(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 11 月 11 日(11.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/128679 A1

(51) 国際特許分類:
*C03C 27/06* (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
*C03C 8/24* (2006.01) *H05B 33/04* (2006.01)
*H01J 9/26* (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
*H01L 31/042* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/057830

(22) 国際出願日: 2010 年 5 月 7 日(07.05.2010)

(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 2009-113282 2009 年 5 月 8 日(08.05.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川浪 壮平 (KAWANAMI, Sohei) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 井出 旭 (IDE, Asahi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町１７番地 ＳＩＡ神田スクエア４階 Tokyo (JP).

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

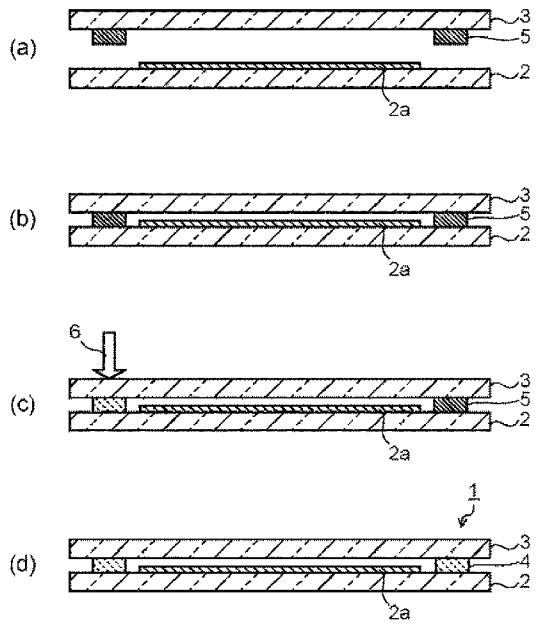
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR),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

[続葉有]

(54) **Title**: GLASS MEMBER WITH SEALING MATERIAL LAYER, ELECTRONIC DEVICE USING SAME, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 発明の名称 : 封着材料層付きガラス部材とそれを用いた電子デバイスおよびその製造方法

[図2]




(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to suppress cracking and breaking of a glass substrate and to suppress separation of a thin film that is formed on the surface of the glass substrate, when the glass substrate is subjected to local heat sealing such as laser sealing. Specifically, a glass substrate (3) has a sealing region. The sealing region is provided with a sealing material layer (5) which is composed of a fired layer of a sealing glass material that contains a sealing glass, a low expansion filler and an electromagnetic wave absorbing material. The sealing material layer (5) contains 10-30% by volume of air bubbles, while containing 50-200 ppm by mass of carbon. The glass substrate (3) and a glass substrate (2), which has an element formation region that is provided with an electronic element, are laminated, and then the space between the glass substrates (2, 3) is sealed by melting the sealing material layer (5) by irradiating the sealing material layer (5) with an electromagnetic wave (6) such as laser light.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/128679 A1

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

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

レーザ封着等の局所加熱封着を適用するにあたって、ガラス基板のクラックや割れ、さらにガラス基板の表面に形成された薄膜の剥がれ等を抑制する。 ガラス基板３は封止領域を有する。封止領域には封着ガラスと低膨張充填材と電磁波吸収材とを含有する封着用ガラス材料の焼成層からなる封着材料層５が設けられている。封着材料層５は体積割合で１０～３０%の範囲の気泡を含むと共に、質量割合で５０～２００ｐｐｍの範囲の炭素を含有する。このようなガラス基板３と電子素子を備える素子形成領域を有するガラス基板２とを積層し、封着材料層５にレーザ光等の電磁波６を照射して溶融させることによって、ガラス基板２、３間を封着する。

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# 封着材料層付きガラス部材とそれを用いた電子デバイスおよびその製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は封着材料層付きガラス部材とそれを用いた電子デバイスおよびその製造方法に関する。

## 背景技術

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

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

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

きる反面、封着時にガラス基板にクラックや割れ等が生じたり、またガラス基板の表面に形成された配線層（導電膜）等に剥離が生じやすいという難点を有する。レーザ封着を適用する場合、まず封止用ガラス基板の封止領域にレーザ吸収材を含む封着用ガラス材料を焼き付けて枠状の封着用ガラス材料層を形成する。次いで、封止用ガラス基板と素子用ガラス基板とを封着用ガラス材料層を介して積層した後、封止用ガラス基板側からレーザ光を照射して、封着用ガラス材料層を加熱、溶融させてガラス基板間を封止する。

[0005] レーザ光は枠状の封着用ガラス材料層に沿って走査しながら照射される。封着用ガラス材料層はレーザ光の照射部分が局部的に加熱されて溶融し、レーザ光の照射が終了した時点から急冷されて固化する。この際に、封着用ガラス材料層は３０～５０%程度の膜厚減少を伴って溶融・固化する。封着用ガラス材料層の膜厚減少はレーザ光の照射部分で局部的に連続して発生するため、ガラス基板の表面に形成された配線層等に剥離力として作用する。その結果、配線層等の剥離やそれに伴う気密性の低下等の問題が生じる。さらに、ガラス基板には封着用ガラス材料層の減少した膜厚分に基づく応力が付加される。この応力は局部に対して急激に加えられるため、ガラス基板にクラックや割れ等が生じやすい。

[0006] このように、２枚のガラス基板間の封止にレーザ封着等の局所加熱封着を適用した場合、溶融・固化時の封着用ガラス材料層の膜厚減少に伴って、その表面に形成された配線層等を含めてガラス基板に様々な不都合が生じるおそれがある。すなわち、封着用ガラス材料層の膜厚減少は、ガラス基板自体のクラックや割れ、またガラス基板の表面に形成された配線層等の薄膜の剥離の発生原因となる。これらによって、ＯＥＬＤ、ＰＤＰ、ＬＣＤ等のＦＰＤ、あるいは太陽電池の気密性やその信頼性が低下する。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0007] 特許文献1：特表２００６－５２４４１９号公報

特許文献2：特開２００８－１１５０５７号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、２枚のガラス基板間の封着に局所加熱を適用するにあたって、ガラス基板のクラックや割れ等の不具合の発生を抑制することによって、ガラス基板間の封止性やその信頼性を高めることを可能にした封着材料層付きガラス部材、係る封着材料層付きガラス部材の製造方法、さらにそのような封着材料層付きガラス部材を用いることによって、気密性やその信頼性を高めた電子デバイスとその製造方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明の態様に係る封着材料層付きガラス部材は、封止領域を有するガラス基板と、前記ガラス基板の前記封止領域上に設けられ、封着ガラスと低膨張充填材と電磁波吸収材とを含有する封着用ガラス材料の焼成層からなる封着材料層とを具備し、前記封着材料層は、体積割合で１０～３０%の範囲の気泡を含むと共に、質量割合で５０～２００ｐｐｍの範囲の炭素を含有することを特徴としている。

本発明の態様に係る封着材料層付きガラス部材の製造方法は、封止領域を有するガラス基板の前記封止領域上に、封着ガラスと低膨張充填材と電磁波吸収材とを含有する封着用ガラス材料層を形成し、次いで前記封着用ガラス材料層を焼成して、体積割合で１０～３０%の範囲の気泡を含むと共に、質量割合で５０～２００ｐｐｍの範囲の炭素を含有する封着材料層とすることを特徴としている。

[0010] 本発明の態様に係る電子デバイスは、電子素子を備える素子形成領域と、前記素子形成領域の外周側に設けられた第１の封止領域とを有する第１のガラス基板と、前記第１のガラス基板の前記第１の封止領域に対応する第２の封止領域を有し、前記第２の封止領域を有する表面が前記第１のガラス基板の前記第１の封止領域を有する表面と対向するように配置された第２のガラス基板と、前記第１のガラス基板と前記第２のガラス基板との間を封止するように、前記第１の封止領域と前記第２の封止領域との間に形成され、封着

ガラスと低膨張充填材と電磁波吸収材とを含有する封着用ガラス材料の溶融固着層からなる封着層とを具備し、前記封着層は体積割合で１０～３５%の範囲の気泡を含み、かつ前記気泡の大きさが０．１～１００μｍの範囲であることを特徴としている。

