密封材料

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】(中文/英文)

電子零件及其製法、以及使用於其之密封材料糊劑

【技術領域】

[0001] 本發明係關於在兩片透明基板之間內置有機元件或有機材料，且使用密封材料接合其外圍部之電子零件。

【先前技術】

[0002] 電子零件有在兩片透明基板間內置有機元件或有機材料者。該電子零件爲保護該等有機元件或有機材料免於受濕氣、水分等影響，而以樹脂的密封材料接合兩片透明基板之外圍部，進而將乾燥劑設置於電子零件內部中等。然而，利用樹脂之接合，由於氣體阻隔性（氣密性）不充分，故水分子會緩慢滲透，而無法獲得充分之信賴性。另一方面，使用低熔點玻璃之密封材料雖可具有高的氣體阻隔性（氣密性）地進行接合，但需要比樹脂的密封材料顯著更高的接合溫度。該接合溫度超過內置在電子零件中之有機元件或有機材料的耐熱性。

[0003] 因此，探討可局部加熱之雷射密封。密封材料係使用可氣密接合之低熔點玻璃。該低熔點玻璃重要的是吸收所使用之雷射光而被加熱，接著軟化流動。該方法

由於可僅加熱兩片透明基板之外圍部，故不會對內置在電子零件中之有機元件或有機材料造成熱損傷，使具有高氣體阻隔性（氣密性）之玻璃接合成爲可能。

[0004] 內置有機發光二極體（OLED）之顯示器等，係使將密封材料於外周部進行預燒成之玻璃基板與另一個形成有 OLED 之玻璃基板予以對準，且藉由穿過玻璃基板照射雷射，而使密封材料中之低熔點玻璃軟化、流動，而接合兩片玻璃基板。專利文獻 1 中提案可在 OLED 顯示器中以雷射接合外周部之密封材料。該密封材料包含可藉雷射加熱之 V_2O_5-P_2O_5-Sb_2O_3 系低熔點玻璃，與用以降低熱膨脹係數之鋰・鋁・矽酸鹽（β-鋰霞石（eucryptite））之填料粒子。而且，該低熔點玻璃包含 K_2O、Fe_2O_3、ZnO、TiO_2、Al_2O_3、B_2O_3、WO_3 之任一種，且具有未達 350℃之轉移點 T_g。專利文獻 2 中亦提案應用與專利文獻 1 相同之密封材料之玻璃封裝。密封材料中所含之低熔點玻璃也與專利文獻 1 中同樣者。藉由在具有比空氣少的氧量之低氧化環境中燒結玻璃基板外周部，而阻止三價或四價之釩離子變化成五價。藉此，防止因雷射照射造成軟化流動性劣化或雷射密封後之接合部的耐濕性或耐水性下降。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0005]

[專利文獻 1] 專利第 4540669 號公報

[專利文獻 2] 特表 2008-527656 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

[0006] 前述密封材料中所含之 V_2O_5-P_2O_5-Sb_2O_3 系低熔點玻璃容易引起失透（結晶化）。該低熔點玻璃失透時，由於因雷射照射使軟化流動性或接著性下降，故有必要在更低溫下耗費時間進行燒成。雖可藉由提高雷射輸出而改善軟化流動性或接著性，但藉此有相當的可能性會對內置於電子零件中之有機元件或有機材料造成熱損傷。且，爲確保以雷射接合後之耐濕性或耐水性，有必要在低氧環境中進行雷射密封前之預燒成。

[0007] 因此，本發明之目的係降低對內置於電子零件中之有機元件或有機材料的熱損傷，有效地製造電子零件，且降低玻璃接合層之失透。

[用以解決課題之手段]

[0008] 爲解決上述課題，本發明提供一種電子零件，其係在 2 片透明基板之間具有有機構件，且以含低熔點玻璃之密封材料接合前述 2 片透明基板之外周部之電子零件，其中前述低熔點玻璃包含氧化釩（V_2O_5）、氧化碲（TeO_2）、氧化磷（P_2O_5）及氧化鐵（Fe_2O_3），且以如下之氧化物換算爲 $V_2O_5+TeO_2+P_2O_5+Fe_2O_3 \geqq 75$ 質量%，$V_2O_5>TeO_2>P_2O_5 \geqq Fe_2O_3$（質量%）。

[0009] 又，本發明提供一種密封材料糊劑，其包含低熔點玻璃、樹脂黏結劑及溶劑之密封材料糊劑，其中前述低熔點玻璃包含氧化釩（V_2O_5）、氧化碲（TeO_2）、氧化磷（P_2O_5）及氧化鐵（Fe_2O_3），且以如下之氧化物換算爲 $V_2O_5+TeO_2+P_2O_5+Fe_2O_3 \geqq 75$ 質量%，$V_2O_5>TeO_2>P_2O_5 \geqq Fe_2O_3$（質量%）。

[發明效果]

[0010] 依據本發明，可減低對內置於電子零件之有機元件或有機材料的熱損傷，有效地製造電子零件，且減低玻璃接合層之失透。

【圖式簡單說明】

[0011]

圖 1A 爲作爲一例的電子零件之概略上視圖。

圖 1B 爲沿著圖 1A 所示之 IB-IB 之密封部分的概略剖面圖。

圖 2A 爲作爲一例的電子零件之概略上視圖。

圖 2B 爲沿著圖 2A 所示之 IIB-IIB 之密封部分的概略剖面圖。

圖 3A 爲顯示以圖 1A、圖 1B 所示之電子零件之製法的一例之概略上視圖。

圖 3B 爲沿著圖 3A 所示之 IIIB-IIIB 之概略剖面圖。

圖 4A 爲顯示以圖 1A、圖 1B 所示之電子零件的製法

之一例之概略上視圖。

圖 4B 爲沿著圖 4A 所示之 IVB-IVB 之概略剖面圖。

圖 5 爲顯示以圖 1A 所示之電子零件的製法之一例之概略剖面圖。

圖 6 爲顯示以圖 2A、圖 2B 所示之電子零件的製法之一例之概略立體圖。

圖 7 爲顯示以圖 2A、圖 2B 所示之電子零件的製法之一例之概略剖面圖。

圖 8 爲顯示代表性的低熔點玻璃之以示差熱分析（DTA）獲得之 DTA 曲線之一例之圖表。

圖 9 爲顯示代表性的低熔點玻璃之熱膨脹曲線之一例之圖表。

圖 10 爲顯示對玻璃壓粉成形體之雷射照射實驗之概略圖。

圖 11 爲顯示塗佈雷射密封用玻璃糊劑之狀態的概略圖。

圖 12 爲表示雷射照射狀態之概略剖面圖。

圖 13 爲顯示代表性低熔點玻璃之透射率曲線的一例之圖。

【實施方式】

[0012] 以下說明本發明。本發明之實施形態的電子零件兩種之上視概略圖與其密封部分之剖面概略圖示於圖 1A、1B 及圖 2A、2B。圖 1A、1B 所示之電子零件具有兩

片透明基板 1 與 2，及在透明基板 1 與 2 之間之一個以上之有機構件 3（有機元件或有機材料），且以含低熔點玻璃之密封材料 5 接合該兩片透明基板 1 與 2 之外周部。圖 2A、2B 所示之電子零件具有兩片具有較大間隔之透明基板 1 與 2，且透明基板 1 與 2 係介隔隔離材 6 以密封材料 5 與 5A 接合。

[0013] 本發明之密封材料 5、5A 中所含之低熔點玻璃之特徵爲包含氧化釩、氧化碲、氧化磷及氧化鐵，且以如下之氧化物換算，V_2O_5、TeO_2、P_2O_5 及 Fe_2O_3 之合計爲 75 質量%以上，且 $V_2O_5>TeO_2>P_2O_5\geqq Fe_2O_3$（質量%）。滿足該條件之低熔點玻璃尤其藉由雷射照射，可有效地吸收其波長之光，且經加熱而容易軟化流動。亦即，藉由使用該低熔點玻璃與雷射，可將加熱僅侷限於所期望部位，而不會對有機構件 3 造成熱損傷，而可接合兩片透明基板 1 與 2 之外周部。

[0014] 作爲使用之雷射之波長有效的是該低熔點玻璃可有效吸收之光，且透射透明基板之 400~1100nm 之範圍。波長未達 400nm 時，會有透明基板或其內部之有機元件或有機材料被加熱、劣化之虞。另一方面，波長超過 1100nm 時，該低熔點玻璃之光吸收減少，無法顯示良好之軟化流動性，且有包含水分之位置時，會有該水分被加熱而帶來不良影響之情況。

[0015] 至於低熔點玻璃，重要的是以氧化物換算含有最多的 V_2O_5。據此，低熔點玻璃可效率良好地吸收

400~1100nm 之波長範圍的光，並被加熱。同時，可使低熔點玻璃之軟化點 Ts 低溫化，藉由對低熔點玻璃照射 400~1100nm 之波長範圍之雷射，可容易使低熔點玻璃軟化流動。

[0016] TeO_2 與 P_2O_5 爲用以玻璃化的重要成分。若密封材料非玻璃時，在低溫下無法軟化流動。另外，即使藉由雷射照射亦無法使密封材料容易地軟化流動。P_2O_5 比 TeO_2 之玻璃化效果大，而且可有效低熱膨脹化，但 P_2O_5 成爲 TeO_2 以上之含量時，會使耐濕性或耐水性降低，使軟化點 T_s 上升。然而，另一方面，若 TeO_2 之含量變多，則有熱膨脹係數變大之傾向。熱膨脹係數過大時，會有因雷射照射造成之熱衝擊使低熔點玻璃在被軟化流動之前破損之情況。

[0017] Fe_2O_3 爲提高尤其是由 P_2O_5 作用之低熔點玻璃之耐濕性或耐水性之成分。且，Fe_2O_3 爲與 V_2O_5 同樣可有效吸收 400~1100nm 之波長範圍之光的成分。然而，Fe_2O_3 含量超過 P_2O_5 時，低熔點玻璃會因加熱而結晶化。該結晶化爲妨礙低熔點玻璃之軟化流動性之現象，而不佳。

[0018] 以上所述之 V_2O_5、TeO_2、P_2O_5 及 Fe_2O_3 之各角色及其效果可藉由使該等之含量合計爲 75 質量%以上而得，且可藉由雷射照射獲得信賴性（接著性、密著性、耐濕性、耐水性等）高的接合部。

[0019] 低熔點玻璃之特別有效組成範圍，以如下之氧化物換算爲 35~55 質量%之 V_2O_5，19~30 質量%之

TeO_2，7~20 質量%之 P_2O_5，5~15 質量%之 Fe_2O_3。

[0020] 就結晶化之防止或抑制而言，有效的是含有 WO_3、MoO_3、Ta_2O_5、ZnO、BaO、SrO。就耐濕性或耐水性之提升而言，有效的是含有 MnO_2、Sb_2O_3、Bi_2O_3、BaO、SrO、Ag_2O、K_2O。就熱膨脹係數之減低而言，有效的是含有 Nb_2O_5、Ta_2O_5、ZnO。就軟化點 Ts 之低溫化而言，有效的是含有 MoO_3、Ag_2O、K_2O。另一方面，可促進結晶化的成分爲 Nb_2O_5、MnO_2、Sb_2O_3、Bi_2O_3、Ag_2O、K_2O。可提高軟化點 T_s 之成分爲 Sb_2O_3、Bi_2O_3、BaO、SrO。可增加熱膨脹係數之成分爲 MoO_3、BaO、SrO、Ag_2O、K_2O。可降低耐濕性或耐水性之成分爲 MoO_3、Nb_2O_5、Ta_2O_5、ZnO。因此，含有 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 有利有弊。有必要基於充分考慮由 V_2O_5、TeO_2、P_2O_5 及 Fe_2O_3 所組成之基本組成之特性而決定含有的成分與其含量。

[0021] 以如下之氧化物換算，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 中之一種以上之合計較好爲 25 質量%以下。該等含量之合計超過 25 質量%時，會有軟化點 T_s 上升，熱膨脹係數變大，或結晶化傾向變大之情況。且，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 中之一種以上之合計更好爲 0~20 質量%。

[0022] V_2O_5未達 35 質量%時，即使對低熔點玻璃照射 400~1100nm 之範圍之波長的雷射，亦有低熔點玻璃之容易軟化流動變困難之情況。另一方面，V_2O_5超過 55 質量%時，會有耐濕性、耐水性等信賴性下降之情況。TeO_2未達 19 質量%時，會有低熔點玻璃之結晶化傾向變大，且軟化點 T_s 上升、耐濕性、耐水性等信賴性下降之情況。另一方面，TeO_2超過 30 質量%時，會有低熔點玻璃之軟化點 T_s 容易低溫化，熱膨脹係數變大，且因雷射照射之熱衝擊使低熔點玻璃在軟化流動之前破損之情況。

