

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5355090号  
(P5355090)

(45) 発行日 平成25年11月27日(2013.11.27)

(24) 登録日 平成25年9月6日(2013.9.6)

(51) Int.Cl.

F 1

C03C 8/06 (2006.01)  
C03C 8/24 (2006.01)C03C 8/06  
C03C 8/24

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2008-542760 (P2008-542760)  
 (86) (22) 出願日 平成18年11月30日 (2006.11.30)  
 (65) 公表番号 特表2009-517319 (P2009-517319A)  
 (43) 公表日 平成21年4月30日 (2009.4.30)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2006/069107  
 (87) 國際公開番号 WO2007/063092  
 (87) 國際公開日 平成19年6月7日 (2007.6.7)  
 審査請求日 平成21年11月17日 (2009.11.17)  
 (31) 優先権主張番号 05292534.4  
 (32) 優先日 平成17年11月30日 (2005.11.30)  
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 397068274  
 コーニング インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
 31 コーニング リヴァーフロント ブ  
 ラザ 1  
 (74) 代理人 100073184  
 弁理士 柳田 征史  
 (74) 代理人 100090468  
 弁理士 佐久間 剛  
 (72) 発明者 マルク, ガスパル ポーロ ジョルジ  
 フランス国 F-77300 フォンテ  
 ヌブロー リュ サン メリ 191

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】結晶体を含まないガラスフリット組成物およびマイクロリアクタ装置のためのそれから製造されたフリット

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

マイクロリアクタ用のガラスフリットを製造するのに適したホウケイ酸ガラス組成物であつて、

該ホウケイ酸ガラス組成物が、モルパーセント(モル%)で表して：

$B_2O_3 = 1.2 \sim 2.2$  モル%、  
 $SiO_2 = 6.8 \sim 8.0$  モル%、  
 $Al_2O_3 = 3 \sim 8$  モル%、  
 $Li_2O = 1 \sim 8$  モル%、および  
 $F = 0.9 \sim 1.3$  モル%

10

を有してなるガラス組成物より選択され、

焼結後、前記組成物を有するガラスフリットが、 $30 \mu m$  以下しか表面結晶層を有さないか、または全体に亘り非晶質であることを特徴とするガラス組成物。

## 【請求項 2】

$3$  モル%未満の  $Na_2O$  をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載のホウケイ酸ガラス組成物。

## 【請求項 3】

$1.0 \sim 1.4$  モル%の  $CaO$  をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載のホウケイ酸ガラス組成物。

## 【請求項 4】

20

1.0 ~ 1.4 モル%の CaO および 3 モル%未満の Na<sub>2</sub>O をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載のホウケイ酸ガラス組成物。

【請求項 5】

前記ガラス組成物が、

SiO<sub>2</sub> = 69.7 ~ 70.7 モル%、  
 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 19.9 ~ 20.9 モル%、  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3.0 ~ 3.8 モル%、  
 Li<sub>2</sub>O = 1.2 ~ 1.6 モル%、  
 Na<sub>2</sub>O = 2.1 ~ 2.5 モル%、  
 CaO = 0.9 ~ 1.3 モル%、および  
 F = 0.9 ~ 1.3 モル%、

10

からなり、

焼結後、前記ガラスフリットが全体に亘り非晶質であることを特徴とする請求項 1 記載のガラス組成物。

【請求項 6】

825 以下の軟化点を有することを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項 記載のガラス組成物。

【請求項 7】

800 以下の軟化点を有することを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項 記載のガラス組成物。

20

【請求項 8】

780 以下の軟化点を有することを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項 記載のガラス組成物。

【請求項 9】

25 ~ 40 × 10<sup>-7</sup> / の範囲の CTE を有することを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項 記載のガラス組成物。

【請求項 10】

焼結されたガラスフリットにおいて、該フリットの基板の不一致値が -20 ppm 未満であることを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載のガラス組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【優先権の主張】

【0001】

本出願は、米国法典第 35 編第 119 条の下で、2005 年 11 月 30 日に出願された欧州特許出願第 05292534.4 号の優先権を主張するものである。

【技術分野】

【0002】

本発明は、マイクロ成形技術を用いたガラス製マイクロリアクタの製造に適した結晶体を含まないガラスフリット、およびそのようなフリットを製造するために用いられるガラス組成物、および特に耐熱衝撃性を示し、優れた化学的耐久性を有するガラスフリットに関する。

