

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 6 月 19 日(19.06.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/092013 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 8/24 (2006.01) C03C 27/10 (2006.01)
C03C 17/04 (2006.01) H01L 23/02 (2006.01)
C03C 27/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082794
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 6 日(06.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-269530 2012 年 12 月 10 日(10.12.2012) JP
特願 2013-224013 2013 年 10 月 29 日(29.10.2013) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 満居 暢子(MITSUI Yoko); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 竹田 諭司(TAKEDA Satoshi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 長尾 洋平(NAGAO Youhei); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所 (SAKURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1010048 東京

都千代田区神田司町二丁目 8 番 1 号 P M O 神田司町 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

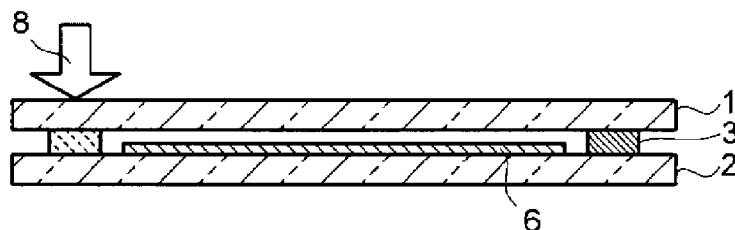
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SEALING MATERIAL, SUBSTRATE HAVING SEALING MATERIAL LAYER, LAYERED BODY, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 封着材料、封着材料層付き基板、積層体および電子デバイス

〔図3C〕



(57) Abstract: A sealing material containing 30-99 mass% of a glass powder and 1-70 mass% of an electroconductive metal oxide powder.

(57) 要約: ガラス粉末を 30～99 質量%、導電性金属酸化物粉末を 1～70 質量%含有する封着材料。



WO 2014/092013 A1

明 細 書

発明の名称：

封着材料、封着材料層付き基板、積層体および電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、平面型ディスプレイデバイス、照明デバイスに用いられる無機材料基板同士の封着に使用する封着材料と、封着材料層付き基板、積層体、および電子デバイスに関する。

背景技術

[0002] ガラス基板などの無機材料基板同士を封着する封着材料として、ガラス粉末を主成分として含有する材料（以下、ガラスフリットともいう。）やエポキシ樹脂などの有機樹脂が使用されている。従来から、これらの封着材料を使用した封着においては、封着された内部の気密性や水密性（以下、これらを合わせて密着性ともいう）の保持が求められていた。また近年、製品のデザイン性の高まりから、封着部における着色のバリエーションや透明性の要求が高まっている。

[0003] 有機樹脂による封着では、封着部の着色や透明化が可能であり、意匠性に優れている（例えば、特許文献１）。しかし、封着部の密着性が十分でなく、また経時的に封着部に変色が生じる問題があった。

[0004] それに対して、ガラスフリットによる封着では、封着部の密着性を高くでき、さらにガラスの安定性ゆえ経時的に変色が起こりにくい。ガラスフリットによる封着には、基板、デバイスおよび封着材料を有する電子デバイスを加熱炉等で同時に加熱して封着する方法がある。別の方法として、レーザ照射によって封着材料のみを加熱して封着する方法があり、レーザ照射による封着（以下、レーザ封着という。）は、デバイスを加熱することなく封着できるため、近年よく使用されている。

[0005] レーザ封着においては、ガラスフリット中に、レーザ光を吸収して熱に変換するカーボン材料等の着色系の顔料の含有が不可欠であった。例えば、特

許文献 2 には、レーザ封着に使用する封着材料として、ガラス粉末とセラミックス粉末を含量で 70～99.9 体積%含有し、レーザ光を吸収する遷移金属酸化物の粉末を 0.1～20 体積%含有するガラスフリットが記載されている。そして、遷移金属酸化物粉末として、 Co_3O_4 、 CuO および Cr_2O_3 等の粉末の使用が記載されている。

[0006] しかし、このようなカーボン材料や遷移金属酸化物粉末をガラスフリット中に含有させると、封着部が着色するため、意匠性の要請に応えることが難しかった。すなわち、密着性と意匠性確保はいずれも使用する封着材料に依存するが、従来の封着材料ではこれら両特性を満足させるものがなかった。

[0007] また、レーザ封着の作業性の観点から、封着可能なレーザ光の出力範囲が広い、すなわちレーザ出力のマージン（自由度）が大きい材料が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開 2008-214512 号公報

特許文献2：特開 2011-057477 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記背景に鑑みてなされたもので、封着部の密着性を高くできるうえに、封着部を透明または白色にできる、レーザ封着用の封着材料の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、封着材料中に、導電性金属酸化物粉末を含有することで、上記課題を解決するものである。すなわち、本発明の封着材料は、ガラス粉末と導電性金属酸化物粉末とを含有する封着材料であって、ガラス粉末を 30～99 質量%、導電性金属酸化物粉末を 1～70 質量%含有する。

[0011] また、本発明の封着材料層付き基板は、無機材料基板の表面の所定の領域

に、前記封着材料を溶融および固化させてなる封着材料層を有する。

[0012] また、本発明の積層体は、封着側表面に第 1 の封着領域を有する第 1 の基板と、前記第 1 の基板と対向する表面に前記第 1 の封着領域に対応する第 2 の封着領域を有し、前記第 1 の基板と所定の間隙をおいて配置された第 2 の基板と、前記第 1 の封着領域と前記第 2 の封着領域との間に形成され、本発明の封着材料を溶融および固化させてなる封着層とを有する。

[0013] さらに、本発明の電子デバイスは、前記第 1 の基板と前記第 2 の基板との間に設けられた電子素子と、前記電子素子を封止するように、前記第 1 の封着領域と前記第 2 の封着領域との間に形成され、本発明の封着材料を溶融および固化させた封着層とを有する。

発明の効果

[0014] 本発明の封着材料をレーザ封着に使用することにより、白色または透明で意匠性が良好であり、かつ高い気密性および水密性を有する封着部を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]封着材料層を有する無機材料基板（第 1 の基板）を示す平面図。

[図2]封着材料層を有さない無機材料基板（第 2 の基板）を示す平面図。

[図3A]実施形態のレーザ封着の工程において、第 1 の基板 1 と第 2 の基板 2 とを対向させる工程を示す断面図。

[図3B]実施形態のレーザ封着の工程において、対向させた第 1 の基板 1 と第 2 の基板 2 とを配置して重ね合わせる工程を示す断面図。

[図3C]実施形態のレーザ封着の工程において、第 1 の基板 1 と第 2 の基板 2 との間に封着層 10 を形成する工程を示す断面図。

[図3D]実施形態のレーザ封着の工程において、第 1 の基板 1 と第 2 の基板 2 とが封着層 10 を介して封着された積層体 9 を得る工程を示す断面図。

発明を実施するための形態

[0016] （封着材料の構成）

本発明の第 1 の実施形態である封着材料は、ガラス粉末と導電性金属酸化

物粉末とを含有する材料であり、ガラス粉末を30～99質量%、導電性金属酸化物粉末を1～70質量%含有する。第1の実施形態の封着材料は、種々の封着方法に適用できるが、レーザ光を使用した封着、すなわちレーザ封着に最も好ましい材料である。

[0017] 封着材料がガラス粉末のみでは、照射レーザ光を効率よく熱に変換できないため、短時間でガラス粉末を溶解できない。そのため、レーザ光を熱に変換する導電性金属酸化物粉末、好ましくは透明導電性酸化物粉末が必要である。また、封着材料中にガラスに比べて熱膨張係数 (coefficient of thermal expansion、以下、CTEと示す。) の小さいセラミックスの粉末を含有することにより、封着材料のCTEを小さくでき、残留応力に起因してガラスフリットや無機材料基板に発生する、無機材料基板の割れ等を防止できる。ただし、セラミックス粉末を入れ過ぎると、熱膨張の低減と封着材料の熔融時の流動性の向上を両立することが難しくなる。

[0018] 本発明者らは、鋭意検討した結果、これらの含有量を適切に調整することで、レーザ照射による光エネルギーを熱エネルギーに効率よく変換してガラスを溶解でき、封着部におけるクラック発生も防止できることを見出した。

[0019] 第1の実施形態の封着材料は、セラミックス粉末をさらに含有する場合には、ガラス粉末とセラミックス粉末とを含量で、封着材料全体に対して30～99質量%、導電性金属酸化物粉末を1～70質量%から実質的になることが好ましい。