[0023] P_2O_5未達 7 質量%時，會有低熔點玻璃之結晶化傾向增加，且因雷射照射使低熔點玻璃難以軟化流動之情況。另一方面，P_2O_5 超過 20 質量%時，會使低熔點玻璃之軟化點 T_s 上升，即使照射雷射亦使低熔點玻璃之容易軟化流動變得困難之情況。另外，該 P_2O_5 亦有使低熔點玻璃之耐濕性、耐水性等信賴性降低之情況。Fe_2O_3 未達 5 質量%時，低熔點玻璃之耐濕性、耐水性等信賴性下降，另一方面，Fe_2O_5超過 15 質量%時，會有促進低熔點玻璃結晶化之情況。

[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 中之一種以上之合計超過 20 質量%時，依含有成分而定，會有低熔點玻璃之軟化點 T_s 上升、熱膨脹係數變大、或結晶化傾向變大之情況。

[0025] 另外，上述低熔點玻璃之轉移點 T_g 爲 320℃

以下及軟化點 T_s 爲 380℃以下爲有效。後續詳細說明，但此處所稱之轉移點 T_g 及軟化點 T_s 爲以示差熱分析（DTA）獲得之特性溫度，轉移點 T_g 爲第一吸熱峰之開始溫度，軟化點 T_s 爲第二吸熱峰溫度。轉移點 T_g 超過 320℃時，會有因隨著急熱急冷之雷射密封，而使低熔點玻璃產生殘留變形之情況。又，軟化點 T_s 超過 380℃時，低熔點玻璃在照射雷射時之容易軟化流動變難。且，上述低熔點玻璃在 30~250℃之熱膨脹係數爲 100×10^{-7}/℃以下係有效。熱膨脹係數超過 100×10^{-7}/℃時，會有因雷射照射時之熱衝擊而發生龜裂之情況。

[0026] 另外，本發明在圖 1A、1B 及圖 2A、2B 所示之電子零件中，密封材料 5 中除了上述低熔點玻璃以外，亦可含有例如用以減小熱膨脹係數之填料。且，該填料較好爲磷酸鎢酸鋯（$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$）、氧化鈮（Nb_2O_5）、矽（Si）中之一種以上。該等填料就具有比該低熔點玻璃小的熱膨脹係數而言，由於與該低熔點玻璃之親和性或密著性良好，故可減小作爲密封材料 5 的熱膨脹係數。

[0027] 降低密封材料 5 的熱膨脹係數之效果順序以 $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ 爲最大，接著爲 Si，再接者爲 Nb_2O_5。但，由於 Si 可吸收波長 400~1100nm 之範圍的雷射而發熱，且熱傳導比其他兩種填料或比低熔點玻璃更良好，故對雷射密封特別有效。密封材料中之上述填料之含量相對於該低熔點玻璃 100 體積份，較好爲 35 體積份以下。

[0028] 然而，上述填料之含量超過 35 體積份時，會

有密封材料中之低熔點玻璃的軟化流動性下降，雷射照射時之接著性變弱之情況。

[0029] 且，圖 1A、1B 所示之本發明電子零件中，以密封材料 5 獲得之接合層厚度較好爲 20μm 以下。接合層厚度超過 20μm 時，距離經雷射照射之透明基板側較遠的密封材料 5 中所含之低熔點玻璃不易軟化流動，故無法顯示對密封材料 5 之厚度方向全體良好的軟化流動性。另外，圖 2A、2B 所示之電子零件中，兩片透明基板 1 與 2 之間隔大，尤其是其間隔在 100μm 以上時，宜透過隔離件 6 接合。此時之接合層厚度於密封材料 5、5A 均較好與上述相同爲 20μm 以下。

[0030] 再者，於圖 1A、1B 與圖 2A、2B 所示之本發明之電子零件中，透明基板 1 與 2，或隔離件 6 爲玻璃製或樹脂製。該等由於透明故對 400~1100nm 之波長的光吸收率少，且透射率高。因此，即使照射 400~1100nm 之範圍的波長之雷射，幾乎不會被加熱，可使雷射透射，而僅對期望部分的密封材料 5 或 5A 進行照射。雷射所照射之密封材料 5 或 5A 由於其中所含之低熔點玻璃軟化流動，故可接合透明基板 1 與 2 之外周部。

[0031] 以上，本發明爲有效地適用於內置有有機發光二極體之顯示器、內置有有機色素之色素增感型太陽能電池、內置有光電轉換元件且以樹脂貼合之太陽能電池等者。且，本發明亦可應用於在電子零件之內部應用低耐熱性之元件或材料之情況，並非僅限於上述電子零件者。

[0032] 又，本發明爲包含上述低熔點玻璃粉末、樹脂黏結劑、與溶劑之密封材料糊劑。藉由含樹脂黏結劑與溶劑，而容易以如網版印刷等塗佈於基板上。將密封材料糊劑塗佈於基板上後經乾燥，使樹脂黏結劑與溶劑揮發，故燒成時不會發生氣泡，可提高所形成之密封材料的氣密性。該低熔點玻璃的粒徑較好平均粒徑爲 3μm 以下。又，樹脂黏結劑較好爲乙基纖維素或硝基纖維素，溶劑較好爲丁基卡必醇乙酸酯。而且，該密封材料糊劑亦可含有填料粒子。該填料粒子之粒徑較好爲平均粒徑比上述低熔點玻璃之平均粒徑大。且，該填料粒子之含量相對於該低熔點玻璃粉末 100 體積份，較好爲 35 體積份以下。填料粒子之含量爲 35 體積份以上時，如上述會有接著性變弱之情況。

[0033] 接著，針對本發明之電子零件之製法加以說明。圖 1A、1B 所示之電子零件之製法簡單示於圖 3A、3B~圖 5 中。如圖 3A、3B 所示，於透明基板 1 之外周部形成含低熔點玻璃之密封材料 5。其形成方法係首先將成爲密封材料 5 的上述密封材料糊劑塗佈於透明基板 1 之外周部，並經乾燥。透明基板 1 使用透明基板時，藉由燒成爐或照射 400~1100nm 之波長範圍之雷射 7，使密封材料 5 中所含之低熔點玻璃軟化流動，朝透明基板 1 燒成、形成。透明基板 1 使用樹脂基板時，由於樹脂之耐熱性低，無法使用燒成爐，故藉由上述雷射 7 之照射使密封材料 5 燒成、形成於透明基板 1 之外周部上。

[0034] 接著，如圖 4A、4B 所示，製作形成有一個以上之有機構件 3 之另一透明基板 2。透明基板 2 可爲玻璃基板、樹脂基板之任一者，但較好爲符合透明基板 1 之材質。透明基板 1 之形成有密封材料 5 之面與透明基板 2 之形成有有機構件 3 之面，以如圖 5 所示呈對向，將兩片透明基板 1、2 位置對準，將有機構件 3 配置於由透明基板 1、2 與密封材料 5 形成之內部空間中。又，利用雷射照射燒成塗佈有密封材料 5 的透明基板 1 時，由於透明基板 1 之外周部以外不易被加熱，故可於透明基板 1 上形成有機構件 3。以 400~1100nm 之波長範圍的雷射 7 穿過透明基板朝密封材料 5 照射。雷射 7 可自任何透明基板之外側朝密封材料 5 照射，但由於密封材料 5 係預先形成於透明基板 1 上，故自透明基板 2 之外側朝密封材料 5 照射雷射 7 時，可效率更良好地密封。此時必須注意不要使雷射 7 照射到內置於電子零件中之有機構件 3。係因爲有機構件 3 因雷射 7 之照射造成損傷或劣化之可能性相當大。密封材料 5 藉由上述雷射 7 之照射，使密封材料 5 中所含之低熔點玻璃軟化流動，使兩片透明基板 1 與 2 之外周部接合。

[0035] 且，圖 2A、2B 所示之電子零件之製法簡單示於圖 6 與圖 7。如圖 6 所示，於隔離片 6 之至少接合面上形成密封材料 5 與 5A。將成爲密封材料 5 及 5A 的上述密封材料糊劑塗佈於隔離件 6 至少與透明基材接合之接合面上，並經乾燥。使用玻璃製之隔離件 6 時，以燒成爐或自透明基板 1、2 之兩外側照射 400~1100nm 之波長範圍之

雷射 7 或 7A，使密封材料 5 及 5A 所含之低熔點玻璃軟化流動，朝隔離片 6 燒成、形成。使用樹脂製之間隔件 6 時，由於樹脂之耐熱性低而無法使用燒成爐，故利用前述雷射 7 與 7A 之照射，將密封材料 5 燒成形成於間隔件 6 上。

[0036] 形成有密封材料 5 及 5A 之隔離片 6 如圖 7 所示，設置在使透明基板 1 與形成有一個以上之有機構件 3 之另一透明基板 2 呈對向之外周部上，經固定，使 400~1100nm 之波長範圍的雷射 7 與 7A 穿過透明基板朝封裝材料 5 與 5A 照射。此時，與上述同樣必須注意不使雷射 7 與 7A 照射到內置於電子零件中之有機構件 3。密封材料 5 及 5A 藉由上述雷射 7 及 7A 之照射，使密封材料 5 及 5A 中所含低熔點玻璃軟化流動，使兩片透明基板 1 與 2 之外周部接合。透明基板 1 與 2 只要對 400~1100nm 之波長範圍之光的反射率低，透射率高，則可爲玻璃基板或樹脂基板之任一者。

[0037] 基於上述，本發明之電子零件及其製法、以及該等中使用之密封材料糊劑不會對內置於電子零件中之有機元件或有機材料造成熱損傷，可有效地製造電子零件，而且可獲得接著性、氣體阻隔性（氣密性）及耐濕性或耐水性良好之玻璃接合層者。

[0038] 以下，使用實施例更詳細加以說明。但，本發明並不限於此處採用之實施例之記載，且亦可適當組合。

[實施例 1]

[0039] 本實施例係針對密封材料中所含低熔點玻璃之組成與特性加以檢討。實施例示於表 1~表 4，比較例示於表 5。表 1~表 5 所示之低熔點玻璃之製作，係使用高純度化學研究所製之試藥 V_2O_5、TeO_2、P_2O_5、Fe_2O_3、WO_3、MoO_3、Nb_2O_3、Ta_2O_5、MnO_2、Sb_2O_3、Bi_2O_3、ZnO、$SrCO_3$、$BaCO_3$、Ag_2O 及 K_2CO_3 作爲原料。使用該等原料以使合計成爲 200g 之方式特定量調配、混合，放入白金坩堝中，利用電爐以 5~10℃/分鐘之升溫速度加熱至 900~1000℃，經熔融。爲了使在該溫度下成爲均勻玻璃，邊攪拌邊使原料保持 2 小時。隨後，取出坩堝，使原料流到預先加熱至 150~200℃之不銹鋼板上，製作低熔點玻璃。

[0040] 以噴射研磨機將製作之低熔點玻璃粉碎至平均粒徑爲 3μm 以下。使用該粉末以 5℃/分鐘之升溫速度升溫至 500℃進行示差熱分析（DTA），藉此測定轉移點（T_g）、降伏點（M_g）、軟化點（T_s）及結晶化溫度（T_{cry}）。又，使用氧化鋁（Al_2O_3）粉末作爲標準樣品。圖 8 顯示代表性低熔點玻璃之 DTA 曲線。如圖 8 所示，T_g 爲第一吸熱峰的開始溫度，M_g 爲其峰溫度，T_s 爲第二吸熱峰溫度，T_{cry} 爲因結晶化而開始發熱之發熱峰之開始溫度。玻璃之溫度特性係由黏度加以定義，T_g、M_g 及 T_s 可說是相當於黏度分別爲 $10^{13.3}$ 泊、$10^{11.0}$ 泊及 $10^{7.65}$ 泊之溫度。爲使玻璃在低溫軟化流動，有必要極力使 T_s 低溫化。且，爲使熱殘留變形緩和，較好極力使 T_g 低溫化。