40

【背景技術】

【0003】

経済力、環境整備、廃棄物処理規則および他の要因の結果として、熱および化学プロセス工学の分野における活動が、モデル化研究および化学反応を含む研究開発のためのマイクロリアクタの使用に向けられてきた。その上、マイクロリアクタには、薬学と生物学の研究、開発および分析に用途が見出されている。マイクロリアクタは、気体または液体いずれかの化学反応が、初期の研究室の「ベンチトップ」やパイロットプラント規模（前者で数十ミリリットル～リットルまでから、後者の百リットル以上までサイズが様々である）に対し、数ミリリットル規模（5 ~ 10 ml）で行うことのできる装置である。このマイクロリアクタは一般に、反応成分を小さな反応チャンネル内に集める連続流反応器であ

50

る。図1は、「T形状」マイクロリアクタ10の最も単純な設計のうちの1つを示す平面図である。この設計の典型的な反応器において、T形状が、選択された深さ（例えば、50μmの深さで100μmの幅）までプレート20にエッティングされ、次いで、エッティングされたプレートが、そのエッティングされた部分が閉鎖形チャンネルを形成するように別のプレート（図2の14）で被覆される。このカバープレートは、流体（気体または液体）を反応器に加えたり、反応器から除去したりできるように開口（図1に3つが示されている）を有する。反応は、第1の反応体を含有する第1の流体を開口22に通して、第2の反応体を含有する第2の流体を開口24に通して、ポンプで送り込むことにより行われる。流体は、それらがT字の垂直部分28の頂部である位置26で接触するような同じ速度でポンプにより送り込まれ、そこで、それら流体は、T字の垂直部分28を下方に進むに連れて（太字の矢印により示される）、混ざり反応し始める。反応生成物は開口30から除去される。図2は、エッティングされたプレート20、上面プレート14、開口22、24および30、および反応器内にライトグレーとして示された流体を示す側面図である。点線16は、プレート14と20の接合部を示している。

#### 【0004】

図1に示された最も単純な設計は、ある反応については満足のいくものであるが、他の反応にとっては、より複雑な設計が要求される。例えば、混合邪魔板；流体が反応器の始めから終わりまで移動するときに反応体をさらに追加するための開口；関連する接続部を持つ加熱および/または冷却要素のための空間；熱電対とその接続部；およびマイクロリアクタ内で生じる反応を実施する、制御するまたはモニタするために必要な他の要素を加えることが望ましいであろう。その結果、反応器の設計は極めて複雑になるであろう。このことは転じて、マイクロリアクタの部分を構成するのにエッティング技法が用いられる場合には、反応器自体の構成が複雑になり、高価になることを意味する。その上、マイクロリアクタを製造するために、金属、シリコンおよび特定のポリマーなどの材料を使用できるが、これらの材料は、高温での化学反応および/または腐食性反応体を使用する化学反応にとってあまり適してはいない。上述した問題の結果、マイクロリアクタを製造する簡単な方法が望ましく、さらに、高い熱安定性および化学的耐久性および/または化学物質および溶媒の大部分に対する不活性のために、そのような反応器をガラスまたはセラミック材料から製造することが望ましい。

#### 【0005】

上述した問題の結果、「フリット」、特にガラスフリットを使用してマイクロリアクタを製造する方法が開発されてきた。フリットは、焼結して、例えば、マイクロリアクタの特徴構造および/または要素を組み込んだ構造を形成する粉末ガラスである。マイクロリアクタを製造するために、フリットは一般に、反応体の出入りのための開口、ヒータのための制御リード線およびそのうちのいくつかが先に記載されている他の要素などのいくつかのマイクロリアクタ要素をそれ自体が組み込んでいてもよい2枚の基板層の間に挟まれている。結果として得られた「挟まれた」マイクロリアクタは、反応体および/または溶媒が漏れないように「流体密」でなければならない。共に譲渡された特許文献1（コーニング社に譲渡された）には、ホウケイ酸ガラス組成物および上述したマイクロリアクタなどのマイクロ流体装置を製造するためのその使用が記載されている。特許文献1に述べられているように、パイレックス（登録商標）ガラスフリットに関する問題は、700~800の範囲の温度での焼結中に失透（すなわち、異なる材料の結晶が形成される）を経ることである。しかしながら、熱膨張係数の高い結晶の形成と約200でのクリストバライト結晶の相変態に関連する体積変化の両方のために、機械的強度が低下してしまう。これは、焼結後の冷却の際にフリットに亀裂が生じる原因となり得る。その結果、本出願の発明者等は、特許文献1において、アルミナをホウケイ酸ガラス組成物に添加することを提案した。アルミナの添加により、フリットの焼結能力が減少し、フリットの流動性が低下してしまう。