[0020] また、本発明者らは、導電性金属酸化物粉末としてドーパントを含む錫系酸化物粉末を使用し、かつドーパントを含む錫系酸化物粉末の含有量を適切に調整することで、レーザ照射による光エネルギーを熱エネルギーに効率よく変換してガラス粉末を熔融できることを見出した。しかも、ドーパントを含む錫系酸化物粉末はレーザ吸収性が良好であるだけでなく、封着材料に低膨張性を付与できることから、CTEを小さくできる。この結果、封着部の剥離や無機材料基板の割れ等を発生させることなく、気密性の高い封着が可能なレーザ光の出力範囲を広く採ることが可能となる。

[0021] 第1の実施形態の封着材料は、導電性金属酸化物として、ドーパントを含む錫系酸化物を含有する場合には、本実施形態の封着材料は、ガラス粉末とセラミックス粉末を含量で封着材料全体に対して70～95体積%、ドーパントを含む錫系酸化物粉末を5～30体積%から実質的になることが好ましい。なお、「から実質的になる」とは、積極的には含有しないが、不可避不純物の混入を許容するとの意味である。

[0022] (レーザ封着のメカニズム)

本発明の封着材料を使用したレーザ封着で想定されるメカニズムの一例を説明する。

レーザ封着では、照射するレーザ光が所定の材料により吸収されて光エネルギーが熱エネルギーに変換され、その熱エネルギーによってガラス粉末が溶融された後、溶融したガラスが冷却され固化することで封着部が形成される。すなわち、封着材料には、レーザ光を吸収するレーザ吸収材の含有が必須である。

[0023] ここで、黒顔料などの遷移金属化合物で起こる光吸収には、バンド間遷移に相当する吸収、ドーパントキャリアによるバンド間遷移に相当する吸収、および伝導帯の自由電子による吸収がある。遷移金属酸化物粉末を含有する従来の封着材料では、遷移金属酸化物のバンド間遷移、またはドーパントキャリアによるバンド間遷移に相当する光吸収を利用し、光エネルギーを熱エネルギーに変換している。通常、レーザ封着に使用するレーザ光は、波長808nmの近赤外領域の光であり、この波長域の光を効率よく吸収するために、可視光領域および近赤外領域の光に対して高い吸収度を有する黒色系の顔料または遷移金属酸化物が、レーザ吸収材として封着材料に含有されていた。

[0024] これに対し、本発明で封着材料中に含有される導電性金属酸化物、中でも透明導電性酸化物粉末は、バンド幅が広いため、バンド間遷移によっては可視光領域および近赤外領域の光を吸収できないが、伝導帯に自由電子を有するので、近赤外領域の光を照射した場合に、自由電子吸収に相当する光の吸

収がおこる。そのため、波長1000nm以上の赤外領域の光を吸収する。したがって、透明導電性酸化物を含有する封着材料では、このように伝導帯の自由電子により吸収された光のエネルギーの熱エネルギーへの変換を利用することで、ガラス粉末を溶融できる。自由電子による吸収は、バンド間遷移の吸収に比べると吸収効率が低い。伝導帯の自由電子の濃度（またはキャリア濃度）が十分に高くなると、吸収される光エネルギーも多くなり、ガラス粉末を溶融するのに十分な熱エネルギーが得られる。

以下、本発明の第1の実施形態の封着材料に含有される各成分について説明する。

[0025] （導電性金属酸化物粉末）

本発明の封着材料において、導電性金属酸化物粉末、好ましくは透明導電性酸化物粉末の含有量は、封着材料全体の1～70質量%である。導電性金属酸化物粉末の含有量が1質量%未満では、封着材料中の自由電子濃度が低く、十分に光を吸収できない。そのため、レーザ光を効率よく熱に変換できず、ガラスを十分に溶解できなくなり、封着部の密着性が低下するおそれがある。導電性金属酸化物粉末の含有量は、好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上である。一方、70質量%超では、ガラス粉末の流動性が低下し、封着部の接着強度が低下し、封着部の信頼性が低下する。また、導電性金属酸化物粉末の含有量は、好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下である。導電性金属酸化物粉末の含有量は、体積%で示すと、封着材料の全体の1～60体積%である。好ましくは3体積%以上、さらに好ましくは5体積%以上であり、また、好ましくは43体積%以下、さらに好ましくは26体積%以下である。導電性金属酸化物粉末として、好ましくは透明導電性酸化物粉末であり、より好ましくはドーパントを含む錫系酸化物粉末である。

[0026] 本明細書において、導電性金属酸化物は、導電性を有する金属酸化物であればよく、単体の金属酸化物、複合金属酸化物、およびドーパントを含む金属酸化物が挙げられる。中でも透明導電性酸化物は、Transparent

t Conductive Oxide (=TCO) として世の中で広く知られている。これらの物質は透明な金属として各種ディスプレイ類の電極材料として主に成膜して使用されており、成膜した場合に、膜の比抵抗が $1 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ となる材料が好ましい。このような比抵抗を有する導電性酸化物材料の粉末であればレーザ光を効率よく熱に変換できるため好ましい。また、導電性金属酸化物は、前記した単体の金属酸化物、複合金属酸化物、およびドーパントを含む金属酸化物のいずれか 1 種のみを使用してもよく、2 種以上を組合せて使用してもよい。例えば、後述する ITO (スズドープ酸化インジウム) を単独で使用してもよく、ITO と FTO (フッ素ドープ酸化スズ) とを組合せて使用してもよい。

[0027] 前記導電性金属酸化物である透明導電性酸化物としては、インジウム系酸化物、錫系酸化物および亜鉛系酸化物が好ましい。ここで、前記した「～系」とは、明示した成分を主成分として含有する導電性金属酸化物を意味し、前記成分を 50 質量%以上含有するとの意味である。インジウム系酸化物の透明導電性酸化物としては、ITO が挙げられる。錫系酸化物の透明導電性酸化物としては、ドーパントを含む錫系酸化物を使用することができる。錫系酸化物が含有するドーパント材料には、Sb、Nb、Ta、F 等が好ましく使用でき、これらを錫系酸化物に含有させることで導電性を高めることができる。ドーパントを含む錫系酸化物として、例えば、FTO および ATO (アンチモンドープ酸化スズ) を使用することができる。亜鉛系酸化物の透明導電性酸化物としては、ドーパントを含む ZnO が挙げられ、亜鉛系酸化物が含有するドーパント材料としては、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Ti、Zr および Hf からなる群から選ばれる 1 種以上が好ましい。

[0028] 導電性金属酸化物粉末の最大粒子径 D_{max} は、少なくとも封着部の平均厚み未満とし、その封着部の厚みは、封着材料が使用される用途に依存する。例えば、複層ガラスの封着のように封着部の厚みが $50 \sim 100 \mu\text{m}$ である場合には、導電性金属酸化物粉末の D_{max} は、 $40 \sim 90 \mu\text{m}$ が好ましい。これにより、レーザシール時の割れなどを防止でき、また、ガラス粉末の流動性

を確保できる。一方で、電子デバイスの封着のように封着部の厚みが $7\ \mu\text{m}$ 以下場合には、導電性金属酸化物粉末の D_{max} は $5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。これにより、封着部を薄くできるため、電子デバイスの小型化および薄型化に対応できる。

[0029] また、導電性金属酸化物としては、上記した中でも、ドーパントを含む錫系酸化物が好ましい。錫系酸化物にドーパントを含有させることで導電性を高めることができるためである。中でも、アンチモンをドーパした酸化スズである ATO が良好な導電性を有することから好ましい。環境への負荷を考慮すると、ドーパントとして、Nb、Ta、F を使用することが好ましい。

[0030] 導電性金属酸化物としてドーパントを含む錫系酸化物を用いる場合には、ドーパントを含む錫系酸化物の含有量は、封着材料全体の 5 ～ 30 体積% であることが好ましい。ドーパントを含む錫系酸化物の含有量が 5 体積% 未満では、封着材料中の自由電子濃度が低く、十分に光を吸収できない。そのため、レーザ光を効率よく熱に変換できず、ガラスを十分に溶融させることができず、そのため、封着部の密着性が低下するおそれがある。ドーパントを含む錫系酸化物の含有量は、好ましくは封着材料全体の 7 体積% 以上、より好ましくは 10 体積% 以上である。一方、ドーパントを含む錫系酸化物の含有量が 30 体積% を超えると、レーザ光照射時に界面近傍で局所的に発熱して割れが生じたり、封着材料の溶融時の流動性が低下して接着性が低下したりするおそれがある。ドーパントを含む錫系酸化物の含有量は、好ましくは封着材料全体の 25 体積% 以下、より好ましくは 20 体積% 以下である。