[0011] 本発明の態様に係る電子デバイスの製造方法は、電子素子を備える素子形成領域と、前記素子形成領域の外周側に設けられた第１の封止領域とを有する第１のガラス基板を用意し、前記第１のガラス基板の前記第１の封止領域に対応する第２の封止領域と、前記第２の封止領域上に形成され、封着ガラスと低膨張充填材と電磁波吸収材とを含有する封着用ガラス材料の焼成層からなり、かつ体積割合で１０～３０%の範囲の気泡を含むと共に、質量割合で５０～２００ｐｐｍの範囲の炭素を含有する封着材料層とを有する第２のガラス基板を用意し、前記第１のガラス基板と前記第２のガラス基板とを、前記第１の封止領域を有する表面と前記第２の封止領域を有する表面とが対向するように、前記封着材料層を介して積層し、次いで、前記第１のガラス基板または前記第２のガラス基板を通して前記封着材料層に電磁波を照射して局所的に加熱し、前記封着材料層中の前記気泡の少なくとも一部を成長させつつ、前記封着材料層を溶融させて前記第１のガラス基板と前記第２のガラス基板との間を封止する封着層を形成する、ことを特徴としている。

## 発明の効果

[0012] 本発明の態様に係る封着材料層付きガラス部材とその製造方法によれば、局所加熱を適用した封着時におけるガラス基板のクラックや割れ等の不具合を再現性よく抑制することができる。従って、本発明の態様に係る電子デバイスとその製造方法によれば、気密性やその信頼性を向上させることが可能になる。

## 図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の実施形態による電子デバイスの構成を示す断面図である。

[図2]本発明の実施形態による電子デバイスの製造工程を示す断面図である。

[図3]図２に示す電子デバイスの製造工程で使用する第１のガラス基板を示す

平面図である。

[図4]図３のＡ－Ａ線に沿った断面図である。

[図5]図２に示す電子デバイスの製造工程で使用する第２のガラス基板を示す平面図である。

[図6]図５のＡ－Ａ線に沿った断面図である。

[図7]図２に示す第１および第２のガラス基板を拡大して示す断面図である。

[図8]図１に示す電子デバイスを拡大して示す断面図である。

## 発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態について、図面を参照して説明する。図１は本発明の実施形態による電子デバイスの構成を示す図、図２は電子デバイスの製造工程を示す図、図３ないし図６はそれに用いる第１および第２のガラス基板の構成を示す図、図７は第１および第２のガラス基板の一部を拡大して示す断面図、図８は電子デバイスの一部を拡大して示す断面図である。図１に示す電子デバイス１は、ＯＥＬＤ、ＰＤＰ、ＬＣＤ等のＦＰＤ、ＯＥＬ素子等の発光素子を使用した照明装置、あるいは色素増感型太陽電池のような太陽電池等を構成するものである。

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

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

[0017] 第１のガラス基板２は図３および図４に示すように、素子形成領域２ａの外周側に設けられた第１の封止領域２ｂを有している。第１の封止領域２ｂは素子形成領域２ａを囲うように設定されている。第２のガラス基板３は図５および図６に示すように第２の封止領域３ａを有している。第２の封止領域３ａは第１の封止領域２ｂに対応するものである。すなわち、第１のガラス基板２と第２のガラス基板３とを対向配置した際に、第１の封止領域２ｂと第２の封止領域３ａとは対面するように設定されており、後述するように封着層４の形成領域（第２のガラス基板３については封着材料層５の形成領域）となる。

[0018] 第１のガラス基板２と第２のガラス基板３とは、封止領域２ｂ、３ａを有する表面を対向させると共に、例えば素子形成領域２ａ上に間隙を形成するように配置されている。太陽電池素子等においては素子形成領域２ａ上に間隙を形成しない場合もある。第１のガラス基板２と第２のガラス基板３との間の空間は封着層４で封止されている。すなわち、封着層４は第１のガラス基板２の封止領域２ｂと第２のガラス基板３の封止領域３ａとの間を、ガラス基板２、３間に間隙を設けつつ封止するように形成されている。素子形成領域２ａに形成された電子素子は、第１のガラス基板２と第２のガラス基板３と封着層４とで構成されたガラスパネルで気密封止されている。

[0019] 封着層４は第２のガラス基板３の封止領域３ａ上に形成された封着材料層５を溶融させて第１のガラス基板２の封止領域２ｂに固着させた溶融固着層からなるものである。封着材料層５はレーザ光や赤外線等の電磁波６を用いた局所加熱により溶融される。すなわち、電子デバイス１の作製に用いられる第２のガラス基板３の封止領域３ａには、図５および図６に示すように枠状の封着材料層５が形成されている。第２のガラス基板３の封止領域３ａに形成された封着材料層５を、レーザ光や赤外線等の電磁波６の熱で第１のガラス基板２の封止領域２ｂに溶融固着させることによって、第１のガラス基板２と第２のガラス基板３との間を気密封止する封着層４が形成される。

[0020] 第１のガラス基板２は、図７に示すように、封止領域２ｂを有する表面に

形成された薄膜７を有している。第１のガラス基板２の表面に形成された薄膜７は、例えば素子形成領域２ａに形成された電子素子の電極をガラスパネルの外側に引き出す配線として機能するものである。配線として機能する薄膜７の代表例としては、錫ドープ酸化インジウム（ＩＴＯ）膜やフッ素ドープ酸化錫（ＦＴＯ）膜等の透明導電膜が挙げられる。

[0021] ＩＴＯ膜やＦＴＯ膜等の透明導電膜はそれら単独の膜に限らず、他の導電膜や絶縁膜と積層されていてもよい。ＩＴＯ膜やＦＴＯ膜と積層する導電膜としては、アルミニウム膜やアルミニウム合金膜、銅膜や銅合金膜等の導電性金属膜が例示される。また、絶縁膜としては酸化ケイ素膜や窒化ケイ素膜等の絶縁性無機化合物膜が例示される。場合によっては、薄膜７は導電性金属膜や絶縁性無機化合物膜、またそれらの積層膜のみからなるものであってもよい。薄膜７は導電膜および絶縁膜から選ばれる少なくとも１種からなる。

[0022] 太陽電池のように電子素子の上下両面から配線を引き出す場合には、第２のガラス基板３の封止領域３ａを有する表面にも薄膜が形成される。素子構造等によっては、第２のガラス基板３の封止領域３ａを有する表面のみに薄膜が形成される場合もある。このように、図７では第１のガラス基板２の封止領域２ｂを有する表面に形成された薄膜７を示しているが、薄膜７の形態はこれに限定されるものではなく、第１および第２のガラス基板２、３の少なくとも一方の封止領域２ｂ、３ａを有する表面に形成されるものである。

[0023] 電子素子の電極をガラスパネルの外側に引き出す配線として薄膜７を第１のガラス基板２の表面に形成する場合、薄膜７は封止領域２ｂを横切るように形成される。従って、図８に示すように、封着層４の少なくとも一部は薄膜７と接することになる。薄膜を第２のガラス基板３の表面に形成する場合も同様であり、封着材料層５ひいては封着層４の少なくとも一部は薄膜と接することになる。このように、封着材料層５の少なくとも一部が薄膜７と接する場合には、封着層４の形成時に薄膜７の剥離を抑制することが重要となる。

[0024] 封着材料層５は封着ガラス（ガラスフリット）と電磁波吸収材（レーザ光や赤外線等の電磁波を吸収して発熱する材料）と低膨張充填材とを含有する封着用ガラス材料の焼成層である。封着用ガラス材料はその熱膨張率をガラス基板２、３の熱膨張率と整合させる上で、低膨張充填材を含有することが好ましい。封着用ガラス材料は主成分としての封着ガラスに電磁波吸収材と低膨張充填材とを配合したものである。封着用ガラス材料はこれら以外の添加材を必要に応じて含有していてもよい。

[0025] 封着ガラス（ガラスフリット）には、例えば錫ーリン酸系ガラス、ビスマス系ガラス、バナジウム系ガラス、鉛系ガラス等の低融点ガラスが用いられる。これらのうち、ガラス基板２、３に対する封着性（接着性）やその信頼性（接着信頼性や密閉性）、さらには環境や人体に対する影響性等を考慮して、錫ーリン酸系ガラスやビスマス系ガラスからなる封着ガラスを使用することが好ましい。封着ガラスのガラス転移点は２５０～３００℃であることが好ましく、このような点から錫ーリン酸系ガラスを使用することが望ましい。

[0026] 錫ーリン酸系ガラス（ガラスフリット）は、２０～６８モル%のＳｎＯ、０．５～５モル%の$SnO_2$および２０～４０モル%の$P_2O_5$（基本的には合計量を１００モル%とする）の組成を有することが好ましい。ＳｎＯはガラスを低融点化させるための成分である。ＳｎＯの含有量が２０モル%未満であるとガラスの粘性が高くなって封着温度が高くなりすぎ、６８モル%を超えるとガラス化しなくなる。