【特許文献1】米国特許出願公開第2004/0152580 A1号明細書

【発明の開示】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

特許文献1に記載された材料により、改善されたフリット材料が得られるが、マイクロリアクタに使用できるフリット組成物およびフリットを製造する方法の両方をさらに改善する必要がある。本発明は、マイクロリアクタに使用できるガラスフリットを製造するのに使用できる改善された組成物およびそのようなフリットを製造する方法に関する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明は、マイクロリアクタ用のガラスフリットを製造するのに適した、低い軟化点、低いCTE、高い酸とアルカリの耐薬品性、および高い結晶化耐性を有するガラス組成物に関する。本発明のガラスは、(a)酸化リチウムと酸化アルミニウム、もしくは(b)酸化ナトリウムまたは酸化カリウムのいずれかを含有するホウケイ酸ガラスである。本発明のガラスは、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満、最も好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の、ここに記載したHTS法を用いてバルクガラスについて測定した結晶化層深さを有する。本発明を実施するのに用いられる基板は、 $25 \sim 40 \times 10^{-7}/$  の範囲、好ましくは $30 \sim 40 \times 10^{-7}/$  の範囲にあるCTEを有し得る。

## 【0008】

本発明はさらに、モルパーセント(モル%)で表して：

$$\text{B}_2\text{O}_3 = 12 \sim 22 \text{ モル\%},$$

$$\text{SiO}_2 = 68 \sim 80 \text{ モル\%},$$

の基礎組成、および

$$(a) \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \sim 8 \text{ モル\%} \text{ および } \text{Li}_2\text{O} = 1 \sim 8 \text{ モル\%}, \text{ または}$$

(b)  $\text{K}_2\text{O} = 0 \sim 2 \text{ モル\%} \text{ および } \text{Na}_2\text{O} = 0 \sim 2 \text{ モル\%}$ 、ただし、 $\text{K}_2\text{O}$ と $\text{Na}_2\text{O}$ の両方が同時にはゼロとなり得ない、

のいずれかの群から選択される追加の物質、

を有するホウケイ酸ガラスおよびガラスフリットに関する。その上、 $1.0 \sim 1.4 \text{ モル\%}$ の量の酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )、 $0.5 \pm 0.1 \text{ モル\%}$ の量の酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、 $1.5 \text{ モル\%}$ 未満の量のフッ素( $\text{F}$ )、および $3 \text{ モル\%}$ 未満の量の酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}$ )の内の1種類以上を、上述した(a)および基礎組成のガラスの組合せに必要に応じて加えても差し支えない。

## 【0009】

本発明は、モルパーセント(モル%)で表して、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 18 \sim 22 \text{ モル\%}$ 、 $\text{SiO}_2 = 75 \sim 80 \text{ モル\%}$ 、 $\text{K}_2\text{O} = 0 \sim 2 \text{ モル\%}$ 、および $\text{Na}_2\text{O} = 0 \sim 2 \text{ モル\%}$ 、ただし、 $\text{K}_2\text{O}$ と $\text{Na}_2\text{O}$ の両方が同時にはゼロとなり得ない、の組成を有するホウケイ酸ガラスおよびガラスフリットにも関する。