T_{cry} 爲玻璃開始結晶化之溫度。結晶化由於會妨礙玻璃之軟化流動性，故宜極力使 T_{cry} 比 T_g 更於高溫側。

[0041] 所製作之低熔點玻璃於 T_g~M_g 之溫度範圍去除熱變形，且加工成 4×4×20mm 之角柱。使用此等，以熱膨脹計測定 30~250℃之熱膨脹係數、轉移溫度 T_G 及變形溫度 A_T。又，升溫速度設爲 5℃/分鐘。且，標準樣品係使用 φ 5×20mm 之圓柱石英玻璃。圖 9 顯示體表的低熔點玻璃之熱膨脹曲線。圖 9 爲減去標準樣品的石英玻璃之伸長量。自 30~250℃之溫度範圍之伸長量梯度算出熱膨脹係數。T_G 爲顯著開始拉伸之溫度，A_T 爲因荷重而變形之溫度。T_G 測定爲比上述 DTA 之 T_g 稍高。A_T 係在上述 DAT 之 M_g~T_s 之間。

[0042] 所製作之低熔點玻璃之耐濕性試驗係使用將上述熱膨脹評價用樣品的表面鏡面加工者。耐濕性之評價係在溫度 85℃、濕度 85%之條件實施 10 天，於經鏡面加工之玻璃表面光澤得以維持者評價爲「○」，其光澤減少時評價爲「△」，玻璃崩壞時評價爲「×」。

[0043] 所製作之低熔點玻璃之軟化流動性係以手壓機（1 噸/cm^2）將以上述噴射粉碎機粉碎之玻璃粉末進行壓粉成形，且藉由穿過透明基板對該玻璃壓粉成形體照射各種雷射進行評價。朝該玻璃壓粉成形體之雷射照射實驗之概略示於圖 10。玻璃壓粉成形體 8 之尺寸設爲 φ 10×2 mm。將該壓粉成形體 8 載置於透明基板 1 上，自背側朝向玻璃壓粉成形體 8 之中央部照射雷射 7。透明基板 1 係

使用蓋玻片（slide glass）。且，雷射 7 係使用 405nm 波長之半導體雷射、532nm 波長之 YAG 雷射之二倍波、630nm 波長之半導體雷射、805nm 波長之半導體雷射及 1064nm 波長之 YAG 雷射。軟化流動性之評價於玻璃壓粉成形體 8 之雷射照射部流動之情況記爲「○」，雖流動但多處龜裂之情況記爲「●」，軟化之情況記爲「△」，雖軟化但多處龜裂之情況記爲「△△」，不流動也不軟化之情況記爲「×」。又，玻璃壓粉成形體 8 之雷射照射部之軟化流動或龜裂發生狀態係以穿過透明基板 1 以光學顯微鏡觀察加以判定。

[0044] 由表 1~表 4 所示之實施例 G1~64 及表 5 所示之比較例 G65~80 可了解，實施例 G1~64 之低熔點玻璃之軟化點 T_s 比比較例 G67、69、73~76 及 78~80 之低熔點玻璃低，且熱膨脹係數比比較例 G68、70~73、77 及 78 之低熔點玻璃小，而且耐濕性比比較例 G65~68、70~74、76、78 及 80 之低熔點玻璃更良好。且，實施例 G1~64 之低熔點玻璃之以雷射照射之軟化流動性比比較例 G67、69、73~76 及 78~80 之低熔點玻璃更良好，且不會如比較例 68、70~72 及 77 之低熔點玻璃之軟化流動性良好亦有多處龜裂。

[0045] 實施例 G1~64 之低熔點玻璃含有氧化釩、氧化碲、氧化磷及氧化鐵，以如下之氧化物換算，V_2O_5、TeO_2、P_2O_5 及 Fe_2O_3 之合計爲 75 質量%，且 $V_2O_5>TeO_2>P_2O_5\geqq Fe_2O_3$（質量%）。另外，亦可包含氧

化鎢、氧化鉬、氧化鈮、氧化鉭、氧化錳、氧化銻、氧化鉍、氧化鋅、氧化鋇、氧化鍶、氧化銀及氧化鉀之任一種以上作爲玻璃成分，且以如下之氧化物換算爲 $WO_3+MoO_3+Nb_2O_5+Ta_2O_5+MnO_2+Sb_2O_3+Bi_2O_3+ZnO+BaO+SrO+Ag_2O+K_2O \leqq 25$ 質量%。尤其有效的組成範圍，於滿足上述條件而言，以如下之氧化物換算，V_2O_5 爲 35~55 質量%，TeO_2 爲 19~30 質量%，P_2O_5 爲 7~20 質量%，Fe_2O_3 爲 5~15 質量%，及 WO_3、MnO_3、Nb_2O_5、Ta_2O_5、MnO_2、Sb_2O_3、Bi_2O_3、ZnO、SrO、BaO、Ag_2O、K_2O 中之一種之合計爲 0~20 質量%。

[0046] 又，實施例 G1~64 之低熔點玻璃由於效率良好地吸收 400~1100nm 之範圍波長的雷射並備加熱，而且軟化點 T_s 較低而爲 380℃以下，故顯示良好的軟化流動性。另外，玻璃轉移點 T_g 較低而爲 320℃以下，熱膨脹係數較小而爲 100×10^{-7}/℃以下，故因雷射照射之熱衝擊的龜裂少。

[實施例 2]

[0047] 本實施例係使用表 2 所示之實施例 G19 之低熔點玻璃與作爲透明基板之蓋玻片，進行雷射密封實驗。使用以噴射研磨機粉碎成平均粒徑爲 3μm 以下之 G19 的低熔點玻璃粉末、樹脂黏結劑與溶劑而製作密封材料糊劑。樹脂黏結劑係使用硝基纖維素，溶劑係使用丁基卡必醇乙酸酯。使用該密封材料糊劑，以網版印刷法如圖 1 所示

將密封材料糊劑塗佈於透明基板之外周部，乾燥後，於大氣中以 380℃燒成密封材料糊劑 30 分鐘。以使於透明基板 1 上形成之密封材料 5 之線寬設爲 1.5mm，且藉由使其燒成膜厚分別爲約 5、10、20、30μm 之方式改變塗佈量進行調整。如圖 12 所示，對向設置透明基板 2，且自透明基板 1 之方向以 8mm/秒之速度邊移動雷射 7 邊對密封材料 5 進行照射，以接合透明基板 1 與 2 之外周部。雷射 7 係使用實施例 1 所用之 4 種雷射。任何樣品均可接合，且評價氣密性（氣體阻隔性）與接著性。評價結果示於表 6。

[0048] 氣密性（氣體阻隔性）係實施氦滲漏試驗，以無洩漏之情況評價爲「○」，有洩漏時評價爲「×」。又，接著性係實施剝離試驗，於透明基板或密封材料受損之情況評價爲「○」，容易自透明基板與密封材料之界面剝離之情況評價爲「×」。於 20μm 以下之燒成膜厚之情況，使用任何雷射，氣密性與接著性均良好。然而，於 30μm 之燒成膜厚時，依據使用之雷射而定，有時無法獲得良好的氣密性與接著性。532nm 與 1064nm 之波長係使用 YAG 雷射，YAG 雷射由於比其他半導體雷射更爲高功率，故認爲可獲得良好氣密性與接著性者。半導體雷射由於相較於 YAG 雷射非常廉價，故雷射密封最好使用半導體雷射，且接合層之厚度較好爲 20μm 以下。

[0049] 然而，自透明基板 1 與 2 之兩面照射雷射時，即使爲 30μm 之燒成膜厚亦可獲得良好的氣密性與接著性。亦即，接著層厚度較大時，相當有可藉此種方法對

應之可能性。

[0050] 圖 13 顯示使實施例 G19 之低熔點玻璃燒成的塗膜透射率曲線。在 300~2000nm 之波長區域中，波長愈小則透射率愈低，且燒成膜厚愈大，透射率愈低。由於表 1~表 4 所示之其他實施例之低熔點玻璃均具有同樣的透射率曲線，當然可獲得同樣效果。

[0051] 接著，使用聚碳酸酯爲透明基板進行與上述同樣之雷射密封實驗。聚碳酸酯由於耐熱性方面比 G19 之低熔點玻璃低，故事先燒成透明基板時，使用 805nm 波長之半導體雷射。使用該雷射時，聚碳酸酯幾乎不會被加熱，獲得 G19 之燒成塗膜。接著，如圖 12 所示，照射各種雷射以接合透明基板 1 與 2 的聚碳酸酯之外周部，且與上述同樣評價接著性。獲得與透明基板 1 與 2 係使用蓋玻片時同樣之結果。

[實施例 3]

[0052] 本實施例中，透明基板係使用 50×10^{-7}/℃之熱膨脹係數的玻璃基板。密封材料中所含之低熔點玻璃係使用表 3 所示之實施例 G43。而且密封材料係使用磷酸鎢酸鋯（$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$）、氧化鈮（Nb_2O_5）及矽作爲填料。接著，與實施例 2 同樣實施雷射密封實驗。

[0053] 首先使用以噴射研磨機粉碎至平均粒徑爲 3μm 以下之 G43 的低熔點玻璃粉末、平均粒徑爲 5μm 左右的 $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$、Nb_2O_5 或 Si 之填料粒子、樹脂黏結

劑、與溶劑製作密封材料糊劑。且，將填料粒子之含量相對於 G43 的低熔點玻璃 100 體積份分別成爲 15、25、35、45 體積份。使用之低熔點玻璃 G43 之密度爲 3.53g/cm^3，$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$之密度爲 3.80g/cm^3，Nb_2O_5之密度爲 4.57g/cm^3，Si 之密度爲 2.33g/cm^3。又，樹脂黏結劑係使用乙基纖維素，溶劑係使用丁基卡必醇乙酸酯。使用該密封材料糊劑，以網版印刷法如圖 11 所示塗佈於透明基板之外周部，乾燥後，於大氣中以 400℃燒成 30 分鐘。於透明基板 1 上形成之密封材料 5 具有 1.5mm 之線寬，約 10μm 之膜厚。

[0054] 如圖 12 所示，將透明基板 2 對向設置，自透明基板 1 之方向邊以 8mm/秒之速度移動波長 805nm 之半導體雷射 7 邊對密封材料 5 進行照射，以接合透明基板 1 與 2 之外周部。與實施例 2 同樣評價氣密性（氣體阻隔性）與接著性。評價結果示於表 7。

[0055] 如本實施例之透明基板 1 與 2 中使用之上述玻璃基板與低熔點玻璃 G43 之熱膨脹差較大時，由於藉由於密封材料 5 中含有填料可使密封材料 5 之熱膨脹係數降低，故可防止龜裂發生，可獲得良好之接著性與氣密性。本實施例中含有 $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$、Nb_2O_5或 Si 之填料。藉由含有填料而獲得良好氣密性與接著性。填料含量爲 45 體積份時，由於用以接合透明基板 1 與 2 之低熔點玻璃 G43 之含有率變少，故與其他例相較接著性變差，但仍維持良好的氣密性。

[0056] 由上述，認爲透明基板 1 與 2 以雷射氣密且強固地接著時，密封材料 5 中所含之填料粒子含量相對於低熔點玻璃 100 體積份，較好爲 35 體積份以下。本實施例中，選定與本低熔點玻璃之親和性良好的 $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$、Nb_2O_5 及 Si 作爲填料粒子加以檢討。填料粒子並不限於該等，亦可使用熱膨脹係數小的 β-鋰霞石、堇青石（cordierite）、磷酸鋯、矽酸鋯等。

[實施例 4]

[0057] 透明基板 1 與 2 之間隔爲 100μm 以上時，即使以實施例 2 所示之製法自兩面照射雷射，密封材料 5 亦發生龜裂，且密封材料 5 中所含之本低熔點玻璃之軟化流動性不足，無法獲得良好的氣密性與接著性。因此，本實施例中係如圖 2A、2B 所示於透明基板 1 與 2 之間介隔隔離件 6 進行接合。透明基板 1 與 2 及隔離件 6 係使用透射率高的高透明玻璃（white glass），以圖 6 與圖 7 所示之製法接合透明基板 1 與 2。密封材料 5 與 5A 係與實施例 3 同樣使用由表 3 所示之 G43 之低熔點玻璃粉末 100 體積份及 $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ 填料粒子 10 體積份、及乙基纖維素與丁基卡必醇乙酸酯所成之密封材料糊劑，如圖 6 所示將密封材料糊劑塗佈於隔離件 6 上，經乾燥後於大氣中於 400℃燒成密封材料糊劑 20 分鐘。燒成之膜厚分別爲 15μm。又，隔離件 6 之寬度固定爲 3mm，厚度分別設爲 70、320、500、1000μm。加上密封材料 5 與 5A 之厚度分

別爲 100、350、530、1030μm。該等分別如圖 7 所示設置於 4 邊外周部，自透明基板 1 與 2 之兩面照射波長爲 630nm 之半導體雷射 7、7A 進行接合。雷射之移行速度設爲 8mm/秒。與實施例 2 同樣評價其接著性。使用任何厚度之隔離件 6 時均獲得良好之接著性，可知於透明基板 1 與 2 之間隔較大時，活用隔離件 6 係爲有效。