[0027] $SnO_2$はガラスを安定化するための成分である。$SnO_2$の含有量が０．５モル%未満であると封着作業時に軟化溶融したガラス中に$SnO_2$が分離、析出し、流動性が損なわれて封着作業性が低下する。$SnO_2$の含有量が５モル%を超えると低融点ガラスの溶融中から$SnO_2$が析出しやすくなる。$P_2O_5$はガラス骨格を形成するための成分である。$P_2O_5$の含有量が２０モル%未満であるとガラス化せず、その含有量が４０モル%を超えるとリン酸塩ガラス特有の欠点である耐候性の悪化を引き起こすおそれがある。

[0028] ここで、ガラスフリット中のＳｎＯおよびＳｎ$O_2$の割合（モル%）は以下のようにして求めることができる。まず、ガラスフリット（低融点ガラス粉末）を酸分解した後、ＩＣＰ発光分光分析によりガラスフリット中に含有されているＳｎ原子の総量を測定する。次に、$Sn^{2+}$（ＳｎＯ）は酸分解したものをヨウ素滴定法により求められるので、そこで求められた$Sn^{2+}$の量をＳｎ原子の総量から減じて$Sn^{4+}$（$SnO_2$）を求める。

[0029] 上記した３成分で形成されるガラスはガラス転移点が低く、低温用の封着材料に適したものであるが、$SiO_2$等のガラスの骨格を形成する成分やＺｎＯ、$B_2O_3$、$Al_2O_3$、$WO_3$、$MoO_3$、$Nb_2O_5$、$TiO_2$、$ZrO_2$、$Li_2O$、$Na_2O$、$K_2O$、$Cs_2O$、ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯ、ＢａＯ等のガラスを安定化させる成分等を任意成分として含有していてもよい。ただし、任意成分の含有量が多すぎるとガラスが不安定となって失透が発生したり、またガラス転移点や軟化点が上昇するおそれがあるため、任意成分の合計含有量は３０モル%以下とすることが好ましい。この場合のガラス組成は基本成分と任意成分との合計量が基本的には１００モル%となるように調整される。

[0030] 封着用ガラス材料は、レーザ吸収材や赤外線吸収材として機能する電磁波吸収材を含有している。電磁波吸収材としてはＦｅ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、ＮｉおよびＣｕから選ばれる少なくとも１種の金属または前記金属を含む酸化物等の化合物が用いられる。電磁波吸収材の含有量は封着用ガラス材料に対して０．１～１０体積%の範囲とすることが好ましい。電磁波吸収材の含有量が０．１体積%未満であると、レーザ光や赤外線を照射した際に封着材料層５を十分に溶融させることができない。電磁波吸収材の含有量が１０体積%を超えると、レーザ光や赤外線の照射時に第２のガラス基板３との界面近傍で局所的に発熱して第２のガラス基板３に割れ等が生じたり、また封着用ガラス材料の溶融時の流動性が劣化して第１のガラス基板２との接着性が低下するおそれがある。

[0031] 封着用ガラス材料は、さらに低膨張充填材を含有している。低膨張充填材

としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、珪酸ジルコニウム、コージェライト、リン酸ジルコニウム系化合物、ソーダライムガラスおよび硼珪酸ガラスから選ばれる少なくとも１種が用いられる。リン酸ジルコニウム系化合物としては、$(ZrO)_2P_2O_7$、$NaZr_2(PO_4)_3$、$KZr_2(PO_4)_3$、$Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$、$Na_{0.5}Nb_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$、$K_{0.5}Nb_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$、$Ca_{0.25}Nb_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$、$NbZr(PO_4)_3$、$Zr_2(WO_3)(PO_4)_2$、これらの複合化合物が挙げられる。低膨張充填材とは封着用ガラス材料の主成分である封着ガラスより低い熱膨張係数を有するものである。

[0032] 低膨張充填材の含有量は、封着用ガラス材料の熱膨張係数がガラス基板２、３の熱膨張係数に近づくように適宜に設定される。低膨張充填材は封着ガラスやガラス基板２、３の熱膨張係数にもよるが、封着用ガラス材料に対して１～５０体積%の範囲で含有させることが好ましい。低膨張充填材の含有量が１体積%未満であると、封着用ガラス材料の熱膨張率を調整する効果を十分に得ることができない。一方、低膨張充填材の含有量が５０体積%を超えると、封着用ガラス材料の流動性が低下して接着強度が低下するおそれがある。

[0033] 低膨張充填材の含有量は、さらに２５～５０体積%の範囲とすることが望ましい。低膨張充填材の含有量を２５体積%以上とすることによって、封着用ガラス材料の流動性を適度に制御することができる。すなわち、封着材料層５をレーザ光や赤外線で加熱して溶融した際に、封着用ガラス材料の線幅方向（ガラス基板２、３の面方向）への流れが抑えられる。これによって、封着材料層５の膜厚減少を抑制することができる。ただし、低膨張充填材の含有量が多すぎると封着用ガラス材料の流動性が低下しすぎるため、低膨張充填材の含有量は５０体積%以下とすることが好ましい。

封着ガラスと低膨張充填材と電磁波吸収材とを含有する封着用ガラス材料の熱膨張係数は、４０～８５（$\times 10^{-7}$／℃）が好ましく、４５～７５（$\times 10^{-7}$／℃）がより好ましい。

[0034] ところで、封着材料層５の局所加熱に例えばレーザ光を使用する場合、封着材料層５はそれに沿って走査されるレーザ光が照射された部分から順に溶融し、レーザ光の照射終了と共に急冷固化されて第１のガラス基板２に固着する。このように、封着材料層５の溶融・固化は局部的に連続して発生する。このため、溶融時における封着材料層５の膜厚減少が大きいと、ガラス基板２（３）の表面に形成された薄膜７には剥離する方向に力が付加されることになる。さらに、ガラス基板２、３には封着材料層５の減少した膜厚分に基づく応力が付加される。この応力は局部に対して急激に加えられるため、ガラス基板２、３にクラックや割れ等を生じさせることになる。

[0035] このような点に対して、実施形態の封着材料層５は体積割合で１０～３０%の気泡を含有している。封着材料層５内に存在する微小な気泡は、レーザ照射や赤外線照射等により加熱された際に膨張したり、あるいは近接する気泡同士が合体して成長すると考えられる。また、炭素が炭酸ガスとなって気化し、気体量の増加や新たな気泡の発生なども考えられる。これらによって、封着材料層５の溶融時における膜厚減少を抑制することができる。従って、封着材料層５の局部的な溶融・固化に伴って薄膜７に付加される剥離力、さらにガラス基板２、３に付加される応力が緩和される。すなわち、封着層４の形成に伴う薄膜７の剥離、またガラス基板２、３のクラックや割れ等を再現性よく防ぐことが可能となる。

[0036] 封着材料層５中の気泡の割合が１０体積%未満であると、レーザ光や赤外線を照射した際の気泡の体積膨張に基づく膜厚減少の抑制効果を十分に得ることができない。１０体積%未満の気泡では封着材料層５の溶融流動による膜厚減少を補うような体積膨張、すなわち膜厚を増加させる効果を十分に得ることができない。一方、封着材料層５中の気泡の割合が３０体積%を超えると、溶融・固化後の気泡体積が増加しすぎることによって、封着層４の接着強度が低下する。

[0037] 封着材料層５中の気泡の大きさは０．１～５０μｍの範囲とすることが好ましい。気泡の大きさは長径を示すものである。気泡の大きさが０．１μｍ

より小さいと、気泡量を多くした場合に気泡の分散状態が密となりすぎることで、気泡と気泡との間のガラス層の厚さが薄くなる場合がある。このような状態では、封着層４の接着強度が低下しやすくなる。一方、気泡の大きさが５０μｍを超えると、レーザ光や赤外線を照射した後に連続気泡となりやすく、封着層４の気密性が低下するおそれがある。

[0038] 封着材料層５中の気泡の少なくとも一部は、レーザ加熱時や赤外線加熱時に体積膨張や合体等に基づいて成長する。このような気泡の成長を促進するために、封着材料層５は適量の炭素を含有している。炭素は加熱時にガラス成分中の酸素と反応して二酸化炭素等のガスとなる。このように、加熱時に封着材料層５内でガスを発生させることによって、気泡をより効果的に成長させることができる。このような効果を得る上で、封着材料層５中の炭素量は質量割合で５０～２００ｐｐｍの範囲とする。

[0039] 封着材料層５中の炭素量が２００ｐｐｍを超えると、レーザ加熱時や赤外線加熱時に発生するガス量が多くなりすぎて、連続気泡が増加して封着層４の気密性が低下するおそれがある。封着材料層５中の炭素量が５０ｐｐｍ未満であると発生ガス量が不足し、封着材料層５中の気泡体積を十分に増加させることができない。この場合、加熱が終了して固化した部分と加熱されて溶融している部分との膜厚差が大きくなり、そのような膜厚差に基づく歪みが溜まることによって、ガラス基板２、３の割れ、封着層４の割れや剥がれ、薄膜７の剥がれ等が生じやすくなる。