## 【0010】

その上、本発明は、以下の組成を有するガラス、およびそれから製造されたフリットに関する：

1.  $\text{SiO}_2 = 72.6 \pm 0.5 \text{ モル\%}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 13.4 \pm 0.5 \text{ モル\%}$ 、  
 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6.5 \pm 0.4 \text{ モル\%}$ 、 $\text{Li}_2\text{O} = 6.9 \pm 0.4 \text{ モル\%}$ 、および  
 $\text{ZrO}_2 = 0.5 \pm 0.1 \text{ モル\%}$ ；
2.  $\text{SiO}_2 = 70.2 \pm 0.5 \text{ モル\%}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5 \text{ モル\%}$ ；  
 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.4 \pm 0.4 \text{ モル\%}$ 、 $\text{Li}_2\text{O} = 1.4 \pm 0.2 \text{ モル\%}$ 、  
 $\text{Na}_2\text{O} = 2.3 \pm 0.2 \text{ モル\%}$ 、 $\text{CaO} = 1.1 \pm 0.2 \text{ モル\%}$ 、および  
 $F = 1.1 \pm 0.2 \text{ モル\%}$ ；
3.  $\text{SiO}_2 = 78.1 \pm 0.5 \text{ モル\%}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5 \text{ モル\%}$ 、  
 $\text{K}_2\text{O} = 1.5 \pm 0.2 \text{ モル\%}$ ；
4.  $\text{SiO}_2 = 78.0 \pm 0.5 \text{ モル\%}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5 \text{ モル\%}$ 、  
 $\text{K}_2\text{O} = 0 \sim 1.0 \pm 0.2 \text{ モル\%}$ 、および  
 $\text{Na}_2\text{O} = 0.8 \sim 1.6 \pm 0.2 \text{ モル\%}$ ；

10

20

30

40

50

5 .  $\text{SiO}_2 = 78.0 \pm 0.5$  モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5$  モル%、  
 $\text{K}_2\text{O} = 0.4 \pm 0.2$  モル%、および $\text{Na}_2\text{O} = 1.2 \pm 0.2$  モル%；および  
6 .  $\text{SiO}_2 = 78.0 \pm 0.5$  モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5$  モル%、  
 $\text{K}_2\text{O} = 0$  モル%、および $\text{Na}_2\text{O} = 1.6 \pm 0.2$  モル%。

## 【0011】

フリットの使用に適した本発明によるガラス組成物は、フリットバーについて焼結後に測定して、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 未満の、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満の、最も好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下のここに記載したHTS法を用いてバルクガラスについて測定した結晶化層深さを有する。さらに、このガラス組成物は、 $825$  未満、好ましくは $800$  未満の軟化点、およびCTE  $< 35 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  を有する。10

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

マイクロリアクタの製造プロセスは、基板上のガラスフリット構造のマイクロ成形、次いで、材料の適切なカバー層によりフリットの被覆に基づくことができる。このプロセスは、プラズマディスプレイユニットに使用するためのバリアアリブ構造を形成するのに特に有用な成形ガラス構造を製造するために用いられる米国特許第5853446号明細書（以後、「446特許」）に開示されたマイクロ成形技法に基づく。

## 【0013】

「446特許」の図2は、基板に結合（接着）されたフリットを示している。マイクロリアクタを製造するために、2枚の基板（第1のまたは底部基板および第2のまたは頂部基板）を使用し、この特許の図4に示すように、それらの間にフリットを挟む。20

## 【0014】

マイクロリアクタを製造するあるプロセスは、フリット構造を固結させるための2つの焼成工程を用いている。「予備焼成」と呼ばれる第1の焼成または熱処理工程は、フリットガラス組成物の最初の高密度化を確実にするために、フリットの粘度が約 $1 \times 10^{10}$  ポアズとなる温度で、 $25 \sim 40$ 分の範囲の期間に亘り、行われる。この第1の熱処理は、十分なフリットの構造強度を達成するため、また任意のさらなる加工または機械加工（例えば、ダイシング、穿孔、研磨、エッティングまたは他の加工工程）の前に基板にフリット層を適切に接着するために必要である。追加の加工工程が一旦完了したら、第2の焼成または熱処理工程（焼結または硬化サイクルとも呼ばれる）が、積層された層、フリットおよび基板を互いに封止し、完全な高密度化を完了し、フリット構造を気密にするに必要である。この最終的な硬化は、約 $1 \times 10^7$  ポアズのフリット粘度で $20 \sim 45$ 分の範囲の期間に亘り行われる。30