[0031] ドーパントを含む錫系酸化物粉末の平均粒径 D_{50} は、 $0.1 \sim 5\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $1 \sim 3\ \mu\text{m}$ がより好ましい。ドーパントを含む錫系酸化物粉末の D_{50} が $0.1\ \mu\text{m}$ 未満の場合には、ドーパントを含む錫系酸化物粉末が溶融したガラスに溶け込むため、ドーパントを含む錫系酸化物粉末の添加の効果が少ない。ドーパントを含む錫系酸化物粉末の D_{50} が $5\ \mu\text{m}$ を超えると、封着材料中での均一な分散が不十分となり、均一加熱が難しくなる。なお、本明細書において、 D_{50} は、粒度分析計を使用し、レーザ回折・散乱法で

測定した値である。

[0032] (ガラス粉末)

本発明の第1の実施形態の封着材料において、ガラス粉末を構成するガラスとしては、種々のガラスを使用できる。中でも、照射するレーザ光のエネルギーが小さくても、ガラスを融解して封着できるため、低融点ガラスが好ましい。このような低融点ガラスとしては、ビスマス系ガラス、スズーリン酸系ガラス、バナジウム系ガラスおよびホウ酸亜鉛系ガラス等が挙げられる。これらのガラスは、融点が低く、また十分な流動性を確保できるため、封着材料と後述する無機材料基板（例えば、ガラス基板）との接着強度を高めることができる。ここで、前記した「～系ガラス」とは、明示した成分を主成分として含有するガラスを意味し、主成分が単一成分の場合には、その単一成分を50質量%以上含有し、主成分が複数成分の場合には、複数成分を含量で50質量%以上含有するとの意味である。

[0033] ガラス粉末のガラス組成としては、ガラス基板に対する接着性やその信頼性、さらには環境や人体に対する影響を考慮して、ビスマス系ガラスおよびスズーリン酸系ガラスが好ましく、ビスマス系ガラスがより好ましい。

[0034] 前記ビスマス系ガラスは、酸化物換算の質量割合で、 Bi_2O_3 を70～90%、 ZnO を1～20%、 B_2O_3 を2～12%含有することが好ましい。

[0035] Bi_2O_3 はガラスの網目を形成する成分であり、ビスマス系ガラスにおいて必須成分である。 Bi_2O_3 の含有量が70～90%であればガラスの軟化温度を低くできるため好ましい。 Bi_2O_3 の含有量は、75%以上がより好ましく、80%以上がさらに好ましい。また、 Bi_2O_3 の含有量は、87%以下がより好ましく、85%以下がさらに好ましい。

[0036] ZnO の含有量が1～20%であれば、ガラスのCTEや軟化温度を下げられるため好ましい。ガラスの安定化を向上させるため、 ZnO の含有量は、5%以上がより好ましく、10%以上がさらに好ましい。また、 ZnO の含有量は、17%以下がより好ましく、15%以下がさらに好ましい。

[0037] B_2O_3 の含有量が2～12%であれば、ガラス化可能になる範囲を広げら

れるため好ましい。 B_2O_3 の含有量は、4%以上がより好ましい。また、 B_2O_3 の含有量は10%以下がより好ましく、7%以下がさらに好ましい。

[0038] 上述した3成分で形成されるビスマス系ガラスは、ガラス転移点が低く、封着材料に好適である。ガラスを安定化するために、前記3成分以外に、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 SrO および BaO からなる群から選ばれる1種以上の成分を含有することが好ましい。含有量は、合計で5%以下が好ましい。

[0039] さらに、上述した成分以外に、 Cs_2O 、 CeO_2 、 Ag_2O 、 WO_3 、 MoO_3 、 Nb_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Ga_2O_3 、 Sb_2O_3 、 P_2O_5 および SnO_x からなる群から選ばれる1種以上の成分を含有できる。 Cs_2O はガラスの軟化温度を下げる効果を有し、 CeO_2 はガラスの流動性を安定化させる効果を有する。また、 Ag_2O 、 WO_3 、 MoO_3 、 Nb_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Ga_2O_3 、 Sb_2O_3 、 P_2O_5 および SnO_x 等は、ガラスの粘性やCTE等を調整できる。これら各成分の含有量は合計で10%以下が好ましい。

[0040] ガラス粉末の最大粒子径 D_{max} は、封着部の厚み、すなわち両無機材料基板間のギャップ未満とするのが好ましい。なお、封着部の厚みは、封着材料が使用される用途に依存する。封着部の厚みが50～100 μm の場合には、ガラス粉末の D_{max} は、40～90 μm が好ましい。これにより、ガラス粉末の流動性を確保できる。一方、電子デバイスの封着のように封着部の厚みが7 μm 以下の場合には、ガラス粉末の D_{max} は5 μm 以下が好ましい。これにより、封着部を薄くでき、電子デバイスの小型化および薄型化に対応できる。なお、本明細書において、 D_{max} は粒度分析計を使用し、レーザ回折・散乱法で測定した値である。

[0041] 導電性金属酸化物粉末としてドーパントを含む錫系酸化物を用いる場合には、ガラス粉末の含有量は、封着材料全体の50～95体積%が好ましい。ガラス粉末の含有量が50体積%未満では、封着部の接着強度が十分でなく、その信頼性が低下する。一方、含有量が95体積%を超えると、ドーパントを含む錫系酸化物の含有量が相対的に少なくなるため、照射したレーザ光

を効率よく熱に変換できず、ガラスを十分に溶融できない。そのため、封着部の密着性が低下するおそれがある。ガラス粉末の含有量は、55～75体積％がより好ましい。

[0042] (セラミックス粉末)

本発明の第1の実施形態の封着材料において、セラミックス粉末は封着材料を構成するガラス粉末よりもCTE（特に、線膨張係数。以下同じ。）が低い無機結晶質材料であれば、特に限定されない。セラミックス粉末を含有することで、レーザ封着の際に発生する応力を抑制でき、この応力に起因する無機材料基板の割れ等を防止できる。

[0043] 前記セラミックス粉末としては、マグネシア、カルシア、シリカ、アルミナ、ジルコニア、ジルコン、コージェライト、リン酸タングステン酸ジルコニウム、タングステン酸ジルコニウム、リン酸ジルコニウム、ケイ酸ジルコニウム、チタン酸アルミニウム、ムライト、ユークリプタイトおよびスポジューメンからなる群から選ばれる1種以上の使用が好ましい。これらのセラミックス粉末は、ガラスとの適合性が良好であり、ガラス粉末の単独使用の場合に比べて、封着材料の接着強度を大きくできる。

[0044] また、前記したセラミックス粉末以外にも、線膨張係数の調整、ガラスの流動性および封着部の接着強度の改善のために、石英ガラス等を含有できる。

[0045] セラミックス粉末の D_{max} も、前記ガラス粉末と同様に、封着部の厚み未満とするのが好ましい。なお、封着部の厚みは、封着材料が使用される用途に依存する。封着部の厚みが50～100 μm である場合、セラミックス粉末の D_{max} は40～90 μm が好ましい。これにより、封着部表面に突起が発生することによるシール時の割れ等を防止できる。一方、電子デバイスの封着のように封着部の厚みが7 μm 以下の場合には、セラミックス粉末の D_{max} は5 μm 以下が好ましい。これにより、封着部を薄くでき、電子デバイスの小型化および薄型化に対応できる。

[0046] (ガラスーセラミックス粉末)