[0040] 封着材料層５の溶融・固化体である封着層４に関しては、気泡の体積割合を５～３５%の範囲とすることが好ましい。特に、封着前の封着材料層５における気泡の体積割合よりも大きい体積割合であることが好ましい。封着層４における気泡の大きさ（長径）は０．１～１００μｍの範囲とすることが好ましい。特に、封着前の封着材料層５中の気泡よりも大きい気泡が存在することが好ましい。封着層４の気泡割合が少ない、また気泡の大きさが小さいということは、封着材料層５からの膜厚減少が十分に抑制されていないことを意味する。このため、ガラス基板２、３の割れ、封着層４の割れや剥が

れ、薄膜７の剥がれ等が生じやすくなる。封着層４中の気泡の割合が多い、また気泡の大きさが大きい場合には、封着層４の接着強度や気密性等が低下しやすくなる。

[0041] 封着層４の厚さ$T_2$は、封着材料層５の厚さ$T_1$に対して、０．９$T_1$以上１．１$T_1$以下の範囲とすることが好ましい。さらに、封着層４の体積$V_2$は、封着材料層５の体積$V_1$に対して、１$V_1$を超えて１．１５$V_1$以下の範囲とすることが好ましい。このような条件を満足させることによって、封着材料層５の溶融時の膜厚減少に起因するガラス基板２、３の割れ、封着層４の割れや剥がれ、薄膜７の剥がれ等を再現性よく抑制することが可能となる。封着層４の厚さ$T_2$は１$T_1$以上とすることがさらに好ましい。封着層４の体積$V_2$は１．０２$V_1$以上とすることがさらに好ましい。

[0042] 封着材料層５は以下のようにして第２のガラス基板３の封止領域３ａ上に形成される。

まず、封着用ガラス材料をビヒクルと混合して封着材料ペーストを調製する。ビヒクルは、バインダ成分である樹脂を溶剤に溶解したものである。ビヒクル用の樹脂としては、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、オキシエチルセルロース、ベンジルセルロース、プロピルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース系樹脂、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、ブチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート等のアクリル系モノマーの１種以上を重合して得られるアクリル系樹脂等の有機樹脂が用いられる。溶剤としては、セルロース系樹脂の場合はターピネオール、ブチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート等の溶剤、アクリル系樹脂の場合はメチルエチルケトン、ターピネオール、ブチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート等の溶剤が用いられる。

[0043] 封着材料ペーストの粘度は、ガラス基板３に塗布する装置に対応した粘度に合わせればよく、ビヒクルにおける樹脂（バインダ成分）と溶剤の割合や

封着用ガラス材料とビヒクルの割合により調整することができる。封着材料ペーストには、消泡剤や分散剤のようにガラスペーストで公知の添加物を加えてもよい。封着材料ペーストの調製には、撹拌翼を備えた回転式の混合機やロールミル、ボールミル等を用いた公知の方法を適用することができる。

[0044] 第２のガラス基板３の封止領域３ａに封着材料ペーストを塗布し、これを乾燥させて封着材料ペーストの塗布層を形成する。封着材料ペーストは、例えばスクリーン印刷やグラビア印刷等の印刷法を適用して第２の封止領域３ａ上に塗布したり、あるいはディスペンサ等を用いて第２の封止領域３ａに沿って塗布する。封着材料ペーストの塗布層は、例えば１２０℃以上の温度で１０分以上乾燥させる。乾燥工程は塗布層内の溶剤を除去するために実施するものである。塗布層内に溶剤が残留していると、その後の焼成工程でバインダ成分を十分に分解、燃焼できないおそれがある。

[0045] 上記した封着材料ペーストの塗布層を焼成して封着材料層５を形成する。焼成工程は、まず塗布層を封着用ガラス材料の主成分である封着ガラス（ガラスフリット）のガラス転移点以下の温度に加熱し、塗布層内のバインダ成分を分解、燃焼した後、封着ガラス（ガラスフリット）の軟化点以上の温度に加熱し、封着用ガラス材料を溶融し、バインダ成分の分解、燃焼により生じたガス（以下、分解ガスという。）で溶融物を発泡させるとともに発泡した溶融物をガラス基板３に焼き付ける。このようにして、封着用ガラス材料の焼成層からなる封着材料層５を形成する。

[0046] このような封着材料層５の形成工程において、封着ガラスのガラス転移点以下の温度に加熱してバインダ成分を分解、燃焼した後に、封着ガラスの軟化点以上の温度に加熱する際の昇温速度等を調節することで、封着材料層５中の気泡量や気泡の大きさを制御することができる。通常は緻密な封着材料層５を得るために、封着ガラスの軟化点から焼成温度までの昇温速度を１～１０℃／ｍｉｎとして分解ガスを除去しているが、そのような温度範囲の昇温速度を２０～７０℃／ｍｉｎの範囲とすることによって分解ガスを残留させ、適度な大きさの気泡を所望の範囲で存在させた封着材料層５を得ること

ができる。また、この範囲内で昇温速度を速くすれば気泡量が増え、また小さい気泡が得られ、遅くすれば気泡量が減少し、また大きい気泡が得られる。

[0047] さらに、封着材料層５の形成工程において、（１）有機物やカーボン等を炭素源として封着ガラス（もしくは封着用ガラス材料）に添加し、炭素源に由来する炭素を封着用ガラス材料に含有させる、（２）封着材料ペースト中のバインダ成分（有機樹脂）や有機溶剤に由来する炭素の一部を残留させる、等の方法を適用することによって、封着材料層５の炭素量を制御する。（２）の方法は特別な工程を付加することなく炭素量を制御することができるために好ましい。なお、これら以外の方法であっても、封着材料層５の炭素量を質量割合で５０～２００ｐｐｍの範囲とすることが可能な方法であれば適用可能である。

[0048] 上記した（１）の方法に関しては、例えばガラスを粉砕する際にアルコール等の有機物を炭素源として添加する。この方法はアルコール等が粉砕助剤としても働くため、ガラスの粉砕効率も高めることができる。封着ガラスに添加する炭素源は有機物に限らず、カーボンブラックやグラファイト等のカーボンであってもよい。封着ガラスに対する有機物やカーボン等の炭素源の添加量を一定としたとしても、炭素量は焼成条件で変化するため、予め添加した炭素源が焼成後にどの程度残留するかの相関を求めておく。これに基づいて封着材料層５の炭素量を制御する。また、炭素源の添加量を一定とし、焼成条件（温度、時間）を変化させて炭素量を制御してもよい。

[0049] （２）の方法は封着ガラスに炭素源を添加せずに、ペースト化する際に用いるビヒクルのバインダ成分（有機樹脂）や有機溶剤に由来する炭素の一部を残留させる方法である。この場合、ビヒクルの組成、ペースト化する際の封着用ガラス材料とビヒクルとの組成比、焼成条件、特に樹脂が燃焼、分解する温度域から封着ガラスが軟化するまでの温度範囲における昇温速度や保持時間が重要となる。封着材料ペーストの作製に使用するビヒクルに関して、（１）の方法を適用する場合には特に制限されないが、（２）の方法を適

用する場合にはセルロース系樹脂、特にニトロセルロースをターピネオール、ブチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート等の有機溶剤に溶解したものを使用することが好ましい。

[0050] （２）の方法で使用するビヒクルは、１．５～５質量%のニトロセルロースをターピネオール、ブチルカルビトールアセテートおよびエチルカルビトールアセテートから選ばれるいずれか１種の有機溶剤、または２種以上の混合溶剤９５～９９．５質量%に溶解させたものであることが好ましい。さらに、封着用ガラス材料のペースト化については、７０～９０質量%の封着用ガラス材料を、１０～３０質量%のビヒクルと混合して封着材料ペーストを調製することが好ましい。このようなビヒクルや封着材料ペーストを使用することによって、封着材料層５の残留炭素量の制御性が向上する。

[0051] 封着材料ペーストの塗布層の焼成工程に関しては、一般的には封着用ガラス材料を還元させないように、樹脂成分を完全に分解、燃焼させることが可能な条件が適用される。具体的には、樹脂が分解、燃焼する温度以上で封着ガラスが軟化流動する温度未満の温度域で昇温速度を遅くしたり、また１～１５時間程度保持することによって、樹脂の分解、燃焼を促進している。（２）の方法を適用する場合、樹脂の分解、燃焼工程を制御することによって、適量の炭素を封着材料層５中に残留させる。