## 【0015】

図3は、非常に一般的な様式で、マイクロリアクタ、この場合には、複雑な多層設計を有するマイクロリアクタを製造するための成形プロセスを示す。ボックス100は、マスクの設計およびシリコーンなどの材料から製造型120を製造するのに用いられるマスター型の製造を表す。適切な基板110を選択し、フリット組成物112を基板110上に配置する。次いで、型120を基板110上の組成物114に適用して、126で示されるフリット設計を形成し、型を除去した後に、組成物を上述したように予備焼成する。頂部基板128を、126で示されるフリット／基板の組合せに配置し、適切な開口を、140で示されるように、ドリルで開ける。いくつかのフリット層を組み合わせ、次いで、一緒に硬化させて、完成マイクロリアクタ130を形成する。図4は、図1に示されたT形状のマイクロリアクタなどの非常に単純なマイクロリアクタを表す。マイクロリアクタ200は、底部基板210、230により示されるように中に反応器設計を有する成形フリット220および流体の出入りのためのその中を通る開口250を有する頂部基板240からなる。基板ガラスは、全て市販されている、コーニング7740、1737、7761およびEagle2000ガラスなどの、市販のホウケイ酸ガラスおよびボロアルミニノシリケートガラスである。40

## 【0016】

コーニング社により本出願と共に所有されている、2004年8月5日に発行された米国特許出願公開第2004/0152580号明細書（以後、「580公報」）には、多形体シリカ結晶の結晶化に耐性であり、マイクロリアクタプロセスに適合もするホウケイ酸フリットが記載されている。しかしながら、これらのフリットは、上述した二段階焼成プロセス後に、部分的に結晶化してしまう（約5～10%の詰まった(stuffed)ベータ石英結晶）。本発明は、「580公報」に報告されたガラスと類似の粘度に適合する熱膨張係数を有するが、「580公報」に記載されたフリット組成物よりも結晶化耐性が高い改善されたホウケイ酸フリットに関する。本発明のフリットは、フリットバーの焼結後に測定して30μm未満の、好ましくは20μm未満の、最も好ましくは10μm以下の、ここに記載したHTS法を用いてバルクガラスについて測定した結晶化層深さを有するガラス組成物から製造される。

## 【0017】

本発明によれば、マイクロリアクタの製造において、ガラス基板は、低熱膨張ガラス、好ましくは、25から $40 \times 10^{-7}/\text{K}$ の範囲の、好ましくは30から $40 \times 10^{-7}/\text{K}$ の範囲の熱膨張を有するガラスから製造されることが好ましい。したがって、本発明によれば、フリットを製造するために用いられる材料は、低熱膨張材料から製造されるべきであり；焼成中に基板1737またはEagle2000の変形（クレーピング）を防ぐために、850以下、好ましくは800未満の軟化点温度も有するべきであり；完全な高密度化および良好な強度を保証するために、高い結晶化耐性を有するべきであり；酸およびアルカリに対して高い耐薬品性を有するべきである（高いほど良い）。本発明によるフリット組成物は、これらの基準を満たす。

## 【0018】

本発明のホウケイ酸ガラスフリットは、モルパーセント（モル%）で表して：

$$\text{B}_2\text{O}_3 = 12 \sim 22 \text{ モル\%},$$

$$\text{SiO}_2 = 68 \sim 80 \text{ モル\%},$$

の基礎組成、および

$$(a) \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \sim 8 \text{ モル\%} \text{ および } \text{Li}_2\text{O} = 1 \sim 8 \text{ モル\%}, \text{ または}$$

(b)  $\text{K}_2\text{O} = 0 \sim 2 \text{ モル\%} \text{ および } \text{Na}_2\text{O} = 0 \sim 2 \text{ モル\%}$ 、ただし、 $\text{K}_2\text{O}$ と $\text{Na}_2\text{O}$ の両方が同時にはゼロとなり得ない、

のいずれかの追加の物質、

を有する。その上、1.0～1.4モル%の量の酸化カルシウム（CaO）、0.5±0.1モル%の量の酸化ジルコニウム（ZrO<sub>2</sub>）、1.5モル%未満の量のフッ素（F）、および3モル%未満の量の酸化ナトリウム（Na<sub>2</sub>O）の内の1種類以上を、上述した（a）（他の成分の量は、それに応じて調節される）および基礎組成のガラスの組合せに必要に応じて加えても差し支えない。