[實施例 5]

[0058] 本實施例係製作內置多數有機發光二極體（OLED）之顯示器並進行評價。該 OLED 顯示器具有圖 1A、1B 所示之構造。內置之有機元件 3 的 OLED 由於容易因水分或氧而劣化，故以含本低熔點玻璃之密封材料 5 氣密且強固地接合透明基板 1 與 2 相當有效。本實施例中，透明基板 1 與 2 係使用於液晶顯示器中使用之無鹼玻璃。於透明基板 1 之外周部，使用由表 4 所示之 G55 的低熔點玻璃粉末 100 體積份及 $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ 填料粒子 20 體積份、Si 填料粒子 10 體積份、乙基纖維素與丁基卡必醇乙酸酯所成之密封材料糊劑，且如圖 3A、3B 所示將密封材料糊劑塗佈於透明基板 1 之外周部，乾燥後，於大氣中於 400℃燒成密封材料糊劑 30 分鐘，形成密封材料 5。所形成之密封材料之寬度爲 2.5mm，燒成膜厚爲 10μm。另一方面，如圖 4A、4B 所示形成對應於透明基板 2 之像素數之多數 OLED。如圖 5 所示使該透明基板 2 與上述透明基板 1 對向，自透明基板 1 之方向朝向密封材料 5 照射

雷射 7。雷射 7 係使用 805nm 波長之半導體雷射，且邊以 8mm/秒之速移動外周部，邊使透明基板 1 與 2 之外周部接合。

[0059] 進行剛製作後之 OLED 顯示器的亮燈試驗結果，確認沒有問題，而可亮燈。且，接合部之接著性亦良好。接著使該顯示器在 85℃-85% Rh-10 天、25 天及 50 天之條件實施高溫高濕試驗，並進行亮燈試驗。亦加入以作爲比較的樹脂接合之 OLED 顯示器。又，該樹脂接合層之寬度爲 3mm，厚度爲 10μm。10 天之高溫高濕試驗中，所有 OLED 顯示器均沒有問題而可亮燈，但以樹脂接合之顯示器在 25 天以後之亮燈出現較大劣化。此係因爲水分與氧自樹脂接合部導入於顯示器內部，使 OLED 劣化之故。另一方面，本發明即使經 50 天之高溫高濕試驗，亦未見到 OLED 之亮燈劣化，爲良好的試驗結果。此提示維持了良好氣密性之結果。再者高溫高濕試驗後的接合部之接著性評價結果，亦未見到如以樹脂接合般之大幅降低，與試驗前幾乎相同。

[0060] 由上述，可知本發明可有效地應用於 OLED 顯示器。且，當然亦可展現於搭載 OLED 之照明器具等電子零件中。

[實施例 6]

[0061] 本實施例係製作內置有有機色素之色素增感型太陽能電池並進行評價。一般，該太陽能電池係於多數

之氧化鈦（TiO_2）奈米粒子表面形成有機色素分子，對該色素照射光時，經激發之電子朝 TiO_2 注入，邊於該奈米粒子內擴散邊到達電極。另一方面，於相對極，則係電子注入於電解質，使碘（I）還原。藉此可發電。色素增感型太陽能電池由於非真空、低溫製程及不使用矽，故對於低成本化有效，但信賴性爲較大課題。就改善其信賴性而言，密封技術成爲關鍵。由於使用耐熱性低的有機色素或電解質，故密封必須在該等之耐熱溫度以下之低溫進行，一般係以樹脂進行密封。然而，樹脂密封有無法確保長期信賴性之較大問題。

[0062] 本發明以與實施例 5 同樣地應用於色素增感型太陽能電池之密封。透明基板 1 與 2 係使用高透射率之高透明玻璃。對透明基板 1 形成密封材料 5 係使用與實施例 4 相同之密封材料糊劑及相同燒成條件進行。於透明基板 2，形成或設置內置有多數有機色素等之單元（cell），與實施例 5 同樣以雷射照射透明基板 1 與 2 之外周部進行接合。可藉由密封材料 5 強固地接合透明基板 1 與 2，且接著性良好。且，即使與實施例 5 同樣之高溫高濕試驗亦無問題，而維持了良好的氣密性。而且，高溫高濕試驗後之接著性亦良好。再者，亦未見到接合部因碘（I）而腐蝕。然而，電極因碘（I）而腐蝕。由此，除色素增感型太陽能電子之密封以外，本發明之低熔點玻璃亦可展現於電極之被覆。

[0063] 由上述可知，本發明可有效地應用於色素增

感型太陽能電池。另外，不只色素增感型太陽能電池，當然亦可展現於有機太陽能電池等之電子零件。

[實施例 7]

[0064] 本實施例中係製作內置有多數光電轉換元件之以樹脂貼合之太陽能電池並進行評價。作爲光電轉換元件係使用利用單結晶矽基板之兩面受光單元。且，該等單元係以接頭線串聯連接。以往係於兩片透明基板之間藉由EVA片材貼合，端部以鋁框及樹脂密封材料固定。透明基板一般應用透射率高的高透明玻璃。太陽能電池之後發狀況原因幾乎都是水浸透到內部。EVA片材不具有高的氣體阻隔性（氣密性），水分經年累月的慢慢滲透，而有因其水分腐蝕單元間連接之接頭線或其連接部，接著腐蝕單元中形成之電極而斷線之情況。因此，不使水分滲透對於確保太陽能電池之長期信賴性極爲重要。

[0065] 本實施例中，透明基板係使用上述高透明玻璃，貼合之樹脂則使用 EVA 片材。由於所使用之兩面受光單元厚度包含兩面的電極約爲 250μm，以 EVA 片材貼附層於單元兩面爲 250μm 左右，故如圖 2A、2B 所示透過隔離件進行接合。透明基板 1 與 2 之間隔成爲約 500μm，故作爲隔離件 6 係使用寬度爲 3.5mm、厚度爲 470μm 之高透明玻璃。作爲密封材料糊劑，係使用表 4 所示之 G55 的低熔點玻璃粉末、Si 填料粒子、乙基纖維素及丁基卡必醇乙酸酯製作。Si 填料粒子之含量相對於 G55 的低熔點

玻璃 100 體積份爲 15 體積份。首先，利用網版印刷以寬度 3mm 分別於透明基板 1 之外周部與隔離件 6 之單面上塗佈密封材料糊劑，並經乾燥。乾燥後，在大氣中於 400℃燒成密封材料糊劑 30 分鐘，於透明基板 1 上形成密封材料 5，且於隔離件形成密封材料 5A。此時之燒成膜厚分別爲 15μm。將形成有密封材料 5A 之隔離件 6 設置於透明基板 2 上，施加荷重且在大氣中於 400℃加熱 30 分鐘，藉此以密封材料 5A 接著隔離件 6 與透明基板 2。此時爲確保角邊氣密性，而對隔離件 6 彼此之連接孔施加上述 G55 的低熔點玻璃糊劑，同時燒成。在如上述製作之透明基板 1 與 2 之間，以使密封材料 5 與隔離件 6 面對面之方式，設置以接頭線連接之數個兩面受光單元，且以 EVA 片材貼合。接著自透明基板 1 側使 805nm 波長之半導體雷射以 8mm/秒之速度於外周部移動，介隔隔離件 6 以密封材料 5 與 5A 接合透明基板 1 與 2。密封材料 5 與 5A 之氣密性、接著性均良好。相較於樹脂的密封材料，當然可確保更長期之信賴性。

[0066] 本實施例中，係關於使用兩面受光 Si 單元與 EVA 片材之太陽能電池進行說明，但爲可全部適用於如使用樹脂接著、固定單元或透明基板之太陽能電池者。例如，亦可展現於薄膜太陽能電池。

[0067] 以上，針對應用本發明之 OLED 顯示器、色素增感型太陽能電池、Si 太陽能電池加以說明。另一方面，本發明並不限於該等，可適用於內置有低耐熱性之有

機元件或有機材料的所有電子零件，且爲可顯著提高該電子零件之信賴性者。

[0068]

[表1]

表1

【實施例】玻璃編號		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特性溫度（℃）	轉移點 T_g	275	284	283	282	272	286	300	288	293	292	284	300	316	274	287	297
	降伏點 M_g	294	304	305	307	291	313	319	311	315	316	308	321	332	295	302	313
	軟化點 T_s	335	344	346	352	333	354	368	357	351	359	348	359	375	337	355	364
	結晶化溫度 T_{cry}	408	410	412	402	467	>500	>500	430	414	431	>500	465	486	373	418	490
熱膨脹係數（$\times 10^{-7}$/℃）		97	92	99	94	100	95	90	90	94	97	98	85	81	98	95	88
熱膨脹特性溫度（℃）	轉移溫度 T_G	280	289	290	292	275	296	309	298	301	300	293	307	324	279	296	305
	變形溫度 A_T	312	325	330	332	310	332	348	328	336	336	328	346	359	312	337	341
耐濕性（85℃-85%Rh-10天）		○	△	△	△	○	○	△	○	○	○	△	○	○	△	△	△
因雷射照射之軟化流動性	405nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	532nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	630nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	805nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	1064nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0069]

[表2]

表2

【實施例】玻璃編號		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特性溫度(°C)	軟移點 T_g	282	280	295	308	306	300	295	295	306	301	294	293	297	290	299	310
	降伏點 M_g	301	302	310	324	323	322	321	321	328	330	320	312	319	314	320	334
	軟化點 T_s	348	340	355	374	371	361	365	367	373	372	361	355	358	360	360	373
	結晶化溫度 T_{cry}	410	382	>500	455	>500	430	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	440	>500	>500
熱膨脹係數($\times 10^{-7}$/°C)		98	100	99	83	83	97	93	93	98	95	100	96	97	94	96	83
熱膨脹特性溫度(°C)	軟移溫度 T_G	289	283	301	317	316	308	304	305	313	310	303	302	304	296	303	319
	變形溫度 A_T	324	317	336	356	355	340	340	343	351	347	339	340	343	333	340	359
耐濕性(85°C-85%Rh-10天)		○	△	○	△	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	△	○
因留射照射之軟化流動性	405nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	532nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	630nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	805nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	1064nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0070]

[0071]

[表3]

表3

【實施例】玻璃編號		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/cm³)		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特性溫度(℃)	轉移點T_g	293	298	317	290	305	312	311	315	317	315	310	319	318	307	309	305
	降伏點M_g	322	324	335	312	328	331	333	338	345	336	330	342	340	332	330	331
	軟化點T_s	362	370	380	346	368	374	375	376	380	377	375	380	376	368	362	374
	結晶化溫度T_{cry}	>500	>500	451	>500	>500	478	>500	>500	469	475	>500	490	481	440	439	494
熱膨脹係數(×10⁻⁷/℃)		100	97	81	99	86	84	78	80	82	86	81	90	93	94	97	77
熱膨脹特性溫度(℃)	轉移溫度T_G	298	309	322	298	314	319	322	323	331	322	319	328	325	314	313	308
	變形溫度A_T	336	345	364	341	347	349	355	352	362	357	360	358	361	356	350	342
耐濕性(85℃-85%Rh-10天)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
因雷射照射之軟化流動性	405nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	532nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	630nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	805nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	1064nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[表4]

表4

【實施例】玻璃編號		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特性溫度(℃)	轉移點T_g	320	296	297	286	304	305	310	311	295	304	300	296	284	309	305	310
	降伏點M_g	346	314	315	312	322	229	332	333	321	323	331	228	305	325	320	323
	軟化點T_s	380	355	364	356	370	368	375	380	366	369	375	371	349	379	374	377
	結晶化溫度T_{crv}	472	>500	494	428	>500	>500	443	405	471	469	>500	>500	477	475	>500	>500
熱膨脹係數($\times 10^{-7}$/℃)		82	96	100	98	96	88	78	76	100	95	76	78	100	90	92	98
熱膨脹特性溫度(℃)	轉移溫度T_G	332	297	303	291	307	315	314	315	299	308	305	302	290	312	310	312
	變形溫度A_T	366	333	340	332	345	351	354	355	337	347	350	345	316	337	339	335
耐濕性(85℃-85%Rh-10天)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
因留射照射之軟化流動性	405nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	532nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	630nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	805nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	1064nm波長	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0072]

[表5]