本発明の封着材料において、ガラス粉末の含有量は、封着材料中30～99質量%である。ガラス粉末の含有量が30質量%未満では、封着部の接合強度が十分でなく、その信頼性が低下する。ガラス粉末の含有量は、好ましくは封着材料中50質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上である。一方で、ガラス粉末の含有量が99質量%超では、導電性金属酸化物粉末の含有量が少ないため、照射したレーザ光を効率よく熱に変換できず、ガラスを十分に溶解できないため、封着部の密着性が低下するおそれがある。ガラス粉末の含有量は、好ましくは97質量%以下、さらに好ましくは95質量%以下である。また、ガラス粉末の含有量は、50～97質量%が好ましく、70～95質量%がより好ましい。ガラス粉末の含有量は、体積%で示すと、40～99体積%である。好ましくは50体積%以上、さらに好ましくは70体積%以上である。好ましくは97体積%以下、さらに好ましくは95体積%以下である。

[0047] 本発明の封着材料において、セラミックス粉末をさらに含有する場合、ガラス粉末とセラミックス粉末とを含量で、封着材料中30～99質量%含有することが好ましい。さらに、封着材料中のガラス粉末の含有量が30質量%以上を満たす条件で、ガラス粉末の流動性を確保し、封着部の接着力を高めるために、ガラス粉末とセラミックス粉末との含量を100質量%とした場合に、ガラス粉末を30～99質量%、セラミックス粉末を、1～70質量%含有することが好ましい。また、前記含量中ガラス粉末を、50～90質量%、セラミックス粉末を10～50質量%含有することがより好ましい。体積%で示すと、ガラス粉末とセラミックス粉末の含量で、封着材料中40～99体積%含有することが好ましい。さらに、封着材料全体のガラス粉末の含有量が30体積%以上を満たす条件で、ガラス粉末とセラミックス粉末との含量を100%とした場合に、ガラス粉末を30～99体積%、セラミックス粉末を1～70体積%含有することが好ましく、前記含量中ガラス粉末を、50～90体積%、セラミックス粉末を10～50体積%含有することがより好ましい。

- [0048] また、導電性金属酸化物粉末としてドーパントを含む錫系酸化物粉末を使用する場合には、ガラス粉末の流動性を確保し、封着部の接着強度を高めるために、ガラス粉末とセラミックス粉末との含量を100体積%とした場合、ガラス粉末を50～95体積%、セラミックス粉末を5～50体積%含有することが好ましい。
- [0049] 本発明の封着材料の線膨張係数は、 $90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、 $88 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下がより好ましく、 $85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下がさらに好ましい。これにより、レーザ照射時における封着部の熱膨張量を減らし残留応力によって発生するクラックを抑制できる。
- [0050] また、第1の実施形態の封着材料が、ガラス粉末、セラミックス粉末およびドーパントを含む錫系酸化物粉末をそれぞれ含有する場合には、封着材料のCTEをさらに小さくすることが可能となる。レーザ照射時における封着材料の熱膨張量を低減することによって、急加熱・急冷プロセスに起因する残留応力を抑制できる。特に、ガラス基板の線膨張係数が $70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上の場合や、無機材料基板の板厚が2 mm以上の場合や、異なる基板同士を接着する場合には、残留応力による割れが生じやすいことから、封着材料の線膨張係数は $80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、 $70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下がより好ましく、 $65 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下がさらに好ましい。封着材料の線膨張係数を $80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下とするためには、封着材料中のセラミックス粉末の含有量を増加させることが好ましい。封着材料の線膨張係数を $65 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下の好ましい範囲とするためには、さらなるセラミックス粉末を含有させる必要があるが、セラミックス粉末の含有量の増加は封着材料の流動性を低下させる原因となる。加熱時に封着材料を十分に流動し、基板に対する十分な接着性を得るためには、レーザ光による封着材料の加熱温度を高める必要があるが、加熱温度を高めると残留応力が大きくなる。
- [0051] ここで、ドーパントを含む錫系酸化物はレーザ吸収性だけでなく封着材料のCTEを下げられることから、ドーパントを含む錫系酸化物を5～30体積%添加することではじめて $65 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下のCTEが可能となる。

[0052] 第1の実施形態の封着材料の軟化温度は、600℃以下が好ましく、500℃以下がより好ましく、400℃以下がさらに好ましい。軟化温度が600℃以下の場合には、レーザ光の出力が低くても封着が可能であり、生産効率を高められるとともに発生する残留応力が小さくなるので好ましい。軟化温度の下限は特に限定されない。なお、本明細書において、軟化温度とは、示差熱分析装置（DTA）の第3変曲点を測定した値である。

[0053] （封着材料ペースト）

本発明の第1の実施形態である封着材料は、ビヒクルと均一に混練して封着材料ペースト（以下、ガラスペーストともいう。）として使用することが好ましい。ガラスペーストとする方が、粉末のままで使用に比べて取扱いが容易になる。封着材料とともにガラスペーストを構成する前記ビヒクルは、樹脂バインダーと有機溶媒とを含有する。また、ガラスペーストは、必要に応じて、界面活性剤や増粘剤を含有してもよい。

[0054] ガラスペーストの粘度は、封着材料とビヒクルとの混合割合や、ビヒクル中の有機バインダーと有機溶媒との混合割合により調整できる。ガラスペーストの調製には、攪拌翼を備えた回転式の混合機やロールミル、ボールミル等を使用した公知の方法を適用できる。

[0055] 樹脂バインダーとしては、メチルセルロース、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、メタクリル酸エステル、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート等アクリル樹脂、エチルセルロース、ポリエチレングリコール誘導体、ニトロセルロース、ポリメチルスチレンおよびポリエチレンカーボネート等が使用可能である。

[0056] 有機溶媒としては、N、N'-ジメチルホルムアミド（DMF）、 α -ターピネオール、高級アルコール、 γ -ブチラクトン（ γ -BL）、テトラリン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、ジエチレングリコールモ

ノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ベンジルアルコール、トルエン、3-メトキシ-3-メチルブタノール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド（DMSO）およびN-メチル-2-ピロリドン等が使用可能である。特に、 α -ターピネオールは、高粘性であり、樹脂バインダー等の溶解性も良好であるため、好ましい。

[0057] （封着材料層付き基板）

本発明の第2の実施形態である封着材料層付き基板は、無機材料基板の表面の所定の領域に、本発明の第1の実施形態の封着材料を溶融および固化させてなる封着材料層を有する。封着する無機材料基板としては、ガラス基板、セラミックス基板、金属基板および半導体基板等が挙げられ、特に限定されない。無機材料基板は、使用する分野および用途によって使い分けられる。また、無機材料基板は平板であってもよいし、キャビティを有しても良い。キャビティ付き無機材料基板としては、例えば、穴開けした複数のセラミックグリーンシートを加圧・加熱して積層し、この積層体を焼結して作製したキャビティ付き低温同時焼成セラミックス（LTCC）等が挙げられる。

[0058] 前記無機材料基板の中でも、本発明の封着材料と高い接着強度で封着できるためガラス基板およびセラミックス基板が好ましい。ガラス基板としては、ソーダライムガラス基板、ホウ酸塩ガラス基板、無アルカリガラス基板、化学強化ガラス基板、および物理強化ガラス基板等が挙げられる。電子デバイスの封着に使用されるガラス基板としては、ソーダライムガラス基板と無アルカリガラス基板が好ましい。ソーダライムガラス基板は、生産原価を下げられるため好ましい。一方、無アルカリガラス基板は、アルカリ成分のマイグレーションが無いいため、電子デバイスの基板としての使用に好適する。

[0059] セラミックス基板としては、アルミナ焼結体、窒化ケイ素焼結体、窒化ア

ルミニウム焼結体、炭化ケイ素焼結体およびＬＴＣＣ等からなる基板が挙げられ、これらの使用が好ましい。

[0060] その他に、例えば、ＬＥＤなどの照明用途においては、高い熱伝導性が求められるため、ＬＴＣＣに加え、金属基板、半導体基板等が好ましい。金属基板としては、アルミニウム、銅、鉄、ニッケル、クロム、亜鉛等の単体金属やこれらのいずれか１種以上を含む組み合わせよりなる合金からなる基板が挙げられる。また、半導体基板としてはシリコン基板等が挙げられる。

[0061] (封着方法)

本発明の第１の実施形態の封着材料を使用したレーザ封着の方法を、図面を用いて説明する。なお、以下の方法は封着方法の一例であって、本発明の封着材料の使用は、以下の方法に限定されるものではない。

[0062] 図１は、第１の基板１を示す平面図である。第１の基板１は、封着側の表面（以下、第１の表面ともいう）１ａ上に封着材料層３を有する無機材料基板である。また、図２は、第２の基板２を示す平面図である。第２の基板２は、封着される側（被封着側）の表面（以下、第２の表面ともいう。）２ａ上に封着材料層を有さない無機材料基板である。