[0052] 上述したように、ビヒクル中の樹脂成分としてはニトロセルロースが好ましい。ニトロセルロースは２００～２５０℃の範囲の温度で分解、燃焼する。例えば、錫－リン酸系のガラスフリットが軟化流動する温度は２６０～４００℃の範囲である。このため、２００～４００℃の温度範囲が重要となる。上述したような炭素を含有する封着材料層５は２００～４００℃の昇温速度を制御することで得ることができる。具体的には、２００～４００℃の温度範囲を１０～２５℃／ｍｉｎの速度で昇温することが好ましい。バッチ炉等で焼成する際に、炉内温度を均一にするために２００～４００℃の温度範囲で保持する場合には、保持時間を５０分未満とすることが好ましい。

[0053] 次に、図２（ａ）に示すように、封着材料層５を有する第２のガラス基板

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

[0054] 次いで、図２（ｃ）に示すように、第２のガラス基板３（または第１のガラス基板２）を通して封着材料層５にレーザ光や赤外線等の電磁波６を照射する。電磁波６としてレーザ光を使用する場合、レーザ光は枠状の封着材料層５に沿って走査しながら照射される。

レーザ光は特に限定されるものではなく、半導体レーザ、炭酸ガスレーザ、エキシマレーザ、ＹＡＧレーザ、ＨｅＮｅレーザ等からのレーザ光が使用される。

[0055] レーザ光の出力は封着材料層５の厚さ等に応じて適宜に設定されるものであるが、封着材料層５の加熱温度（加工温度）が５００～８００℃の範囲となるような出力（例えば２５～８５Ｗの範囲の出力）を適用することが好ましい。封着材料層５の加熱温度が５００℃未満であると、封着材料層５の溶融時に気泡を十分に成長させることができないおそれがある。また、封着材料層５の加熱温度が８００℃を超えると、加熱時にガラス基板２、３にクラックや割れ等が生じやすくなる。

[0056] 封着材料層５はそれに沿って走査されるレーザ光が照射された部分から順に溶融し、レーザ光の照射終了と共に急冷固化されて第１のガラス基板２に固着する。そして、封着材料層５の全周にわたってレーザ光を照射することによって、図２（ｄ）に示すように第１のガラス基板２と第２のガラス基板３との間を封止する封着層４を形成する。封着材料層５は溶融時に気泡が成長して膜厚減少が抑えられるため、ガラス基板２、３の割れ、封着層４の割れや剥がれ、薄膜７の剥がれ等を抑制することが可能となる。

[0057] このようにして、第１のガラス基板２と第２のガラス基板３と封着層４とで構成したガラスパネルで、素子形成領域２ａに形成された電子素子を気密封止した電子デバイス１を作製する。電子デバイス１の信頼性は封着層４による気密封止性やガラス基板２、３と封着層４との接着強度等に依存する。この実施形態によれば気密封止性や接着強度を高めることができるため、信頼性に優れる電子デバイス１を得ることが可能となる。なお、内部を気密封止したガラスパネルは電子デバイス１に限らず、電子部品の封止体、あるいは真空ペアガラスのようなガラス部材（建材等）にも応用することが可能である。

## 実施例

[0058] 次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。なお、以下の説明は本発明を限定するものではく、本発明の趣旨に沿った形での改変が可能である。

[0059] （実施例１）

モル%表示でＳｎＯ５５．７%、$SnO_2$３．１%、$P_2O_5$３２．５%、ＺｎＯ４．８%、$Al_2O_3$２．３%、$SiO_2$１．６%の組成を有する錫－リン酸系ガラスフリット（ガラス転移点＝２８０℃）、低膨張充填材としてリン酸ジルコニウム（$(ZrO)_2P_2O_7$）粉末、$Fe_2O_3$－$Cr_2O_3$－$Co_2O_3$－ＭｎＯ系のレーザ吸収材（平均粒径＝２μｍ）を用意した。また、バインダ成分としてニトロセルロース４質量%をブチルカルビトールアセテートからなる溶剤９６質量%に溶解してビヒクルを作製した。

[0060] 次に、上記した錫－リン酸系ガラスフリット５１体積%とリン酸ジルコニウム粉末４５．２体積%とレーザ吸収材３．８体積%とを混合して封着用ガラス材料（熱膨張係数：４５×１０$^{-7}$／℃）を作製した。封着用ガラス材料８４質量%をビヒクル１６質量%と混合して封着材料ペーストを調製した。次いで、無アルカリガラス（熱膨張係数：３８×１０$^{-7}$／℃）からなる第２のガラス基板（寸法：９０×９０×０．７ｍｍｔ）の外周領域に、封着材料ペーストをスクリーン印刷法で塗布（線幅：５００μｍ）した後、１２０℃

×１０分の条件で乾燥した。第２のガラス基板の表面にはＦＴＯ膜が形成されている。

[0061] 乾燥後の封着材料ペーストの塗布層を昇温速度１５℃／ｍｉｎで２５０℃まで昇温し、この温度で５分間保持してバインダ（ニトロセルロース）を分解、燃焼させた（以下、この処理を脱バインダ処理という）後、昇温速度１５℃／ｍｉｎで３５０℃まで昇温し、さらに３５０℃（軟化点）から昇温速度５０℃／ｍｉｎで４３０℃まで昇温し、この温度で１０分間保持して焼成した。このようにして、膜厚$T_1$が５７μｍの封着材料層を形成した。

[0062] 上述した封着材料層の形成工程によって、封着材料層中に大きさ（長径）が５～１０μｍの気泡を１５％の体積割合で存在させた。気泡の体積割合と大きさは封着材料層の断面をＳＥＭ観察することにより測定した。また、封着材料層の炭素量は２００ｐｐｍであった。封着材料層の炭素量は炭素・硫黄分析装置ＥＭＩＡ－３２０Ｖ（商品名、堀場製作所製）を用いて測定した値である。他の実施例も同様である。

[0063] 上述した封着材料層を有する第２のガラス基板と素子形成領域を有する第１のガラス基板（第２のガラス基板と同組成、同形状の無アルカリガラスからなるＦＴＯ膜付きガラス基板）とを積層した。次いで、第２のガラス基板を通して封着材料層に対し、波長９４０ｎｍ、出力３６Ｗのレーザ光を１０ｍｍ／ｓの走査速度で照射し、封着材料層を溶融並びに急冷固化することによって、第１のガラス基板と第２のガラス基板とを封着した。封着材料層のレーザ照射時における加工温度は６５０℃（放射温度計で測定）であった。

[0064] 封着層（封着材料層の溶融・固化層）の膜厚$T_2$、封着材料層の膜厚$T_1$に対する封着層の膜厚さ$T_2$の比（$T_2$／$T_1$）、封着層中の気泡の体積割合および大きさ（長径）、封着材料層の体積$V_1$に対する封着層の体積$V_2$の比（$V_2$／$V_1$）を、封着層のＳＥＭによる断面観察から求めた。その結果、封着層の膜厚さ$T_2$は５８μｍ、膜厚比（$T_2$／$T_1$）は１．０２、体積比（$V_2$／$V_1$）は１．０８、気泡の体積割合は２０％、気泡の大きさ（長径）は１５～２０μｍであった。なお、体積比は封着材料層および封着層の断面積比として求

めた値である。このような電子デバイスを後述する特性評価に供した。

[0065] （実施例２～５）

封着材料層の脱バインダ処理を行った時間（以下、脱バインダ時間という。）、封着材料層に照射するレーザ光の出力およびそれに基づく封着材料層の加工温度を表１に示す条件に変更する以外は、実施例１と同様にして第２のガラス基板に対する封着材料層の形成工程、第１のガラス基板と第２のガラス基板とのレーザ封着工程を実施した。封着材料層の炭素量、封着材料層および封着層の膜厚$T_1$、$T_2$、膜厚比（$T_2$／$T_1$）、気泡の体積割合と大きさ（長径）、体積比（$V_2$／$V_1$）を実施例１と同様にして測定した。測定結果は表１に示す通りである。このような電子デバイスを後述する特性評価に供した。

[0066] （実施例６）

実施例１と同一組成の錫－リン酸系ガラスフリット７８体積%とコージェライト粉末２０体積%とレーザ吸収材２体積%とを混合して封着用ガラス材料（熱膨張係数：７２×１０$^{-7}$／℃）を作製した。封着用ガラス材料８４質量%をビヒクル１６質量%と混合して封着材料ペーストを調製した。次いで、ソーダライムガラス（熱膨張係数：８７×１０$^{-7}$／℃）からなるＦＴＯ膜付きの第２のガラス基板（寸法：１００×１００×１．１ｍｍｔ）の外周領域に、封着材料ペーストをスクリーン印刷法で塗布（線幅：５００μｍ）した後、実施例１と同一条件で乾燥工程、脱バインダ工程、焼成工程を実施した。