表5

【比較例】玻璃編號		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/cm³)		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特性溫度(℃)	轉移點T_g	298	303	304	278	373	298	279	285	308	323	351	336	293	338	354	360
	降伏點M_g	321	325	323	298	393	318	299	311	336	343	374	359	309	362	375	385
	軟化點T_s	378	374	401	340	445	367	340	353	385	390	424	401	358	428	415	447
	結晶化溫度T_{cry}	490	>500	439	396	>500	409	>500	>500	>500	498	469	>500	>500	460	>500	>500
熱膨脹係數(×10-7/℃)		89	95	82	105	78	104	105	110	103	77	75	80	125	105	79	100
熱膨脹特性溫度(℃)	轉移溫度T_G	306	307	307	283	372	303	284	289	315	331	356	344	296	347	365	361
	變形溫度A_T	347	348	350	334	413	341	318	328	358	371	397	388	333	388	395	414
耐濕性(85℃-85%Rh-10天)		×	×	×	×	△	×	×	×	×	×	○	×	○	×	△	×
因留射照射之軟化流動性	405nm波長	○	○	×	●	×	●	●	●	△△	△	×	×	●	×	×	×
	532nm波長	○	○	○	●	△	●	●	●	●	○	○	○	●	△△	△	△
	630nm波長	○	○	×	●	×	●	●	●	△△	△	×	×	●	×	×	×
	805nm波長	○	○	△	●	×	●	●	●	●	△	△	△	●	×	△	×
	1064nm波長	○	○	○	●	△	●	●	●	●	○	△	○	●	△△	○	×

[0073]

[表 6]

表 6

		燒成膜厚:5μm		燒成膜厚:10μm		燒成膜厚:20μm		燒成膜厚:30μm	
		氣密性	接著性	氣密性	接著性	氣密性	接著性	氣密性	接著性
照射雷射波長	405nm	○	○	○	○	○	○	×	×
	532nm	○	○	○	○	○	○	○	○
	630nm	○	○	○	○	○	○	×	×
	805nm	○	○	○	○	○	○	○	×
	1064nm	○	○	○	○	○	○	○	○

[0074]

[表 7]

表 7

填料粒子	15 體積份		25 體積份		35 體積份		45 體積份	
	氣密性	接著性	氣密性	接著性	氣密性	接著性	氣密性	接著性
$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$	○	○	○	○	○	○	○	△
Nb_2O_5	○	○	○	○	○	○	○	△
Si	○	○	○	○	○	○	○	△

【符號說明】

[0075]

1,2：透明基板

3：有機構件

5,5A：密封材料

6：隔離件

7,7A：雷射

8：玻璃壓粉成形體

第 102103488 號　　民國 103 年 10 月 23 日修正

申請專利範圍

1. 一種電子零件，其係在 2 片透明基板之間具有有機構件，且以含低熔點玻璃之密封材料接合前述 2 片透明基板之外周部之電子零件，其中前述低熔點玻璃包含氧化釩（V_2O_5）、氧化碲（TeO_2）、氧化磷（P_2O_5）及氧化鐵（Fe_2O_3），且以如下之氧化物換算，爲 $V_2O_5+TeO_2+P_2O_5+Fe_2O_3 \geqq 75$ 質量%，

$V_2O_5>TeO_2>P_2O_5 \geqq Fe_2O_3$（質量%）；

前述低熔點玻璃以如下之氧化物換算，V_2O_5 爲 35~55 質量%，TeO_2 爲 19~30 質量%，P_2O_5 爲 7~17 質量%，Fe_2O_3 爲 5~15 質量%；且

前述低熔點玻璃進一步含有氧化鎢（WO_3）、氧化鉬（MoO_3）、氧化鈮（Nb_2O_5）、氧化鉭（Ta_2O_5）、氧化錳（MnO_2）、氧化銻（Sb_2O_3）、氧化鉍（Bi_2O_3）、氧化鋅（ZnO）、氧化鋇（BaO）、氧化鍶（SrO）、氧化銀（Ag_2O）及氧化鉀（K_2O）中之任一種以上，且以如下之氧化物換算，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 中之一種以上之合計爲 25 質量%以下。

2. 如請求項 1 之電子零件，其中前述低熔點玻璃以如下之氧化物換算，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 中之一種以上之合計爲 20 質量%以下。

3. 如請求項 1 之電子零件，其係藉由照射 400~

1100nm 之波長範圍的雷射，使前述低熔點玻璃軟化流動。

4. 如請求項 1 之電子零件，其中前述低熔點玻璃之轉移點爲 320℃以下及軟化點爲 380℃以下。

5. 如請求項 1 之電子零件，其中前述低熔點玻璃之 30~250℃之熱膨脹係數爲 100×10^{-7}/℃以下。

6. 如請求項 1 之電子零件，其中前述密封材料包含填料，前述填料爲磷酸鎢酸鋯（$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$）、氧化鈮（Nb_2O_5）、矽（Si）中之一種以上。

7. 如請求項 6 之電子零件，其中前述填料之含量相對於前述低熔點玻璃 100 體積份爲 35 體積份以下。

8. 如請求項 1 之電子零件，其中接合前述 2 片透明基板之外周部之前述密封材料之厚度爲 20μm 以下。

9. 如請求項 1 之電子零件，其中前述 2 片透明基板之間隔爲 100μm 以上，前述 2 片透明基板之外周部係介隔著隔離件以前述密封材料接合，且接合前述 2 片透明基板之各片與前述隔離件之前述密封材料之厚度爲 20μm 以下。

10. 如請求項 9 之電子零件，其中前述透明基板與隔離件係玻璃製。

11. 如請求項 9 之電子零件，其中前述透明基板與隔離件爲樹脂製。

12. 如請求項 1 之電子零件，其中前述有機構件爲有機發光二極體、有機色素、光電轉換元件之任一者。

13. 一種密封材料糊劑，其爲包含低熔點玻璃、樹脂

黏結劑及溶劑之密封材料糊劑，其中前述低熔點玻璃包含氧化釩（V_2O_5）、氧化碲（TeO_2）、氧化磷（P_2O_5）及氧化鐵（Fe_2O_3），且以如下之氧化物換算，爲 $V_2O_5+TeO_2+P_2O_5+Fe_2O_3 \geqq 75$ 質量%，

$V_2O_5>TeO_2>P_2O_5 \geqq Fe_2O_3$（質量%）；

前述低熔點玻璃以如下之氧化物換算，V_2O_5 爲 35~55 質量%，TeO_2 爲 19~30 質量%，P_2O_5 爲 7~17 質量%，Fe_2O_3 爲 5~15 質量%；且

前述低熔點玻璃進一步含有氧化鎢（WO_3）、氧化鉬（MoO_3）、氧化鈮（Nb_2O_5）、氧化鉭（Ta_2O_5）、氧化錳（MnO_2）、氧化銻（Sb_2O_3）、氧化鉍（Bi_2O_3）、氧化鋅（ZnO）、氧化鋇（BaO）、氧化鍶（SrO）、氧化銀（Ag_2O）及氧化鉀（K_2O）中之任一種以上，且以如下之氧化物換算，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 中之一種以上之合計爲 25 質量%以下。

14. 如請求項 13 之密封材料糊劑，其中前述低熔點玻璃之轉移點爲 320℃以下及軟化點爲 380℃以下。

15. 如請求項 13 之密封材料糊劑，其中前述低熔點玻璃之 30~250℃之熱膨脹係數爲 100×10^{-7}/℃以下。

16. 如請求項 13 之密封材料糊劑，其進一步包含填料，前述填料爲磷酸鎢酸鋯（$Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$）、氧化鈮（Nb_2O_5）、矽（Si）中之一種以上。

17. 如請求項 16 之密封材料糊劑，其中前述填料之

含量相對於前述低熔點玻璃之粉末 100 體積份爲 35 體積份以下。

18. 一種電子零件之製法，其爲在 2 片透明基板之間具有有機構件，且以含低熔點玻璃之密封材料接合前述 2 片透明基板之外周部之電子零件之製法，其具有

將如請求項 13 之密封材料糊劑塗佈於玻璃製之前述透明基板之外周部之步驟；將前述密封材料糊劑乾燥後以燒成爐或照射 400~1100nm 之波長範圍的雷射進行燒成，以形成密封材料之步驟；將前述玻璃製之透明基板之形成有前述密封材料之面與其他玻璃製或樹脂製之前述透明基板呈對向，且固定 2 片前述透明基板之步驟；及使 400~1100nm 之波長範圍之雷射穿透前述透明基板而照射至前述密封材料，使前述低熔點玻璃軟化流動之步驟。

19. 一種電子零件之製法，其爲在 2 片透明基板之間具有有機構件，且以含低熔點玻璃之密封材料接合前述 2 片透明基板之外周部之電子零件之製法，其具有

將如請求項 13 之密封材料糊劑塗佈於樹脂製之透明基板之外周部之步驟；使前述密封材料糊劑乾燥後藉由照射 400~1100nm 之波長範圍之雷射進行燒成，以形成密封材料之步驟；使前述樹脂製之透明基板之形成有前述密封材料之面與其他玻璃製或樹脂製之前述透明基板呈對向，且固定 2 片前述透明基板之步驟；及使 400~1100nm 之波長範圍之雷射穿透前述透明基板而照射至前述密封材料，使前述低熔點玻璃軟化流動之步驟。

20. 一種電子零件之製法，其爲在 2 片透明基板之間具有有機構件，且以含低熔點玻璃之密封材料接合前述 2 片透明基板之外周部之電子零件之製法，其具有

將如請求項 13 之密封材料糊劑塗佈於棒狀之玻璃隔離件之至少接合面上之步驟；使前述密封材料糊劑乾燥後以燒成爐或照射 400~1100nm 之波長範圍之雷射進行燒成，以形成密封材料之步驟；將前述玻璃隔離件固定在玻璃製之前述透明基板與其他玻璃製或樹脂製之前述透明基板之外周部之間之步驟；及使 400~1100nm 之波長範圍之雷射穿透前述透明基板而照射至前述密封材料，使前述低熔點玻璃軟化流動之步驟。

21. 一種電子零件之製法，其爲在 2 片透明基板之間具有有機構件，且以含低熔點玻璃之密封材料接合前述 2 片透明基板之外周部之電子零件之製法，其具有

將如請求項 13 之密封材料糊劑塗佈於棒狀之樹脂隔離件之至少接合面上之步驟；使前述密封材料糊劑乾燥後藉由照射 400~1100nm 之波長範圍之雷射進行燒成，以形成密封材料之步驟；將前述樹脂隔離件固定在樹脂製之前述透明基板與其他玻璃製或樹脂製之前述透明基板之外周部之間之步驟；及使 400~1100nm 之波長範圍之雷射穿透前述透明基板而照射至前述密封材料，使前述低熔點玻璃軟化流動之步驟。