[0063] 図１の第１の基板１の形成方法について説明する。まず、第１の表面１ａ上に第１の封着領域４を備える無機材料基板を用意し、第１の封着領域４に、本発明の封着材料を棒状に塗布して塗布層を形成する。封着材料として、前記封着材料ペーストを使用する場合には、塗布した後にこれを乾燥させて塗布層を形成する。

[0064] 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、あるいはディスペンサ等を用いて、封着領域４に沿って塗布する。封着材料ペーストの塗布層は、使用する有機溶媒によるが、１２０℃以上の温度で５分以上乾燥させることが好ましい。乾燥工程は、塗布層中の有機溶媒を除去するために実施する。塗布層中に有機溶媒が残留していると、焼成工程で樹脂バインダー成分を十分に除去できないおそれがある。

[0065] 次に、前記塗布層を溶融（仮焼成）し固化して、無機材料基板の第１の表

面 1 a 上に封着材料層 3 を形成する。こうして、第 1 の基板 1 が得られる。塗布層の溶融は、例えば、450℃以上の温度で10分以上加熱の条件が好ましい。さらに、封着材料層 3 中に結晶相を析出させないような条件とすることが好ましい。

[0066] 図 2 の第 2 の基板 2 について説明する。第 2 の基板 2 は、無機材料基板の第 2 の表面 2 a 上に第 2 の封着領域 5 を備える。なお、電子デバイスを製造する場合には、第 2 の封着領域 5 内に電子素子 6 等を設置するため、第 2 の封着領域 5 より内側に電子素子領域 7 を設け、その領域 7 内に電子素子 6 を設置する。

[0067] 図 3 A～図 3 D は、第 1 の基板 1 と第 2 の基板 2 とを積層し、図示しないレーザ光源からレーザ光 8 を封着材料層 3 に照射して積層体 9 を製造する工程を示す断面図である。

図 3 A は、第 1 の基板 1 と第 2 の基板 2 とを対向させる工程を示す。図 3 B は、対向させた第 1 の基板 1 と第 2 の基板 2 とを配置して重ね合わせる工程を示す。図 3 C は、第 1 の基板 1 と第 2 の基板 2 との間に封着層 10 を形成する工程を示す。図 3 D は、第 1 の基板 1 と第 2 の基板 2 とが封着層 10 を介して封着された積層体 9 を得る工程を示す。

[0068] 積層体 9 を製造するには、まず図 3 A に示すように、第 1 の基板 1 と第 2 の基板 2 とを第 1 の表面 1 a と第 2 の表面 2 a とが向き合うように対向させる。そして、図 3 B に示すように、対向させた第 1 の基板 1 と第 2 の基板 2 とを、所定の位置に所定の間隙をおいて配置して重ね合わせる。なお、図示しないスペーサなどを使用して、間隙の調整をすることができる。

[0069] 次いで、図 3 C に示すように、封着材料層 3 の封着材料を溶融して焼成し、次いで急冷固化して、第 1 の基板 1 と第 2 の基板 2 との間に封着層 10 を形成する。封着材料の溶融は、積層した基板の上方向（第 1 の基板 1 側）にある図示しないレーザ光源から、封着材料層 3 に焼成用のレーザ光 8 を照射して行う。焼成用のレーザ光 8 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

から所望のレーザ光を選択して使用できる。

[0070] 封着材料層 3 の全周で封着層 10 の形成を行う。まず、照射開始位置にレーザ光 8 を照射し、次いでレーザ光 8 を封着材料層 3 に沿って走査する。レーザ光 8 の照射開始位置と少なくとも一部が重なる照射終了位置までレーザ光 8 を走査し、全周に亘って封着材料層 3 を加熱して熔融させた後、レーザ光の照射を終了する。こうして、封着材料層 3 が熔融し固化して封着層 10 となり、封着材料層 3 の全周で封着層 10 が形成される。そして、図 3 D に示すように、第 1 の基板 1 と第 2 の基板 2 とが封着層 10 を介して封着された積層体 9 が得られる。

[0071] 封着材料層 3 の加熱温度は、ガラス粉末の軟化温度 T ($^{\circ}\text{C}$) に対して、温度 T_1 ($= T + 80^{\circ}\text{C}$) 以上で温度 T_2 ($= T + 550^{\circ}\text{C}$) 以下の範囲が好ましい。この温度範囲に加熱すれば、封着材料中のガラス粉末が熔融され、封着材料が第 2 のガラス基板 2 に焼き付けられて封着層 10 が形成される。ここで、ガラス粉末の軟化温度 T は、軟化流動するが結晶化しない温度を示すものである。また、レーザ光を照射した際の封着材料層 3 の温度は、放射温度計で測定した値とする。

[0072] 封着材料層 3 の温度が温度 T_1 に達しないようなレーザ光 8 の照射条件では、封着材料層 3 の表面部分のみが熔融され、封着材料層 3 全体を均一に熔融できずガラスが流動しないので、十分な封着ができないおそれがある。一方で、封着材料層 3 の温度が温度 T_2 を超えるようなレーザ光 8 の照射条件では、第 1 の基板 1 や第 2 の基板 2、および封着層 10 に割れ等が生じやすくなる。

[0073] レーザ光 8 の走査速度は $1 \sim 20 \text{ mm/秒}$ が好ましい。レーザ光 8 の走査速度が 20 mm/秒 を超えると、高いレーザ出力が必要となるため残留応力が高くなり、基板に割れ等が生じやすくなる。

[0074] レーザ光 8 の出力は $10 \sim 100 \text{ W}$ の範囲が好ましい。レーザ光 8 の出力が 10 W 未満では、封着材料層 3 を均一に加熱できないおそれがある。一方で、レーザ光 8 の出力が 100 W を超えると、第 1 の基板 1 および第 2 の基板

2が過剰に加熱されて割れ等が発生しやすくなる。

[0075] レーザ光8のビーム形状（すなわち、照射スポットの形状）は、特に限定されるものではない。レーザ光8のビーム形状は一般的には円形であるが、円形に限られるものではなく、封着材料層3の幅方向が短径となる楕円形としてもよい。ビーム形状を楕円形に整形したレーザ光8では、封着材料層3に対するレーザ光8の照射面積を拡大でき、さらにレーザ光8の走査速度を速くできる。これによって、封着材料層3の焼成時間を短縮できる。

[0076] レーザ光8による封着材料層3の焼成工程では、必ずしも封着材料層3の膜厚は限定されない。レーザ封着は、焼成後の封着層10の膜厚が $100\mu\text{m}$ 以下であれば、その用途に応じて封着層10の膜厚を自由に変えられる。一方で、封着材料層3の厚さが $100\mu\text{m}$ を超えるような場合には、レーザ光で層全体を均一に加熱することができないおそれがある。なお、実用的には、封着層10の厚さは $1\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

[0077] 本発明の第1の実施形態の封着材料は、平面型ディスプレイ装置用デバイス、照明デバイスに用いられる無機材料基板同士の封着の他、建材用途の複層ガラスの封着に適用できる。平面型ディスプレイ装置用デバイスには、有機ELディスプレイ（OLED）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、液晶表示装置（LCD）、電界放出ディスプレイが挙げられる。照明デバイスには、発光素子（発光ダイオード、高輝度光ダイオード等）、自動車照明、装飾照明、標識照明、広告照明が挙げられる。第1の実施形態の封着材料は、封着部を白色または透明にできるので、特に封着部の意匠性が求められる場合に好適である。

実施例

[0078] 以下、実施例について説明する。なお、以下の記載は本発明を限定するものではない。例1～3、例6～9、例11が実施例であり、例4、5、10が比較例である。

[0079] レーザ吸収材として、透明導電性酸化物粉末であるATO粉末とITO粉末を用意した。ATO粉末の D_{50} は $1.0\mu\text{m}$ 、ITO粉末の D_{50} は 1.9

μm であり、セラミックス粉末の D_{50} は $4.3\mu\text{m}$ であった。また、レーザ吸収材として、黒色顔料であるFe, MnおよびCuを含む化合物粉末(D_{50} : $1.2\mu\text{m}$)も用意した。