[0067] 上述した封着材料層を有する第２のガラス基板と素子形成領域を有する第１のガラス基板（第２のガラス基板と同組成、同形状のソーダライムガラスからなるＦＴＯ膜付きガラス基板）とを積層した。次に、第２のガラス基板を通して封着材料層に対し、波長９４０ｎｍ、出力２５Wのレーザ光を５ｍｍ／ｓの走査速度で照射し、封着材料層を溶融並びに急冷固化することによって、第１のガラス基板と第２のガラス基板とを封着した。封着材料層の炭素量、封着材料層および封着層の膜厚$T_1$、$T_2$、膜厚比（$T_2$／$T_1$）、気泡

の体積割合と大きさ（長径）、体積比（$V_2/V_1$）を実施例１と同様にして測定した。測定結果は表２に示す通りである。このような電子デバイスを後述する特性評価に供した。

[0068] （比較例１～２）

ビスマス系ガラスフリット（ガラス転移点＝３６０℃）を用いた封着用ガラス材料（熱膨張係数＝７２×１０$^{-7}$／℃）を使用して、実施例６と同様にして第２のガラス基板に対する封着材料層の形成工程、第１のガラス基板と第２のガラス基板とのレーザ封着工程を実施した。封着材料層の形成工程は、まず昇温速度５℃／ｍｉｎで２５０℃まで昇温し、この温度で５分間保持して脱バインダ処理した後、昇温速度５℃／ｍｉｎで４６０℃まで昇温し、この温度で１０分間保持することにより実施した。封着材料層の炭素量、封着材料層および封着層の膜厚$T_1$、$T_2$、膜厚比（$T_2/T_1$）、気泡の体積割合と大きさ（長径）、体積比（$V_2/V_1$）は表２に示す通りである。このような電子デバイスを後述する特性評価に供した。比較例１はＦＴＯ膜を有しないガラス基板を用いた例である。

[0069] （比較例３～４）

封着材料層の形成工程を以下のように変更する以外は、実施例１と同様にして第２のガラス基板に対する封着材料層の形成、第１のガラス基板と第２のガラス基板とのレーザ封着を実施した。封着材料層の形成工程は、まず乾燥後の封着材料ペーストの塗布層を昇温速度５℃／ｍｉｎで２５０℃まで昇温し、この温度で３０分間（比較例３）および６０分間（比較例４）保持して脱バインダ処理した後、昇温速度５℃／ｍｉｎで４３０℃まで昇温し、この温度で１０分間保持することにより実施した。封着材料層の炭素量、封着材料層および封着層の膜厚$T_1$、$T_2$、膜厚比（$T_2/T_1$）、気泡の体積割合と大きさ（長径）、体積比（$V_2/V_1$）は表２に示す通りである。このような電子デバイスを後述する特性評価に供した。

[0070] 次に、実施例１～６および比較例１～４のガラスパネルの外観について、ガラス基板のクラックの有無、封着層のクラックの有無、ＦＴＯ膜の剥離の

有無を評価した。外観は光学顕微鏡で観察して評価した。また、各ガラスパネルの気密性を測定した。気密性はヘリウムリークテストを適用して評価した。これらの測定・評価結果を表１および表２に示す。表１および表２にはガラスパネルの製造条件を併せて示す。

[0071] [表1]

| | | | 実施例１ | 実施例２ | 実施例３ | 実施例４ | 実施例５ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 封着用ガラス材料 | ガラスフリット | 材　料 | 錫－リン酸系ガラス | | | | |
| | | ガラス転移点(℃) | 280 | 280 | 280 | 280 | 280 |
| | | 配合比(体積%) | 51 | 51 | 51 | 51 | 51 |
| | 低膨張充填材 | 材　料 | リン酸ジルコニウム | | | | |
| | | 配合比(体積%) | 45.2 | 45.2 | 45.2 | 45.2 | 45.2 |
| | レーザ吸収材 | 平均粒径(μm) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | | 配合比(体積%) | 3.8 | 3.8 | 3.8 | 3.8 | 3.8 |
| | 熱膨張係数（$\times 10^{-7}$／℃） | | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 |
| ガラス基板 | 材　料 | | ＦＴＯ付き無アルカリガラス | | | | |
| | 板厚（mm） | | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| 焼成工程 | 脱バインダ時間(min) | | 5 | 5 | 5 | 5 | 30 |
| | 焼成温度（℃） | | 430 | 430 | 430 | 430 | 430 |
| 封着材料層 | 厚さT1（μm） | | 57 | 57 | 57 | 57 | 57 |
| | 気泡の体積割合（%） | | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| | 気泡の大きさ（μm） | | 5－10 | 5－10 | 5－10 | 5－10 | 5－20 |
| | カーボン量（ppm） | | 200 | 200 | 200 | 200 | 100 |
| レーザ光 | 波長（nm） | | 940 | 940 | 940 | 940 | 940 |
| | 出力（W） | | 36 | 38 | 40 | 42 | 36 |
| | 走査速度(mm/s) | | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | 加工温度(℃) | | 650 | 690 | 720 | 750 | 650 |
| 封着層 | 厚さT2（μm） | | 58 | 58 | 59 | 59 | 58 |
| | 厚さ比（T2／T1） | | 1.02 | 1.02 | 1.04 | 1.04 | 1.02 |
| | 体積比（V2／V1） | | 1.08 | 1.10 | 1.12 | 1.14 | 1.03 |
| | 気泡の体積割合（%） | | 20 | 23 | 24 | 28 | 18 |
| | 気泡の大きさ（μm） | | 15－20 | 15－25 | 15－30 | 15－30 | 15－25 |
| 評価結果 | 外観 | 基板クラック | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し |
| | | 封着層クラック | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し |
| | | FTO膜の剥離 | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し |
| | | 接着の良否 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 気密性 | | 有り | 有り | 有り | 有り | 有り |

[0072]

[表2]

| | | | 実施例６ | 比較例１ | 比較例２ | 比較例３ | 比較例４ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 封着用ガラス材料 | ガラスフリット | 材　料 | 錫-リン酸系ガラス | ビスマス系ガラス | | 錫－リン酸系ガラス | |
| | | ガラス転移点(℃) | 280 | 360 | 360 | 280 | 280 |
| | | 配合比(体積%) | 78 | 73.5 | 73.5 | 51 | 51 |
| | 低膨張充填材 | 材　料 | コージェライト | | | リン酸ジルコニウム | |
| | | 配合比(体積%) | 20 | 24.5 | 24.5 | 45.2 | 45.2 |
| | レーザ吸収材 | 平均粒径(μm) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | | 配合比(体積%) | 2 | 2 | 2 | 3.8 | 3.8 |
| | 熱膨張係数（$\times 10^{-7}$／℃） | | 72 | 72 | 72 | 45 | 45 |
| ガラス基板 | 材　料 | | ソーダライムガラス＊ | | | ＦＴＯ付き無アルカリガラス | |
| | 板厚（mm） | | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 0.7 | 0.7 |
| 焼成工程 | 脱バインダ時間(min) | | 5 | 5 | 5 | 30 | 60 |
| | 焼成温度（℃） | | 430 | 460 | 460 | 430 | 430 |
| 封着材料層 | 厚さT1（μm） | | 55 | 15 | 15 | 57 | 57 |
| | 気泡の体積割合（%） | | 20 | 0.1 | 0.1 | 5 | 5 |
| | 気泡の大きさ（μm） | | 3－7 | 0.1未満 | 0.1未満 | 2－5 | 2－5 |
| | カーボン量（ppm） | | 200 | 35 | 35 | 35 | 40 |
| レーザ光 | 波長（nm） | | 940 | 940 | 940 | 940 | 940 |
| | 出力（W） | | 25 | 72 | 70 | 36 | 36 |
| | 走査速度(mm/s) | | 5 | 5 | 5 | 10 | 10 |
| | 加工温度(℃) | | 570 | 600 | 570 | 650 | 650 |
| 封着層 | 厚さT2（μm） | | 52 | 10.2 | 11 | 50 | 50 |
| | 厚さ比（T2／T1） | | 0.95 | 0.68 | 0.73 | 0.88 | 0.88 |
| | 体積比（V2／V1） | | 1.07 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 気泡の体積割合（%） | | 27 | 0.1 | 0.1 | 5 | 5 |
| | 気泡の大きさ（μm） | | 5－10 | 0.01 | 0.01 | 2－5 | 2－5 |
| 評価結果 | 外観 | 基板クラック | 無し | 有り | 無し | 無し | 無し |
| | | 封着層クラック | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し |
| | | FTO膜の剥離 | 無し | － | 有り | 有り | 有り |
| | | 接着の良否 | ○ | × | × | × | × |
| | 気密性 | | 有り | 無し | 無し | 無し | 無し |