圖式

圖 1A

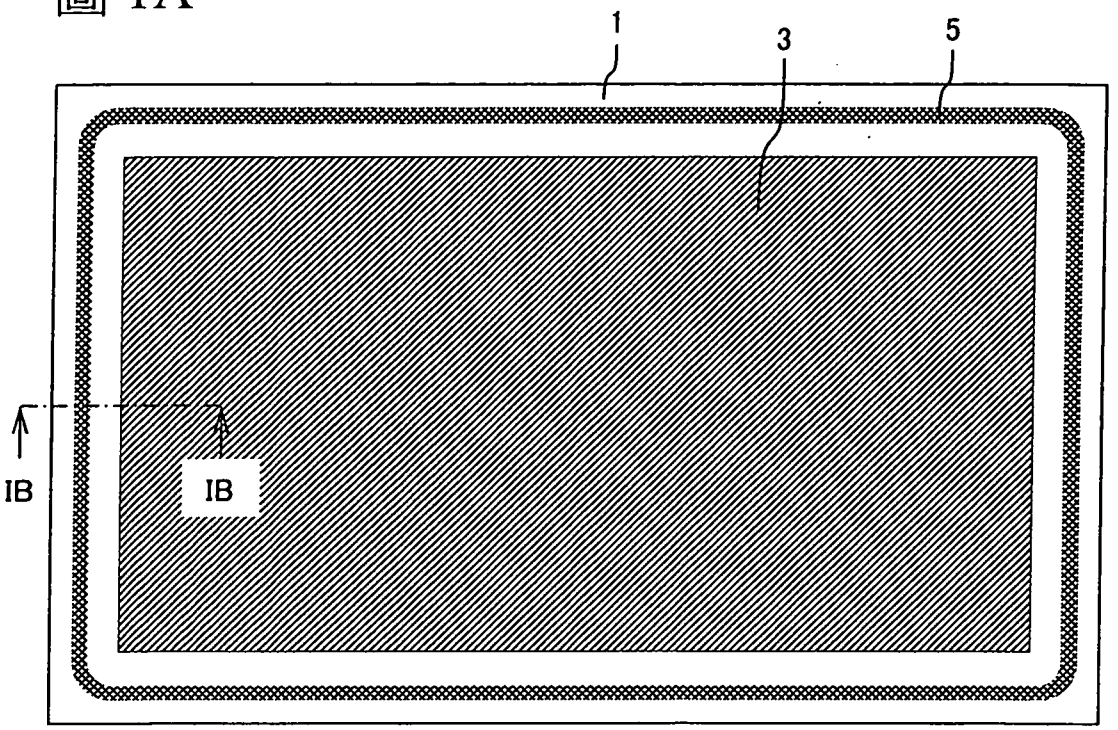


圖 1B

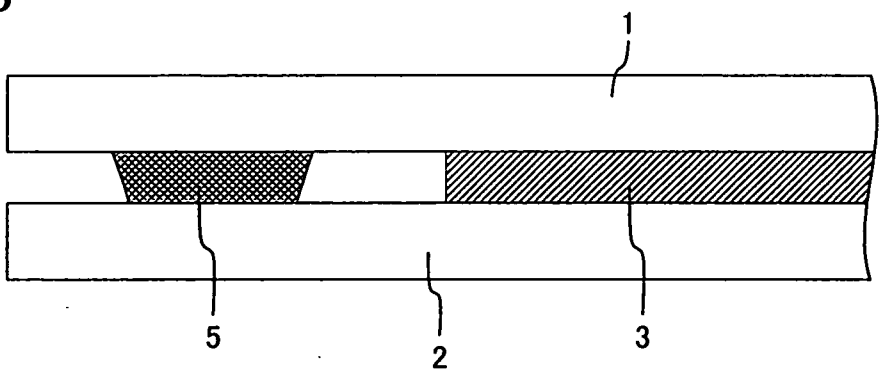


圖 2A

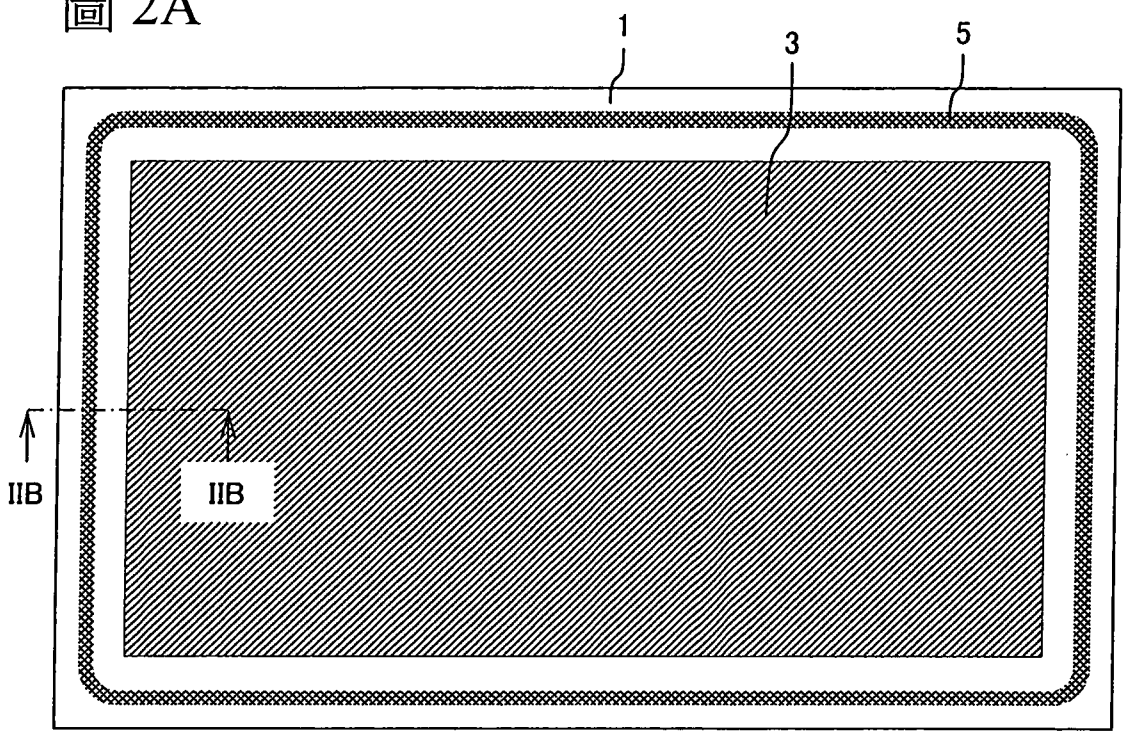


圖 2B

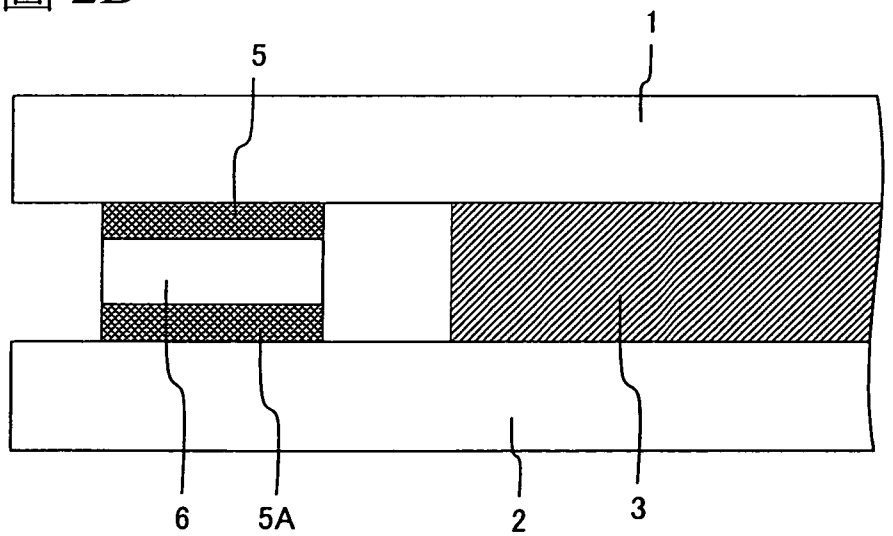


圖 3A

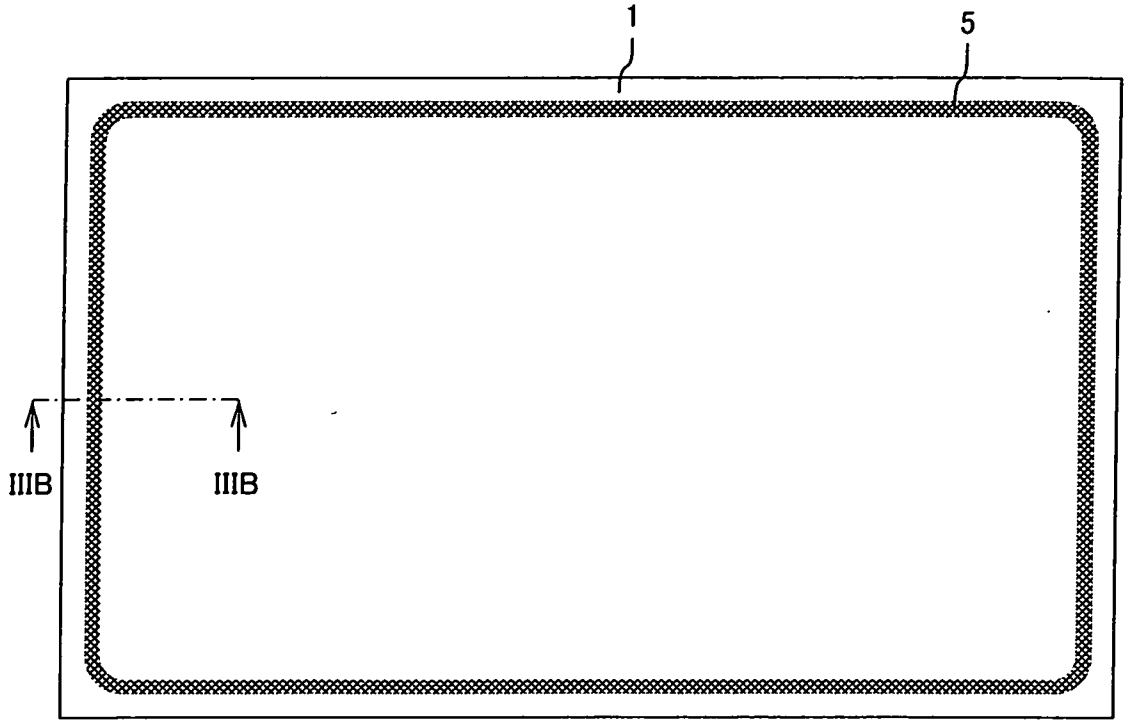


圖 3B

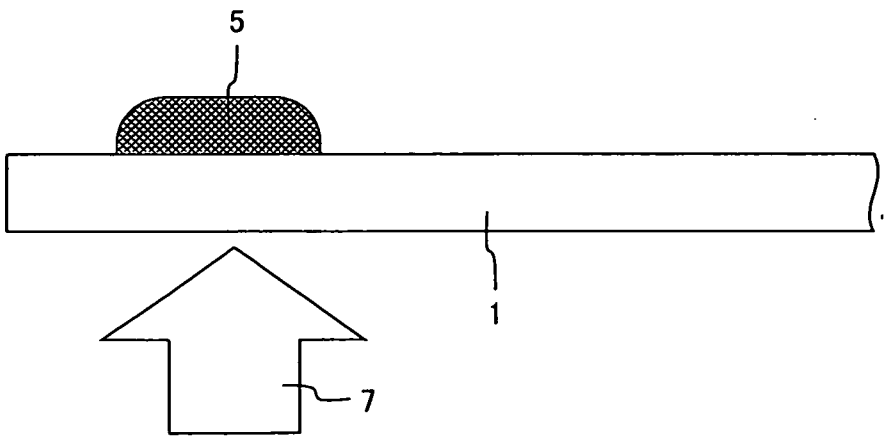