[0080] レーザ吸収材、黒色顔料およびセラミックス粉末の D_{50} は、粒度分析計(日機装社製、マイクロトラックHRA)を用いて測定した。測定条件は、測定モード: HRA-FRAモード、Particle Transparency: Yes、Spherical Particles: No、Particle Refractive index: 1.75 、Fluid Refractive index: 1.33 とした。それぞれの粉末を水およびヘキサメタリン酸に分散させたスラリーを超音波で分散させた後、 D_{50} を測定した。ガラス粉末の D_{50} も同様にして測定した。

[0081] (例1)

ガラス粉末として、質量割合で Bi_2O_3 83%、 B_2O_3 5%、 ZnO 11%、 Al_2O_3 1%の組成を有するビスマス系ガラス粉末(軟化温度: 410°C)を、セラミックス粉末としてコージェライト粉末(D_{50} : $4.3\mu\text{m}$)を用意した。このガラス粉末60.7体積%と、前記セラミックス粉末26.1体積%、およびATO粉末13.2体積%を混合して、封着材料を調製した。この封着材料の線膨張係数($50\sim 350^\circ\text{C}$)は、 $62\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であった。

[0082] こうして得られた封着材料83質量%とビヒクル17質量%を混合し、これを3本ロールミルに7回通し、ガラスペースト中にセラミックス粉末とATO粉末を十分に分散させた。こうして、封着材料ペースト1を調製した。ビヒクルは、有機バインダーとしてのエチルセルロース5質量%と、溶媒としての2,2,4-トリメチルー1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート95質量%との混合物を使用した。

[0083] 無アルカリガラス基板(線膨張係数: $38\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、寸法: $50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 0.7\text{mm}$)に、封着材料ペースト1をスクリーン印刷法で塗布した後、乾燥し、その後、焼成して、表面に封着材料層を形成した第1の基板を作製した。スクリーン印刷には、メッシュサイズが325、乳剤厚

が $20\mu\text{m}$ のスクリーン版を使用した。スクリーン版のパターンは、線幅が 0.5mm で $30\text{mm}\times 30\text{mm}$ の額縁状パターンとし、コーナー部の曲率半径 R は 2mm とした。封着材料ペーストの塗布層を 120°C で10分の条件で乾燥させた後、 480°C で10分の条件で焼成して、無アルカリガラス基板表面に膜厚が $15\mu\text{m}$ 、線幅が 0.5mm の封着材料層を形成した。

[0084] 次に、第1の基板と、表面に封着材料層を形成していない無アルカリガラス基板（第2の基板）とを積層し、第1の基板を通して封着材料層に対してレーザ光を照射して封着材料を溶融し、急冷固化することにより基板同士を封着した。

[0085] レーザ光としては、半導体レーザで、スポット径 1.6mm 、出力 30.0W （出力密度： $1493\text{W}/\text{cm}^2$ ）の照射条件で、 $4\text{mm}/\text{秒}$ の走査速度で照射した。レーザ光の強度分布は一定に整形せず、突形状の強度分布を有するレーザ光を使用した。このときのスポット径は、次のようにして求めた。すなわち、レーザ光の強度分布を測定し、レーザ光の強度が最大強度の「 $1/e^2$ 」倍以上の略円計上の領域の半径をスポット径とした。

[0086] （例2～5）

封着材料の種類および配合比を表1で示す条件に変更する以外は、例1と同様の条件で封着材料ペーストを調整した。これらの封着材料ペーストを用いて第1の基板と第2の基板とを封着した。例4は、レーザ吸収材を使用しない例であり、表中のレーザ吸収材材料の欄は「－」とした。

[0087] （評価）

例1～5の封着構造体について、光学顕微鏡を用いて、レーザ封着後におけるガラス基板および封着部の割れおよび剥離の有無を観察した。表1中にガラス基板および封着部の割れまたは封着部の剥離のいずれも認められなかったものを「無し」とし、いずれかが認められたものを「有り」とした。

[0088] 例1～3の封着部の気密性を、ヘリウムリークテストにより評価した。気密性は、ULVACヘリウムリークディテクターHELIOTを用いて測定した。第1の基板または第2の基板のいずれかのガラス基板の中央に $\phi 3\text{mm}$

mの孔のある基板を使用する以外は、上記例1～3と同様の条件で、試験サンプルを作製した。例4、5については、封着後に割れ、剥離が見られたので、気密性試験は行っていない。

[0089] 孔に真空ポンプを接続して、バックグラウンド値が $1 \sim 9 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ になるまで試験サンプル内を排気した。次に試験サンプルの外周部にヘリウムガスを吹きかけてヘリウムガスのリーク速度を測定した。その結果、例1～3は、ヘリウムガス吹きかけ後も $1 \sim 9 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 程度の真空度が維持できており気密性に問題なかった。

[0090] 例1～3の封着構造体を温度サイクル試験（1サイクル：90～－40℃、500サイクル）に投入した。温度サイクル試験の前後で、ガラス基板と封着部の割れおよび剥離の有無を観察した。これらの評価結果を表1にまとめて示す。例4、5については、封着後に割れ、剥離が見られたので、温度サイクル試験は行っていない。

[表1]

		例1	例2	例3	例4	例5
封着材料 (体積%)	ガラス粉末	60.7	66.8	60.7	69.9	25
	セラミックス粉末	26.1	28.8	26.2	30.1	0
	レーザ吸収材	13.2	4.4	13.1	0	75
封着材料 (質量%)	ガラス粉末	73.1	81.7	73.1	73.1	26
	セラミックス粉末	11.9	13.3	11.9	11.9	0
	レーザ吸収材	15	5	15	0	74
レーザ吸収材 (透明導電性酸化物粉末)の種類		ATO	ATO	ITO	—	ATO
評価結果	封着後の割れ・剥離	無し	無し	無し	有り	有り
	気密性	有り	有り	有り	—	—
	温度サイクル後の 割れ・剥離	無し	無し	無し	—	—

[0091] 表1より、例1～3の封着材料を使用したレーザ封着では、封着部に割れや剥離がなく、気密性の高い封着部を形成できることが分かる。

[0092] 一方、例4は、レーザ吸収材を含まない。そのため、レーザ加熱により封着できず、封着後に割れが生じている。例5は、レーザ吸収材を含有するが、その含有量が多いため、ガラス粉末の流動性が低下し、ガラス基板との接着性が低下し、封着部に割れが発生する。

[0093] (例6)

ガラス粉末として、例1で用いたものと同様の組成を有するビスマス系ガラス粉末（軟化温度：410℃、 D_{50} ：1.2μm）を用い、このガラス粉末60.7体積%と、セラミックス粉末26.1体積%、およびATO粉末13.2体積%を混合して、封着材料を調製した。この封着材料の線膨張係数（50～350℃）は、 $62 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であった。

[0094] なお、封着材料の線膨張係数は、以下に示すようにして測定した。すなわち、封着材料をガラス粉末の軟化温度プラス30℃から結晶化温度マイナス30℃までの温度範囲で10分間加熱焼成して得られた焼結体を研磨し、長さ20mm直径5mmの丸棒を作製した。そして、この試料の線膨張係数を、リガク社製TMA8310を用いて測定した。線膨張係数（50～350℃）は、こうして測定された50～350℃の温度範囲における平均線膨張係数の値を表わしている。こうして得られた封着材料を用い、例1と同様の配合、方法で、封着材料ペースト2を調整した。

[0095] 封着材料ペースト2を、無アルカリガラス（線膨張係数（50～350℃）： $38 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）からなる基板（寸法：50mm×50mm×0.7mm t）の上に、スクリーン印刷法で塗布した。スクリーン印刷には、メッシュサイズが200、乳剤厚が10μmのスクリーン版を使用した。スクリーン版のパターン、コーナー部の曲率半径Rについては例1と同様とした。スクリーン印刷後、例1と同様に乾燥、焼成して、例1と同様の封着材料層を形成した。こうして得られた表面に封着材料層が形成された無アルカリガラス基板を第1の基板とした。

[0096] 次に、このような第1の基板と、表面に封着材料層を形成していない無アルカリガラスからなる第2の基板（寸法：50mm×50mm×0.7mm

t) とを積層した後、第1の基板の無アルカリガラス基板を通して封着材料層に例1と同様の条件で波長808nmのレーザ光を照射した。4mm/秒の走査速度でかつ20~40Wの範囲で出力を変えながらレーザ光を照射して封着材料を溶融し、急冷固化させた。そして、第1の基板と第2の基板とが封着可能なレーザ光の出力範囲を調べた。