## 【0019】

本発明によるホウケイ酸ガラスおよびガラスフリットは、モルパーセント（モル%）で表して、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 18 \sim 22 \text{ モル\%}$ 、 $\text{SiO}_2 = 75 \sim 80 \text{ モル\%}$ 、 $\text{K}_2\text{O} = 0 \sim 2 \text{ モル\%}$ 、および $\text{Na}_2\text{O} = 0 \sim 2 \text{ モル\%}$ 、ただし、 $\text{K}_2\text{O}$ と $\text{Na}_2\text{O}$ の両方が同時にはゼロとなり得ない、の組成を有し得る。

## 【0020】

1737基板、および当業者に公知の類似の基板用の好ましいガラス組成のいくつかの実施例は：

1.  $\text{SiO}_2 = 72.6 \pm 0.5 \text{ モル\%}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 13.4 \pm 0.5 \text{ モル\%}$ 、  
 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6.5 \pm 0.4 \text{ モル\%}$ 、 $\text{Li}_2\text{O} = 6.9 \pm 0.4 \text{ モル\%}$ 、および  
 $\text{ZrO}_2 = 0.5 \pm 0.1 \text{ モル\%}$ 、
2.  $\text{SiO}_2 = 70.2 \pm 0.5 \text{ モル\%}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5 \text{ モル\%}$ ；  
 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.4 \pm 0.4 \text{ モル\%}$ 、 $\text{Li}_2\text{O} = 1.4 \pm 0.2 \text{ モル\%}$ 、  
 $\text{Na}_2\text{O} = 2.3 \pm 0.2 \text{ モル\%}$ 、 $\text{CaO} = 1.1 \pm 0.2 \text{ モル\%}$ 、および  
 $F = 1.1 \pm 0.2 \text{ モル\%}$ ；

10

20

30

40

50

3 .  $\text{SiO}_2 = 78.1 \pm 0.5$  モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5$  モル%、  
 $\text{K}_2\text{O} = 1.5 \pm 0.2$  モル%；

である。さらに、フリットの使用に適したガラス組成物は、 $30 \mu\text{m}$ 以下の、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下の、最も好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下の、ここに記載したHTS法を用いてバルクガラスについて測定した結晶化層深さを有する。

#### 【0021】

Eagle 2000基板、および当業者に公知の類似の基板用の好ましいガラス組成物は、モルパーセント(モル%)で表して、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 18 \sim 22$  モル%、 $\text{SiO}_2 = 75 \sim 80$  モル%、 $\text{K}_2\text{O} = 0 \sim 2$  モル%、および $\text{Na}_2\text{O} = 0 \sim 2$  モル%、ただし、 $\text{K}_2\text{O}$ と $\text{Na}_2\text{O}$ の両方が同時にはゼロとなり得ない、の組成を有する。好ましい組成は： 10

4 .  $\text{SiO}_2 = 78.0 \pm 0.5$  モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5$  モル%、  
 $\text{K}_2\text{O} = 0 \sim 1.0 \pm 0.2$  モル%、および  
 $\text{Na}_2\text{O} = 0.8 \sim 1.6 \pm 0.2$  モル%；

である。特に好ましい組成は：

5 .  $\text{SiO}_2 = 78.0 \pm 0.5$  モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5$  モル%、  
 $\text{K}_2\text{O} = 0.4 \pm 0.2$  モル%、および $\text{Na}_2\text{O} = 1.2 \pm 0.2$  モル%；および

6 .  $\text{SiO}_2 = 78.0 \pm 0.5$  モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5$  モル%、  
 $\text{K}_2\text{O} = 0$  モル%、および $\text{Na}_2\text{O} = 1.6 \pm 0.2$  モル%；

である。フリットに適した先のガラス組成物は、熱処理後、 $30 \mu\text{m}$ 以下の、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下の、最も好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下の結晶化層深さを有する。 20