圖 4A

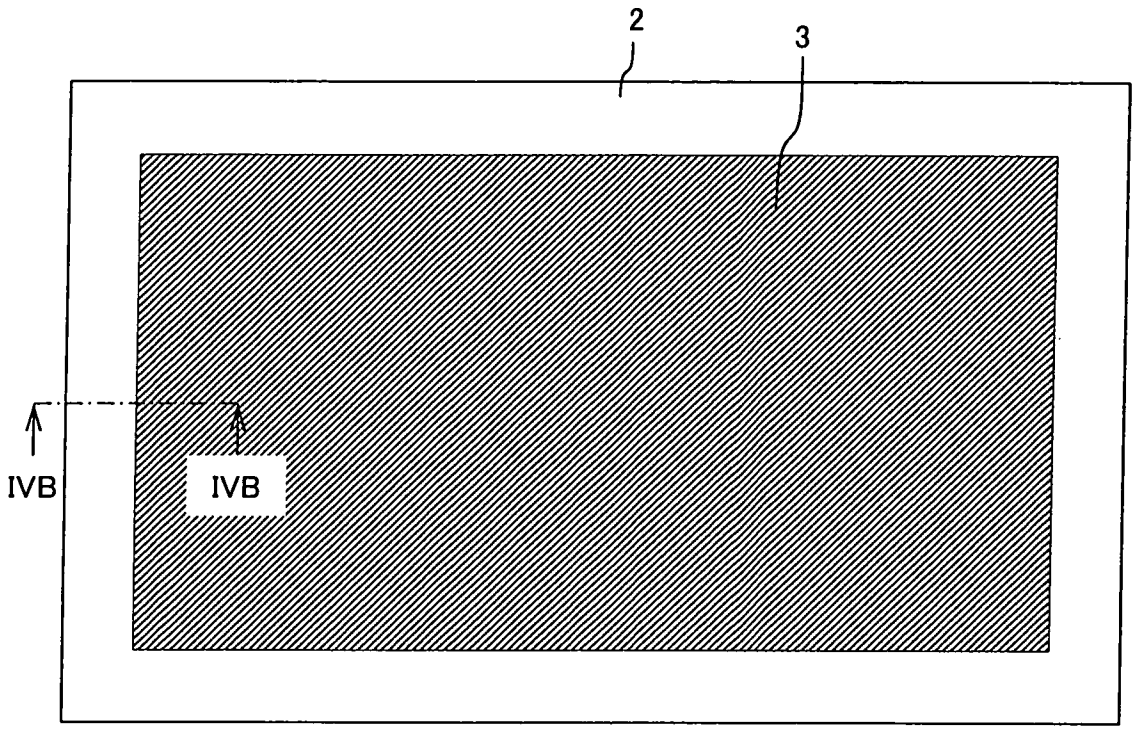


圖 4B

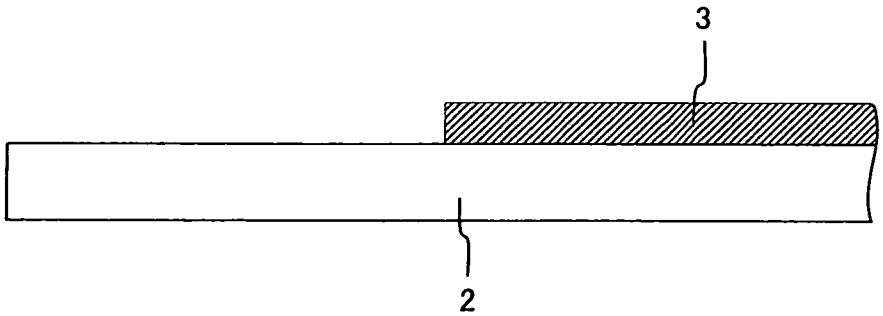


圖 5

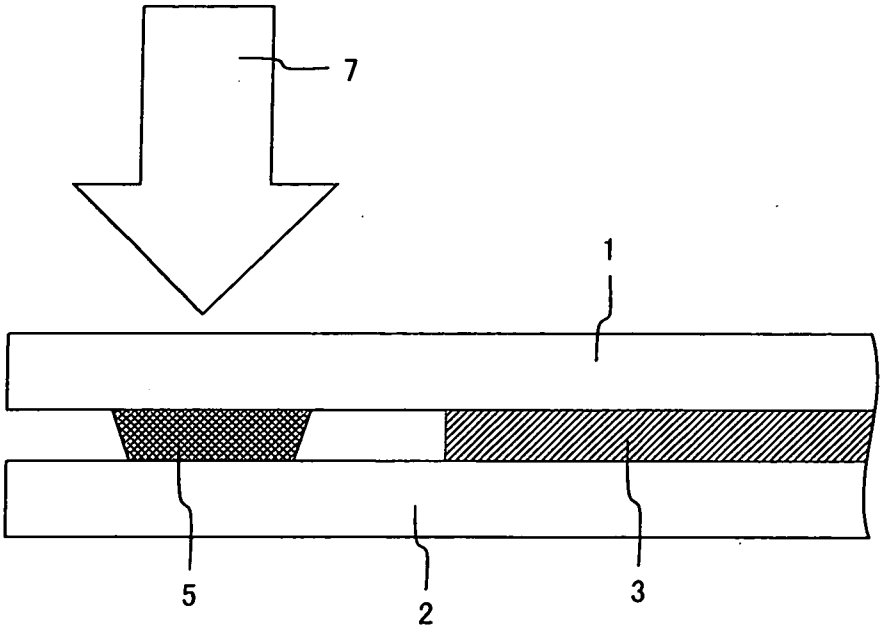


圖 6

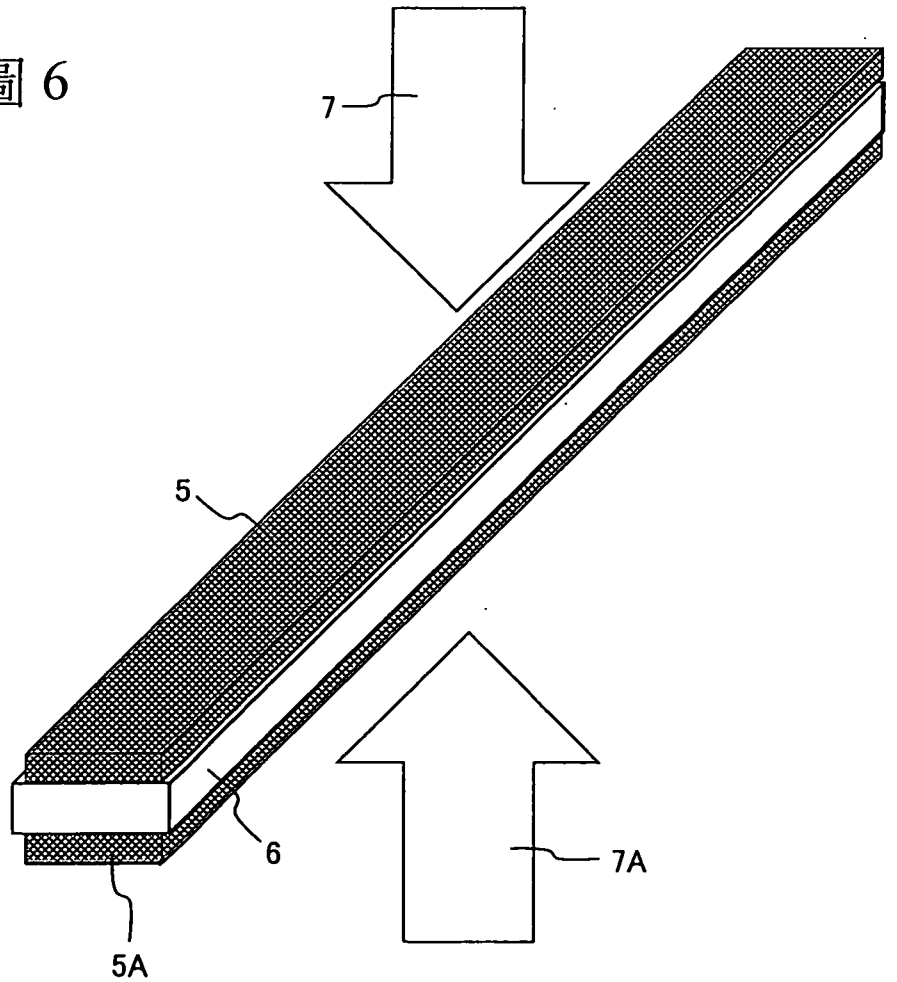


圖 7

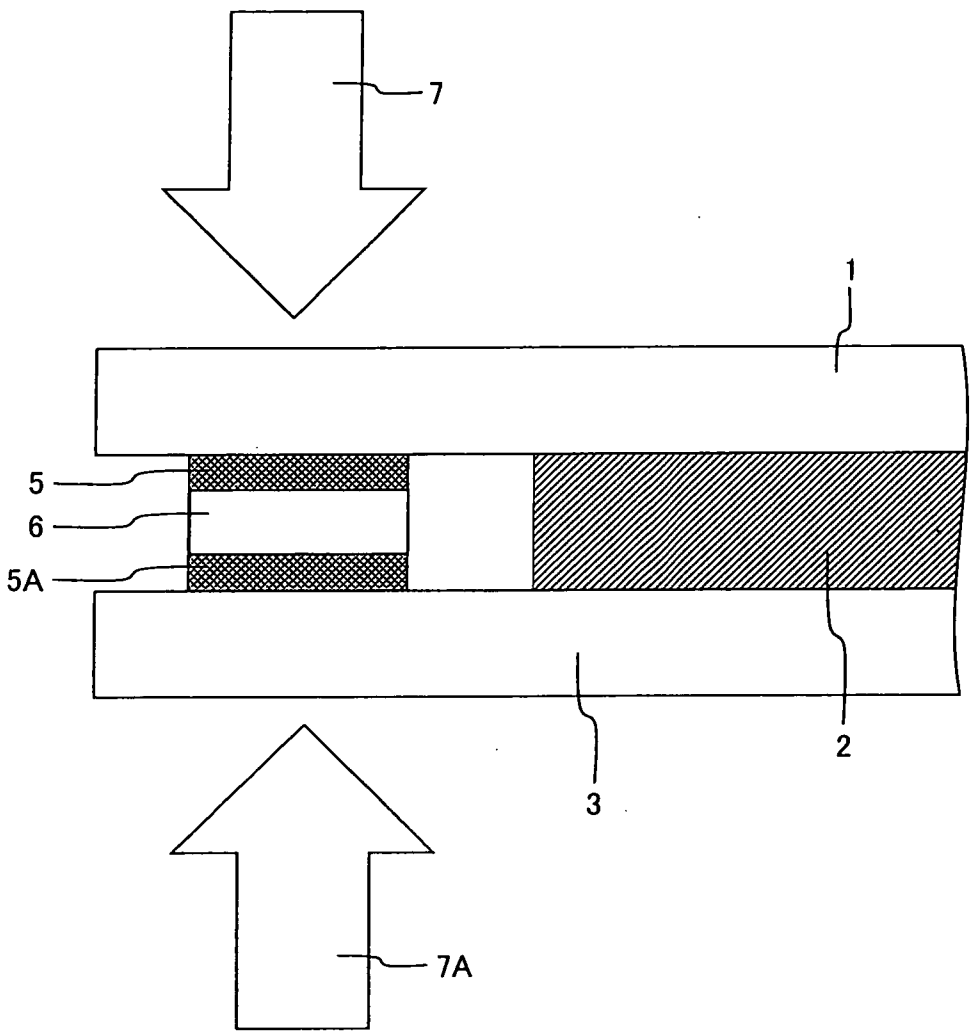


圖 8

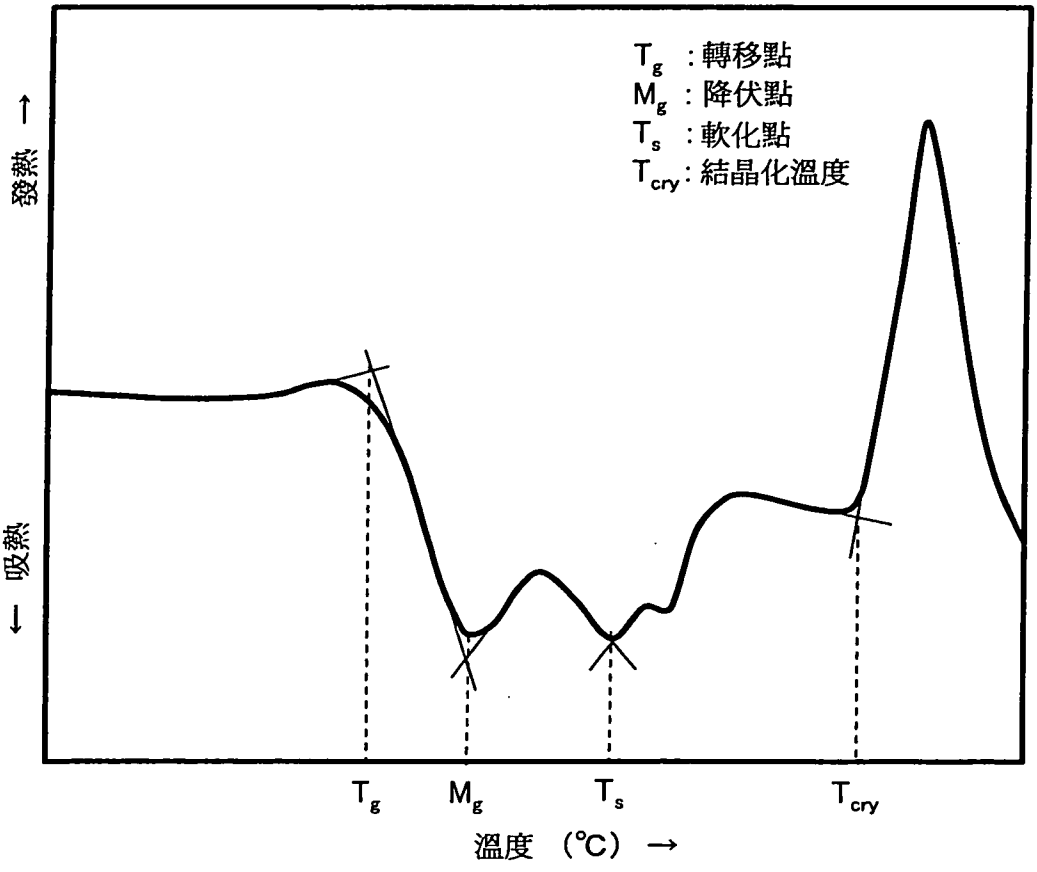


圖 9