[0097] レーザ光の強度分布及びスポット径は、例1と同様とした。また、封着可能なレーザ光の出力範囲は、光学顕微鏡を用いて封着部を調べ、基板に対する封着部の密着性が良好であり、かつガラス基板の割れまたは封着部の剥離のいずれもが認められなかった範囲とした。この出力範囲の幅 V_1 ($=V_{max} - V_{min}$ 、 V_{max} : 出力範囲の上限値、 V_{min} : 出力範囲の下限値)、レーザ出力の中央値 V_0 ($=V_{max} + V_{min}) / 2$ から、以下の式を用いて、レーザの出力マージン M を算出した。レーザ光の出力範囲の広さを、出力の値の大小に関係なく比較するためである。

$$M = V_1 / V_0$$

こうして得られた封着可能な出力範囲および出力マージン M を表2に示す。

[0098] (例7)

封着材料ペースト2を、ソーダライムガラス（線膨張係数（50~350℃）： $83 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）からなる基板（寸法：50mm×50mm×0.7mm t）の上に、スクリーン印刷法で塗布し、例6と同様にして第1のガラス基板を作製した。そして、この第1の基板と、表面に封着材料層を形成していないソーダライムガラスからなる第2の基板とを積層し、第1の基板のソーダライムガラス基板を通して封着材料層にレーザ光を照射し、封着材料を溶融し急冷固化することにより基板同士を封着した。

[0099] そして、第1の基板と第2の基板とが封着可能なレーザ光の出力範囲を、例6と同様にして調べた。また、レーザの出力マージン M を算出した。

[0100] 得られた封着可能な出力範囲および出力マージン M を表2に示す。

[0101] (例8~10)

ガラス粉末とセラミックス粉末の配合割合、およびレーザ吸収材の種類と配合割合を、表2で示すようにし、例6と同様の条件で、同表に示す線膨張係数を有する封着材料を調製した後、封着材料ペーストを調製した。次いで、得られた封着材料ペーストを、表2に示すガラス基板の上に、スクリーン印刷法で塗布し、例6と同様にして第1のガラス基板を作製した。

[0102] 次いで、この第1の基板と表面に封着材料層を形成していない表2に示すガラス基板（第2の基板）とを積層し、第1の基板を通して封着材料層にレーザ光を照射し、封着材料を溶融し急冷固化することにより基板同士を封着した。そして、第1の基板と第2の基板とが封着可能なレーザ光の出力範囲を、例6と同様にして調べた。また、レーザの出力マージンMを算出した。

得られた封着可能な出力範囲および出力マージンMを表2に示す。

[表2]

		例6	例7	例8	例9	例10
封着材料 (体積%)	ガラス粉末	60.7	60.7	66.8	60.7	66.8
	セラミックス粉末	26.1	26.1	28.8	26.2	32.2
	レーザ吸収材	13.2	13.2	4.4	13.1	1
レーザ吸収材 (透明導電性酸化物粉末)の種類		ATO	ATO	ATO	ITO	黒色顔料
封着材料の線膨張係数 ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)		62	62	65	67	66
第1および第2のガラス基板		無アルカリ ガラス基板	ソーダライム ガラス基板	無アルカリ ガラス基板	無アルカリ ガラス基板	ソーダライム ガラス基板
レーザ 結果	封着可能な出力範囲 ($V_{\min} \sim V_{\max}$) (W)	25~40	20~30	40~70	25~29	15~17
	出力中央値 V_0 (W)	33	25	55	27	16
	出力マージンM	0.45	0.4	0.55	0.15	0.13

[0103] 表2から、以下のことがわかる。すなわち、ガラス粉末とセラミックス粉末とATO粉末とを、ATO粉末を5~30体積%の範囲で含有する例6および例7の封着材料を使用したレーザ封着では、出力マージンMが大きくなっており、作業性が良好である。

[0104] 例9では、レーザ吸収材としてATO粉末の代わりにITO粉末を含有しているので、剥離や割れ等がなく密着性の良好な封着が可能なレーザ光の出力マージンMが小さくなっている。例8では、レーザ吸収材としてATO粉

末が使用されているが、その含有量が5体積%未満となっているので、例5および例6と同様に、レーザ封着におけるレーザ光の出力マージンMが大きいが、出力中央値 V_0 も大きくなっている。すなわち、半導体レーザの出力を40W以上とするには、複数個のレーザ光源を必要とする。そのため、レーザ封着のランニングコストが上昇する可能性や、レーザビームのプロファイルの均一性が低下して封着の強度が低下する可能性がある。

[0105] また、レーザ吸収材として黒色顔料を使用した例10では、レーザ封着におけるレーザ光の出力マージンMが小さいばかりでなく、封着部が黒く着色するため、意匠性の高い封着部は得られない。

[0106] (例11)

封着材料ペースト2を、例6と同じ無アルカリガラスからなる基板の上に、スクリーン印刷法で塗布し、例6と同様の条件で第1のガラス基板を作製した。この第1のガラス基板と、ガラス以外の第2の基板として、キャビティ付きLTCCからなる第2の基板とを積層した。そして、第1の無アルカリガラス基板を通して封着材料層にレーザ光を照射し、封着材料を溶融し急冷固化することにより、基板同士が封着可能であることを確認した。

産業上の利用可能性

[0107] 本発明の封着材料は、ガラス基板等の無機材料基板の封着に使用でき、封着部の着色が抑制されているため、意匠性が求められる部分の封着に好適である。また、封着部の剥離やガラス基板の割れ等を生じることなく気密性の高い封着が可能なレーザ光の出力範囲を広く採ることができるので、安定した作業効率の高い封着が可能である。

符号の説明

[0108] 1…第1の基板、1a…第1の表面、2…第2の基板、2a…第2の表面、3…封着材料層、4…第1の封着領域、5…第2の封着領域、6…電子素子、7…電子素子領域、8…レーザ光、9…積層体、10…封着層。

請求の範囲

- [請求項1] ガラス粉末を30～99質量%、導電性金属酸化物粉末を1～70質量%含有する封着材料。
- [請求項2] ガラス粉末を40～99体積%、導電性金属酸化物粉末を1～60体積%含有する封着材料。
- [請求項3] 前記封着材料は、セラミックス粉末を含有し、ガラス粉末とセラミックス粉末を合量で30～99質量%、導電性金属酸化物粉末を1～70質量%含有する請求項1記載の封着材料。
- [請求項4] 前記封着材料は、セラミックス粉末を含有し、ガラス粉末とセラミックス粉末を合量で40～99体積%、導電性金属酸化物粉末を1～60体積%含有する請求項2記載の封着材料。
- [請求項5] 前記導電性金属酸化物粉末は、ITO粉末、ドーパントを含む錫系酸化物粉末およびドーパントを含むZnO粉末からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項1～4のいずれか1項記載の封着材料。
- [請求項6] 前記導電性金属酸化物粉末は、ドーパントを含む錫系酸化物粉末である請求項1～5のいずれか1項記載の封着材料。
- [請求項7] 前記ドーパントを含む錫系酸化物粉末は、FTO粉末および／またはATO粉末を含有する請求項5または6記載の封着材料。
- [請求項8] 前記ドーパントを含む錫系酸化物粉末の平均粒径 D_{50} は0.1～5 μm である、請求項5～7のいずれか1項記載の封着材料。
- [請求項9] 前記ドーパントを含む錫系酸化物粉末の含有量は5～30体積%である請求項5～8のいずれか1項記載の封着材料。
- [請求項10] 前記封着材料は、レーザ封着用である請求項1～9のいずれか1項記載の封着材料。
- [請求項11] 前記ガラス粉末は、ビスマス系ガラス粉末またはスズーリン酸系ガラス粉末である請求項1～10のいずれか1項記載の封着材料。
- [請求項12] 前記セラミックス粉末は、マグネシア、カルシア、シリカ、アルミ

ナ、ジルコニア、ジルコン、コージェライト、リン酸タングステン酸ジルコニウム、タングステン酸ジルコニウム、リン酸ジルコニウム、ケイ酸ジルコニウム、チタン酸アルミニウム、ムライト、ユークリプタイトおよびスポジューメンからなる群から選ばれる１種以上である請求項３～１１のいずれか１項記載の封着材料。