＊：実施例６と比較例２はＦＴＯ膜付き、比較例１はＦＴＯ膜無し。

[0073] 表１および表２から明らかなように、実施例１～６によるガラスパネルはいずれもガラス基板や封着層のクラック、またＦＴＯ膜の剥離が生じておらず、気密性に優れていることが分かる。これは封着材料層の溶融工程で気泡が成長し、封着材料層の膜厚減少が抑制されているためである。これに対して、ＦＴＯ膜を有しないガラス基板を用いた比較例１ではガラス基板にクラ

ックが生じ、またＦＴＯ膜を有するガラス基板を用いた比較例２～４ではＦＴＯ膜に剥離が生じ、封着層の接着状態や気密性が損なわれることが分かる。

## 産業上の利用可能性

[0074] 本発明の封着材料層付きガラス部材は、対向配置された２枚のガラス基板の間に表示素子や太陽電池素子が封止されている構造を有する平板型ディスプレイ装置や太陽電池パネルを製造するために用いられるガラス基板として有用である。また本発明の電子デバイスは、上記構造を有する平板型ディスプレイ装置や太陽電池パネルである。

なお、２００９年５月８日に出願された日本特許出願２００９－１１３２８２号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

## 符号の説明

[0075] １…電子デバイス、２…第１のガラス基板、２ａ…素子形成領域、２ｂ…第１の封止領域、３…第２のガラス基板、３ａ…第２の封止領域、４…封着層、５…封着材料層、６…電磁波、７…薄膜。

# 請求の範囲

[請求項1] 封止領域を有するガラス基板と、

前記ガラス基板の前記封止領域上に設けられ、封着ガラスと低膨張充填材と電磁波吸収材とを含有する封着用ガラス材料の焼成層からなる封着材料層とを具備し、

前記封着材料層は、体積割合で１０～３０%の範囲の気泡を含むと共に、質量割合で５０～２００ｐｐｍの範囲の炭素を含有することを特徴とする封着材料層付きガラス部材。

[請求項2] 前記気泡の大きさは０．１～５０μｍの範囲であることを特徴とする請求項１記載の封着材料層付きガラス部材。

[請求項3] 前記低膨張充填材はシリカ、アルミナ、ジルコニア、珪酸ジルコニウム、コージェライト、リン酸ジルコニウム系化合物、ソーダライムガラスおよび硼珪酸ガラスから選ばれる少なくとも１種からなり、かつ前記封着用ガラス材料は前記低膨張充填材を体積割合で１～５０%の範囲で含有することを特徴とする請求項１または請求項２記載の封着材料層付きガラス部材。

[請求項4] 前記電磁波吸収材はＦｅ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、ＮｉおよびＣｕから選ばれる少なくとも１種の金属または前記金属を含む化合物からなり、かつ前記封着用ガラス材料は前記電磁波吸収材を体積割合で０．１～１０%の範囲で含有することを特徴とする請求項１ないし請求項３のいずれか１項記載の封着材料層付きガラス部材。

[請求項5] 前記封着ガラスは錫－リン酸系ガラスからなることを特徴とする請求項１ないし請求項４のいずれか１項記載の封着材料層付きガラス部材。

[請求項6] 封止領域を有するガラス基板の前記封止領域上に、封着ガラスと低膨張充填材と電磁波吸収材とを含有する封着用ガラス材料層を形成し、次いで前記封着用ガラス材料層を焼成して、体積割合で１０～３０%の範囲の気泡を含むと共に、質量割合で５０～２００ｐｐｍの範囲

の炭素を含有する封着材料層とすることを特徴とする封着材料層付きガラス部材の製造方法。

[請求項7] 電子素子を備える素子形成領域と、前記素子形成領域の外周側に設けられた第１の封止領域とを有する第１のガラス基板と、

前記第１のガラス基板の前記第１の封止領域に対応する第２の封止領域を有し、前記第２の封止領域を有する表面が前記第１のガラス基板の前記第１の封止領域を有する表面と対向するように配置された第２のガラス基板と、

前記第１のガラス基板と前記第２のガラス基板との間を封止するように、前記第１の封止領域と前記第２の封止領域との間に形成され、封着ガラスと低膨張充填材と電磁波吸収材とを含有する封着用ガラス材料の溶融固着層からなる封着層とを具備し、

前記封着層は体積割合で１０～３５％の範囲の気泡を含み、かつ前記気泡の大きさが０．１～１００μｍの範囲であることを特徴とする電子デバイス。

[請求項8] 前記第１のガラス基板および前記第２のガラス基板の少なくとも一方は、前記封止領域を有する表面に形成され、導電膜および絶縁膜から選ばれる少なくとも１種の薄膜を有することを特徴とする請求項７記載の電子デバイス。

[請求項9] 電子素子を備える素子形成領域と、前記素子形成領域の外周側に設けられた第１の封止領域とを有する第１のガラス基板を用意し、

前記第１のガラス基板の前記第１の封止領域に対応する第２の封止領域と、前記第２の封止領域上に形成され、封着ガラスと低膨張充填材と電磁波吸収材とを含有する封着用ガラス材料の焼成層からなり、かつ体積割合で１０～３０％の範囲の気泡を含むと共に、質量割合で５０～２００ｐｐｍの範囲の炭素を含有する封着材料層とを有する第２のガラス基板を用意し、

前記第１のガラス基板と前記第２のガラス基板とを、前記第１の封

止領域を有する表面と前記第２の封止領域を有する表面とが対向するように、前記封着材料層を介して積層し、

次いで、前記第１のガラス基板または前記第２のガラス基板を通して前記封着材料層に電磁波を照射して局所的に加熱し、前記封着材料層を溶融させて前記第１のガラス基板と前記第２のガラス基板との間を封止する封着層を形成する、

ことを特徴とする電子デバイスの製造方法。

[請求項10] 前記封着材料層中に存在する前記気泡の大きさが０．１～５０μｍの範囲であることを特徴とする請求項９記載の電子デバイスの製造方法。

[請求項11] 前記封着層は体積割合で１０～３５％の範囲の気泡を含み、かつ前記気泡の大きさが０．１～１００μｍの範囲であることを特徴とする請求項９または請求項１０記載の電子デバイスの製造方法。

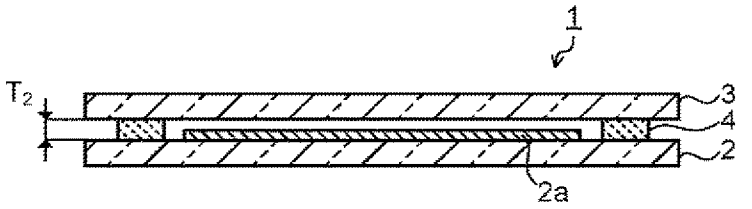
[請求項12] 前記封着材料層の膜厚を$T_1$、前記封着層の膜厚を$T_2$としたとき、前記封着層は０．９$T_1$以上１．１$T_1$以下の範囲の膜厚$T_2$を有することを特徴とする請求項９ないし請求項１１のいずれか１項記載の電子デバイスの製造方法。

[請求項13] 前記封着材料層の体積を$V_1$、前記封着層の体積を$V_2$としたとき、前記封着層は$1V_1$を超えて１．１５$V_1$以下の範囲の体積$V_2$を有することを特徴とする請求項９ないし請求項１２のいずれか１項記載の電子デバイスの製造方法。