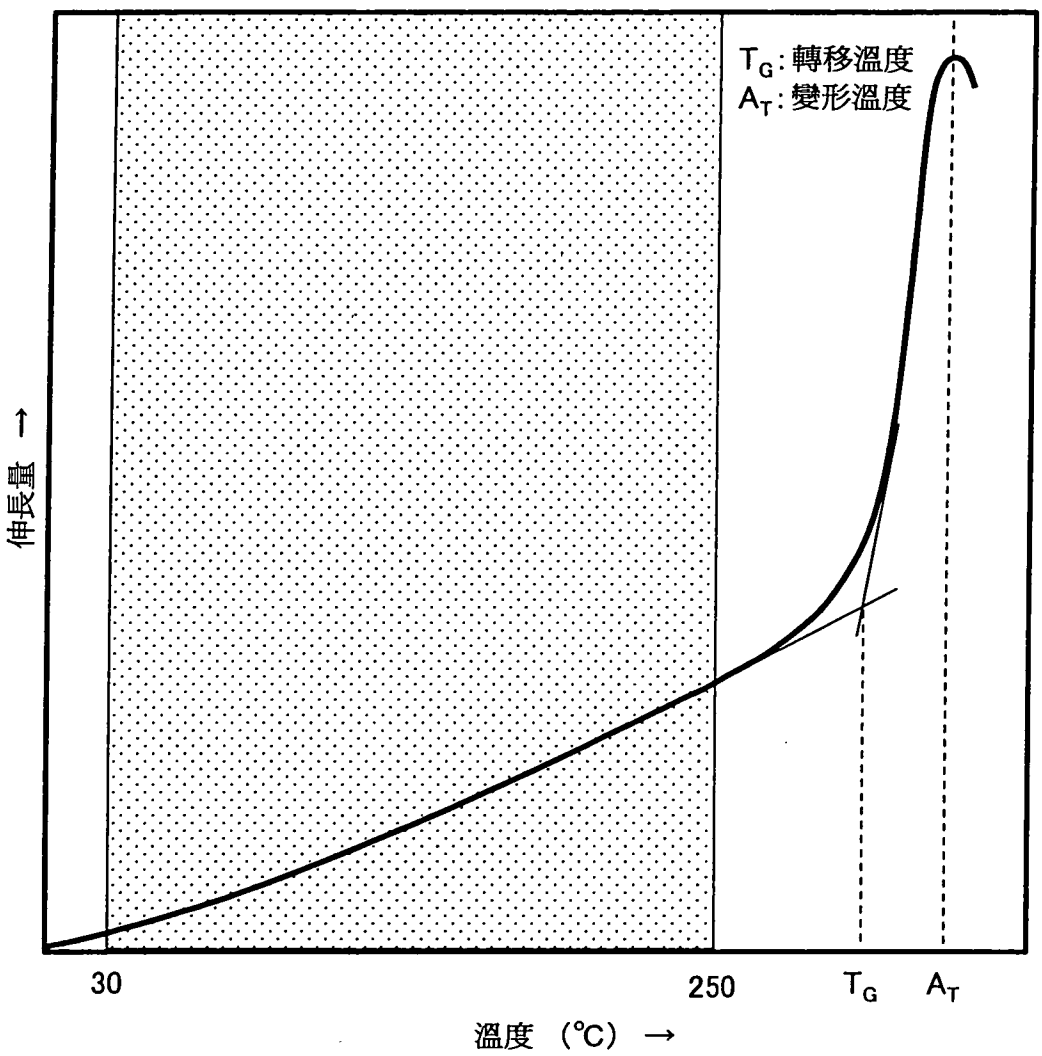


圖 10

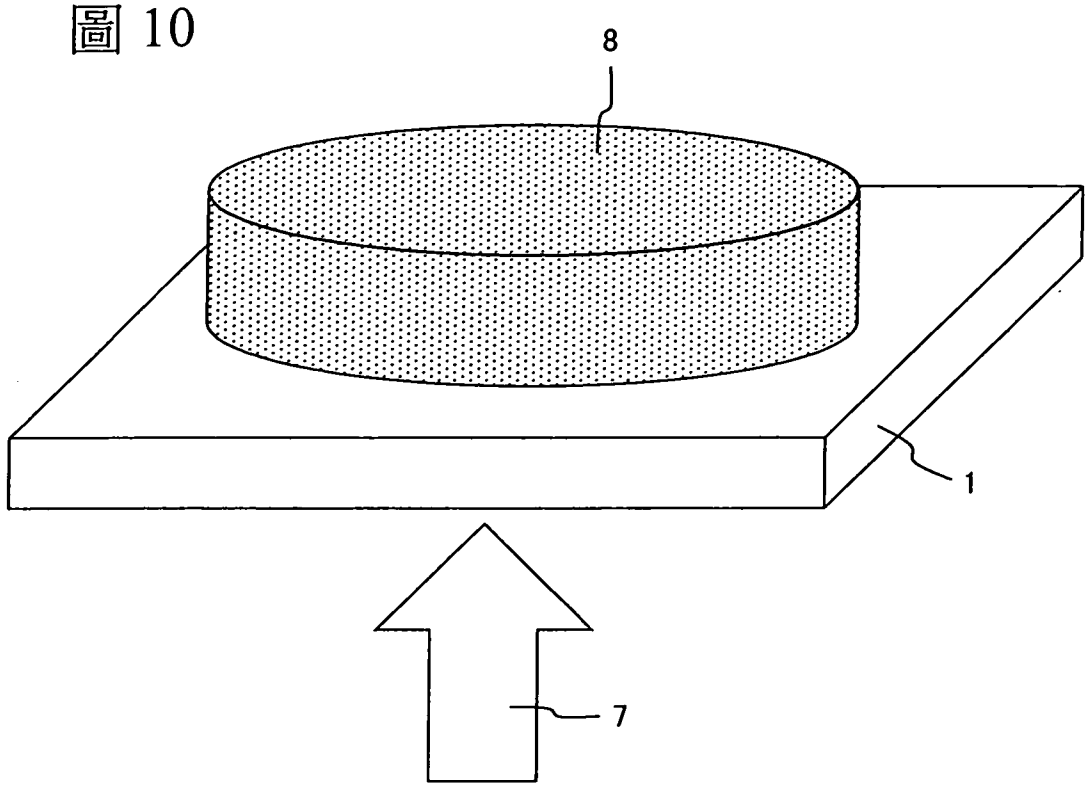


圖 11

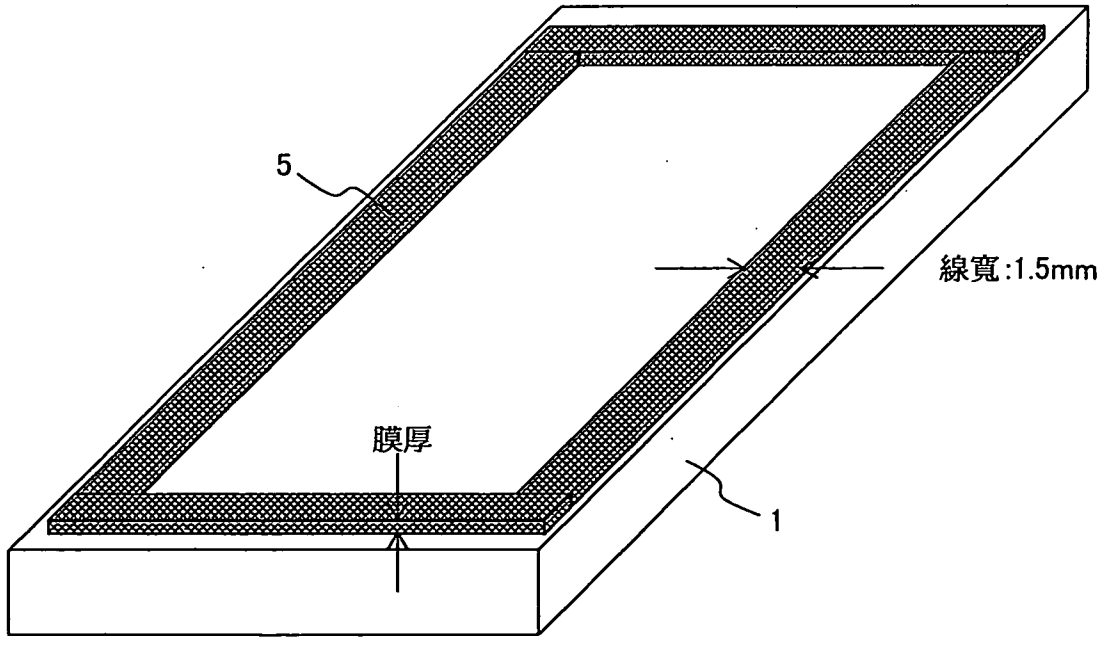


圖 12

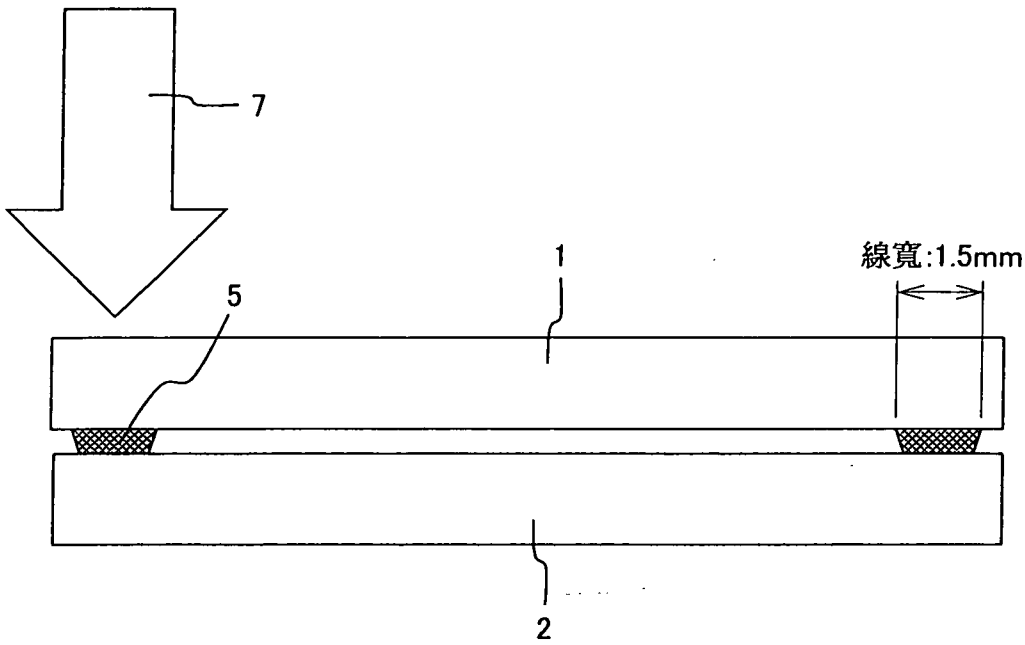
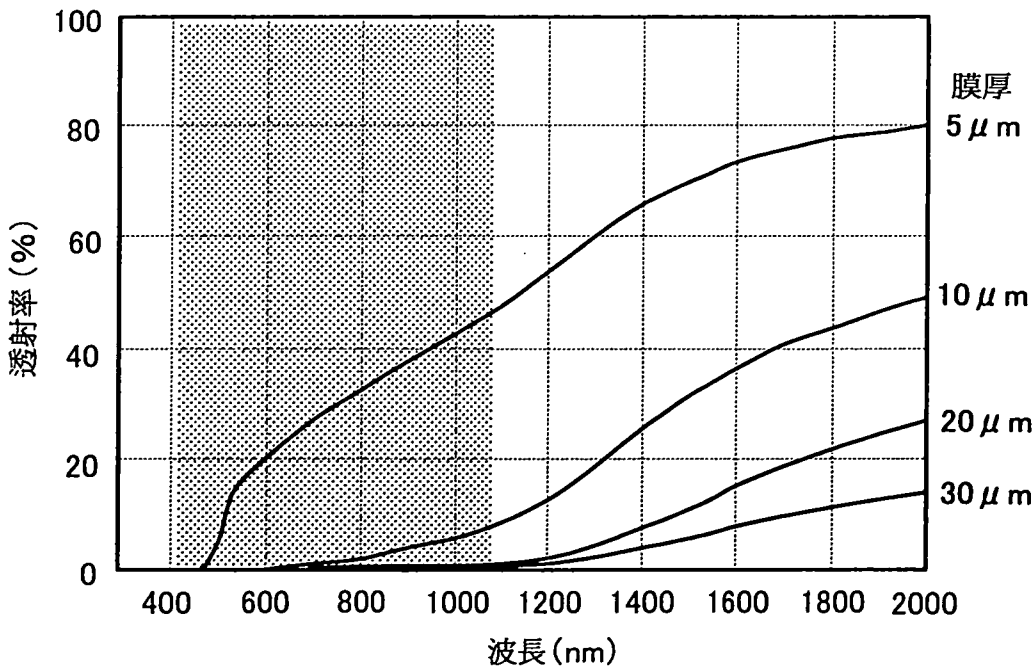

7
1
線寬:1.5mm
5
2

圖 13


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