#### 【0022】

本発明に記載されたホウケイ酸ガラス粉末は、石英、酸化ホウ素無水物、ホウ酸、か焼アルミナ、アルカリ炭酸塩、および随意的なアルカリ土類炭酸塩から調製した。混合後、ガラス化し得る混合物を、誘導炉内で6時間に亘り1650で、白金・ロジウム坩堝中で溶融した。次いで、溶融ガラスを水中で急冷し、アルミナ製ボールミルを用いて乾燥条件下で粉碎した。次いで、ボールミル粉碎した粉末を篩い分け( $< 63 \mu\text{m}$ に)し、ワックス材料(例えば、MX 4462)と混合された、篩い分けられた粉末から、選択された基板、例えば、コーニング1737またはEagle 2000ガラス基板上に平らな層を成形することによって、ペーストサンプルを調製した。次いで、それらのサンプルを、上述した二段階プロセスにしたがって加熱(予備焼結および焼結)した。 30

#### 【0023】

サンプル中に存在する結晶相を、X線回折(「XRD」)および走査電子顕微鏡(「SEM」)分析の両方によって特定し、分析した。XRDは、結晶相の性質を測定し、その量を決定するのに役立ち、一方で、SEMの観察により、結晶の寸法と形状および残留ガラス中の結晶の位置についての情報が得られる。その上、ここに「HTS」と称する特定のテストは、ガラスの研磨片(例えば、先の段落に記載した坩堝溶融物から得た、または大きなブールから芯を抜いた／のこぎりで切断したバルクガラス)をガラスの軟化点温度(一般に、ここに記載したガラスについて $10^7$ から $10^8$ ポアズの範囲の粘度に相当する)で48時間に亘り熱処理することによって、「バルク」ガラスの結晶化耐性を評価するために用いた。結晶化の程度は、結晶化層の厚さおよび結晶の寸法を測定することによって、ある組成物を別の組成物と比較することにより得た。HTS値が低いほど、ガラスの結晶化耐性が大きい。 $30 \mu\text{m}$ 以下のHTS値が好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 未満の値が特に好ましい。約 $10 \mu\text{m}$ 以下のHTS値を有するガラスは、二段階焼成プロセス後の粉末形態に用いたときに、完全に非晶質であると考えられる。HTSテストに用いたガラス片の研磨は、当該技術分野に公知の酸化セリウムおよび標準ガラスの研磨法、例えば、Handbook of Ceramic Grinding and Polishing, eds. I.M. Marinescu et al (Park Ridge, NJ USA, Noyes Publications 2000), 374-389頁に記載されたまたは引用された方法を用いて行った。

#### 【0024】

フリットの熱膨張は、熱機械分析(「TMA」)により、または膨張計測により測定し 50

た。本発明によるガラスは、 $25 \sim 40 \times 10^{-7}/\text{K}$  の範囲の、バルクガラスとして測定した熱膨張係数(CTE)を有する。CTE値は、使用中に蓄積する引張応力および反応器の破壊を避けるために、基板ガラスのCTE値よりも小さいべきである。本発明のガラスは、800℃未満の軟化点も有する。原則として、フリットガラスの軟化点は、基板のものよりも小さいべきである。その結果、基板ガラスを変更する場合、ガラス組成物をある程度調製する必要があるであろう。封止応力は、偏光技法により調査し、温度の関数としての不一致も記録した。10<sub>8</sub>から10<sub>13</sub>ポアズの間のガラス粘度を、バルクガラスについてファイバ伸張法により測定した。化学的耐久性は、DIN 12116(酸)およびISO 695(アルカリ)にしたがって、酸またはアルカリ媒質中に浸漬したサンプルの質量損失を測定することにより判定した。

10

## 【0025】

ホウケイ酸ガラス組成物中のアルミナは、アルカリホウケイ酸フリット中の多形体シリカ結晶の形成を抑制し、さらには防ぐかもしない。しかしながら、ガラス組成物中に相当な量のアルミナを加えると、ガラス、またはその組成物により製造されたガラスフリットの軟化点温度は劇的に増加してしまう。その結果、低い軟化点を維持するために、また最高加工温度の要件を満足するために、融剤成分を加え、またはそれらが既に存在する場合には、融剤成分の量を増加させて、アルミナ効果の釣り合いをとる必要がある。Li<sup>+</sup>およびAl<sup>3+</sup>の間でガラス網状構造中に強力な結合が生じるので、ガラスを軟化させる融剤としてLi<sub>2</sub>Oを選択した。REAC66として表1に示されたホウケイ酸ガラス組成物は、良好な結晶化耐性および非常に良好な耐薬品性を有することが分かった。このガラス組成物は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびLi<sub>2</sub>Oを含有する。しかしながら、多形体シリカ結晶の結晶化がアルミナにより実際に抑制される場合でさえも、フリット組成物中のアルミナおよびリチウムが一緒に存在する場合、微量の詰まった石英結晶が焼結中に頻繁にまだ生じるという懸念が常にある(図6、サンプルREAC70参照のこと)。