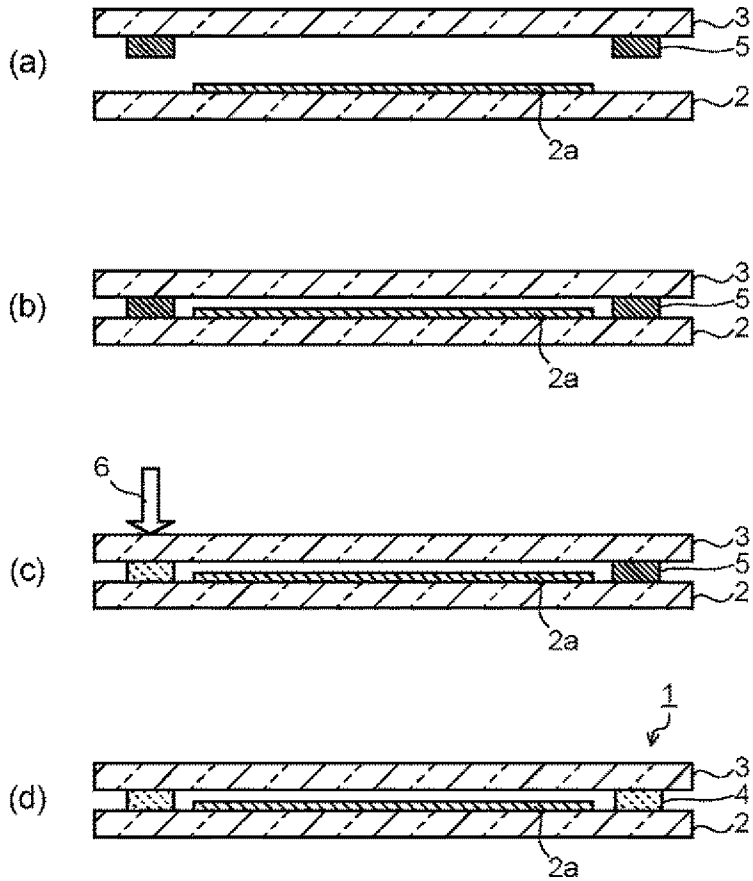
[請求項14] 前記第１のガラス基板および前記第２のガラス基板の少なくとも一方は、前記封止領域を有する表面に形成され、導電膜および絶縁膜から選ばれる少なくとも１種の薄膜を有することを特徴とする請求項９ないし請求項１３のいずれか１項記載の電子デバイスの製造方法。

[請求項15] 前記封着材料層にレーザ光を照射して溶融させることを特徴とする請求項９ないし請求項１４のいずれか１項記載の電子デバイスの製造方法。

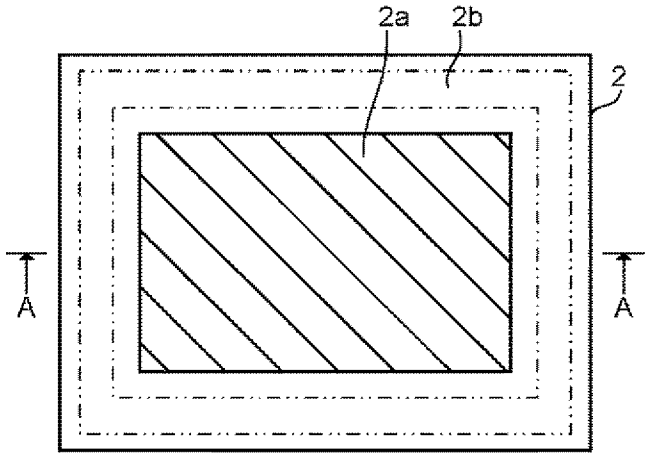
[図1]



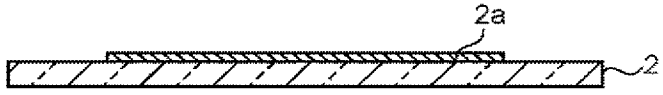

[図2]



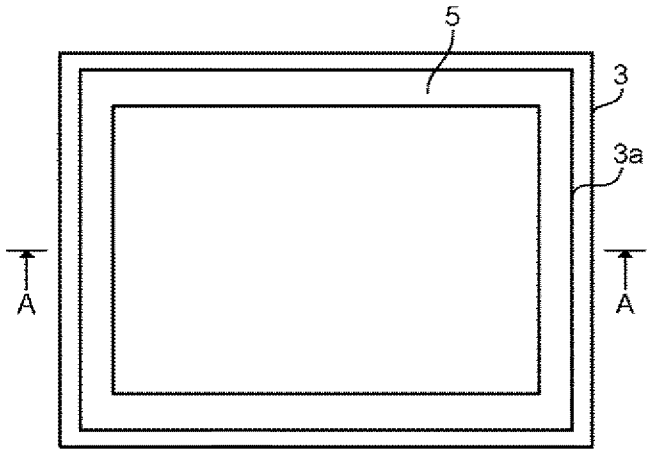

[図3]



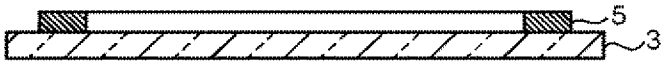

[図4]



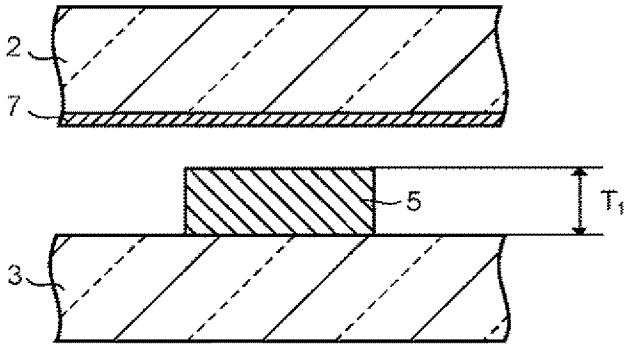
[図5]



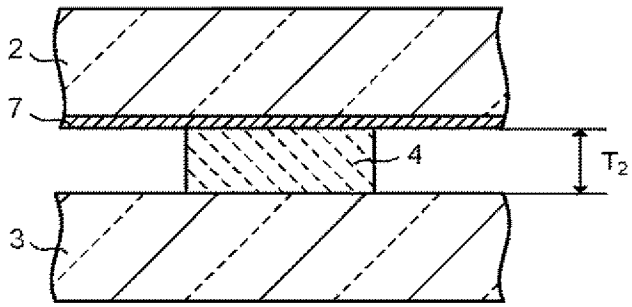

[図6]




[図7]




[図8]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2010/057830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C03C27/06*(2006.01)i, *C03C8/24*(2006.01)i, *H01J9/26*(2006.01)i, *H01L31/042*(2006.01)i, *H01L51/50*(2006.01)i, *H05B33/04*(2006.01)i, *H05B33/10*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C27/00-29/00, C03C17/00-17/44, C03C8/24, H01J9/26, H01L31/042, H01L51/50, H05B33/04, 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 | 1996-2010 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2010 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2010 |

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2006-524419 A (Corning Inc.), 26 October 2006 (26.10.2006), entire text & US 2004/0207314 A1 & EP 1620369 A & WO 2004/095597 A2 & CA 2522425 A & KR 10-2006-0005369 A | 1-15 |
| A | JP 2008-115057 A (Electric Power Development Co., Ltd.), 22 May 2008 (22.05.2008), entire text (Family: none) | 1-15 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| | |
|---|---|
| Date of the actual completion of the international search<br>03 June, 2010 (03.06.10) | Date of mailing of the international search report<br>15 June, 2010 (15.06.10) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

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

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2010/057830

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2002-366050 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 December 2002 (20.12.2002), entire text (Family: none) | 1-15 |
| A | JP 2003-068199 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 March 2003 (07.03.2003), entire text (Family: none) | 1-15 |
| A | WO 1998/039789 A1 (Hitachi, Ltd.), 11 September 1998 (11.09.1998), entire text (Family: none) | 1-15 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５７８３０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C27/06(2006.01)i, C03C8/24(2006.01)i, H01J9/26(2006.01)i, H01L31/042(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C27/00-29/00, C03C17/00-17/44, C03C8/24, H01J9/26, H01L31/042, H01L51/50, H05B33/04, 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 | １９７１－２０１０年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１０年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１０年 |

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| A | JP 2006-524419 A (コーニング　インコーポレイテッド)<br>2006.10.26, 全文<br>& US 2004/0207314 A1 & EP 1620369 A<br>& WO 2004/095597 A2 & CA 2522425 A & KR 10-2006-0005369 A | 1-15 |
| A | JP 2008-115057 A (電源開発株式会社)<br>2008.05.22, 全文（ファミリーなし） | 1-15 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

| | |
|---|---|
| 国際調査を完了した日<br>０３．０６．２０１０ | 国際調査報告の発送日<br>１５．０６．２０１０ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>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）　４Ｔ　３２３４<br>山崎　直也<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５ |

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| A | JP 2002-366050 A (松下電器産業株式会社)<br>2002.12.20, 全文 (ファミリーなし) | 1-15 |
| A | JP 2003-068199 A (松下電器産業株式会社)<br>2003.03.07, 全文 (ファミリーなし) | 1-15 |
| A | WO 1998/039789 A1 (株式会社日立製作所)<br>1998.09.11, 全文 (ファミリーなし) | 1-15 |