[請求項13] 無機材料基板の表面の所定の領域に、請求項１～１２のいずれか１項記載の封着材料を溶融および固化させてなる封着材料層を有する封着材料層付き基板。

[請求項14] 前記無機材料基板は、ガラス基板、セラミックス基板、金属基板および半導体基板からなる群から選ばれる１種である、請求項１３記載の封着材料層付き基板。

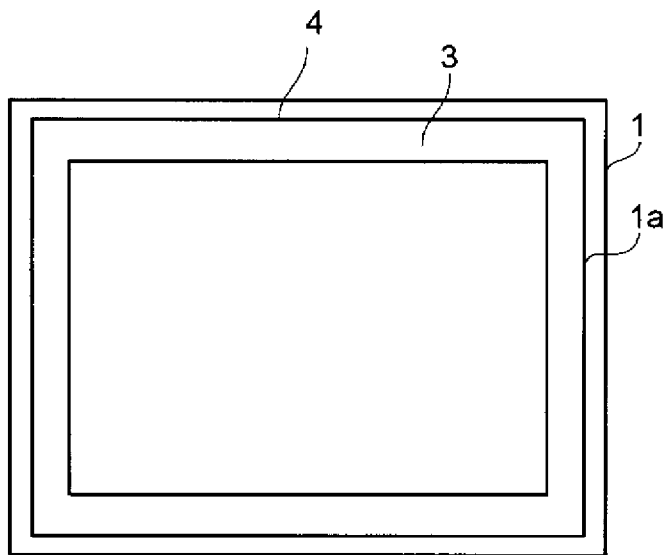
[請求項15] 前記無機材料基板は、ソーダライムガラス基板又は無アルカリガラス基板である請求項１３または１４記載の封着材料層付き基板。

[請求項16] 封着側表面に第１の封着領域を有する第１の基板と、
前記第１の基板と対向する表面に前記第１の封着領域に対応する第２の封着領域を有し、前記第１の基板と所定の間隙をおいて配置された第２の基板と、
前記第１の封着領域と前記第２の封着領域との間に形成され、請求項１～１２のいずれか１項記載の封着材料を溶融および固化させてなる封着層と
を有する積層体。

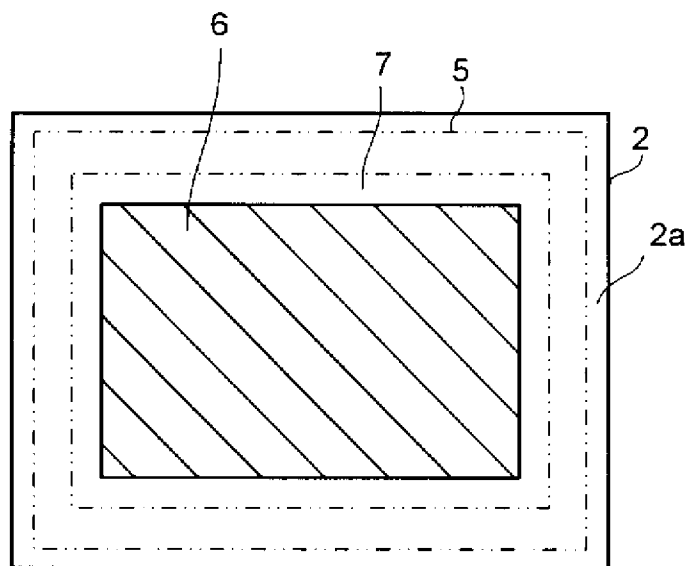
[請求項17] 封着側表面に第１の封着領域を有する第１の基板と、
前記第１の基板と対向する表面に前記第１の封着領域に対応する第２の封着領域を有し、前記第１の基板と所定の間隙をおいて配置された第２の基板と、
前記第１の基板と前記第２の基板との間に設けられた電子素子と、
前記電子素子を封止するように、前記第１の封着領域と前記第２の封着領域との間に形成され、請求項１～１２のいずれか１項記載の封

着材料を溶融および固化させた封着層とを有する電子デバイス。

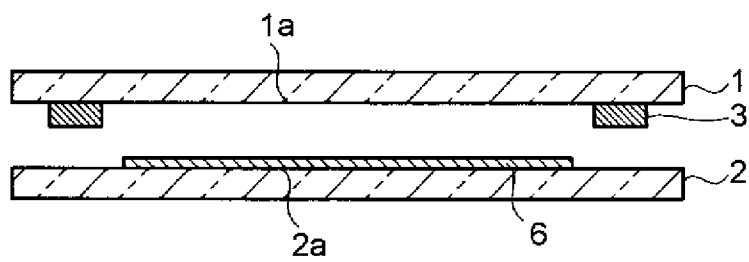
[図1]



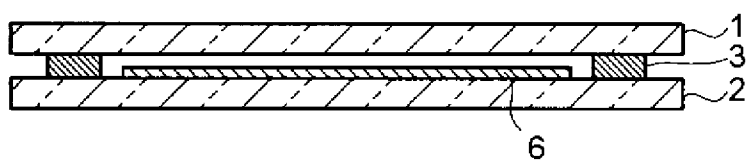
[図2]



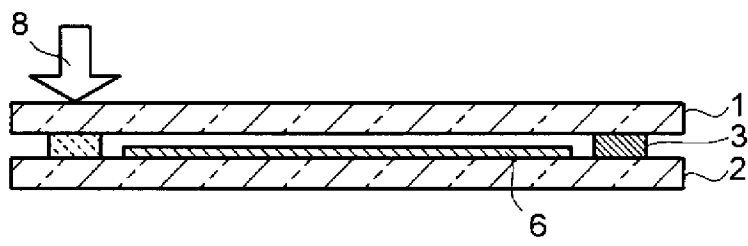
[図3A]



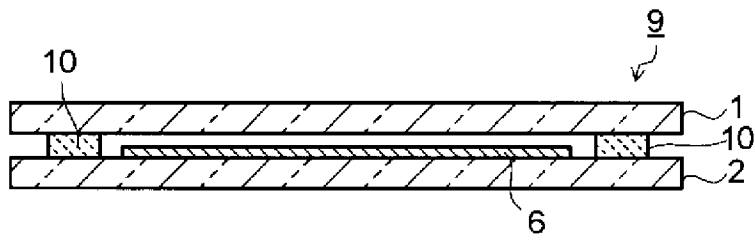
[図3B]



[図3C]



[図3D]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082794

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C8/24(2006.01)i, C03C17/04(2006.01)i, C03C27/06(2006.01)i, C03C27/10(2006.01)i, H01L23/02(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)

C03C8/24, C03C17/04, C03C27/06, C03C27/10, H01L23/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y	JP 2011-57477 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), claims; paragraphs [0013], [0051] (Family: none)	1-17
Y	JP 2007-527805 A (Degussa GmbH), 04 October 2007 (04.10.2007), claims; paragraphs [0020], [0026] & US 2006/0281846 A1 & EP 1722984 A & WO 2005/084955 A1 & KR 10-2006-0127244 A & CN 1925989 A	1-17

☒ 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
08 January, 2014 (08.01.14)

Date of mailing of the international search report
21 January, 2014 (21.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082794

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/093698 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 July 2012 (12.07.2012), paragraphs [0015] to [0080]; claims; fig. 1 to 6 & TW 201238387 A	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C8/24(2006.01)i, C03C17/04(2006.01)i, C03C27/06(2006.01)i, C03C27/10(2006.01)i,
H01L23/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C8/24, C03C17/04, C03C27/06, C03C27/10, H01L23/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
Y	JP 2011-57477 A（日本電気硝子株式会社）2011.03.24, 特許請求の 範囲, 段落【0013】 , 【0051】（ファミリーなし）	1-17
Y	JP 2007-527805 A（デグサ ゲーエムベーパー）2007.10.04, 特許 請求の範囲, 段落【0020】 , 【0026】 & US 2006/0281846 A1 & EP 1722984 A & WO 2005/084955 A1 & KR 10-2006-0127244 A & CN 1925989 A	1-17
Y	WO 2012/093698 A1（旭硝子株式会社）2012.07.12, [0015]-[0080], 請求の範囲, 図 1-図 6 & TW 201238387 A	1-17

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

田中 則充

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

4 T

9 7 3 0