20

## 【0026】

本発明の結果として、以前の組成物よりも結晶化耐性のより強い新規のアルカリホウケイ酸フリットが得られた。これらのフリットにより製造された焼結構造は、二段階焼成プロセス後に完全に非晶質のままであった。この新規のフリットは、研磨から生じるアルミナ粒子(図5参照)や他の不純物などの粒子が焼結前にペースト中に入り込んだとしても、焼結中に結晶化しない。この卓越したレベルの結晶化耐性は、ガラスフリット組成物中のホウ素の含有量を増加させることによって達成される。例えば、BM5および723CWFバルクガラスと称するガラスは、HTSテストの長期間の熱処理後にわずかに少量の結晶化しか示さない。これらのサンプルの各々について、上面から測定した結晶化層深さは、例えば、同じ条件下で処理した7740ガラスの226μmに対してたった10μmである[7740ガラスに関する結晶化層の顕微鏡写真についての図7参照]。7761ガラスは高い結晶化耐性を有するが、1737またはEagle2000に匹敵する、望ましくない高い軟化点も有する。その結果、7761ガラスの高い結晶化耐性を有する低軟化点ガラスがここに開示されたように発見された[その結果、図7に示された7740ガラスの結晶化が避けられる]。その上、BM5または723CWF組成物から製造されたガラスフリットの層を焼結したときに、そのフリットは完全に非晶質のままであった。723CWF組成物に関する図8に示されるように、結晶(クリストバライトまたはユーカリプタイトなどの詰まった石英相いずれか)は全く観察されなかった。それゆえ、これらのフリットについて、両方の結晶群[クリストバライト、石英、トリジマイトなどのシリカ多形体、またはユーカリプタイトなどの詰まった石英]はホウ素により抑制される。その上、その研究により、アルカリはクリストバライトの結晶化傾向を向上させ、低いアルカリ含有量のためにさらに結晶化がなくなることが確認された。結晶化する傾向を減少させるのにホウ素が必要とされる実施例として、表2の組成物BM3、BM4およびBM5を比較する。サンプルBM5は、1.5モル%の分析K<sub>2</sub>O含有量および10μmの結晶化層深さを有する。対照的に、BM3およびBM4は、それぞれ、3.5および4.2モル%の分析K<sub>2</sub>O含有量およびそれぞれ、38および70μmの結晶化層深さ

30

40

50

を有する。この比較により、ホウ素などの阻害物質が含まれないと、アルカリ含有量を増加させることによる、結晶化層が形成される傾向が示される。

#### 【0027】

本発明によるガラス組成物は非常に良好なレベルの耐酸性を有し、そのDIN 121 16により判定されたおよび耐酸性（表1および2参照）は、研究室のガラス製品を製造するために用いられる「パイレックス」ガラスである7740ガラス（BM5およびBM7に関する値を参照のこと）と類似している。しかしながら、ホウ素含有量を13%（モル）より多く増加させることにより、ガラスの耐アルカリ性（表1および2におけるISO 695値）がある程度低下してしまう。アルカリテストの値は、102mg/dm<sup>2</sup>（7740ガラス）から、それぞれ、BM5および723CWF組成物についての374および1220の値まで増加する。10

#### 【0028】

基板に施されたフリットコーティングに関する不一致に関して、封止応力の大きさと符号は、最終的なアセンブリ後に生じる冷却工程の熱サイクルを調節することによって、大きな温度範囲に亘り対処できる。例えば、コード1737ガラス基板上で、723CWFの全てのフリット層は一般に、熱膨張動的不一致曲線（図9参照）に示されるように、冷却後にわずかに張力下にある。723CWFフリットを穏やかな圧縮に置くアニーリング保持期間を含む冷却スケジュールを設計することも可能である。これにより、単一の組成を有するフリット構造を圧縮下にも張力下にもおけるので、本発明の組成物に本当の利点が得られる。20

#### 【0029】

本発明によるガラス組成物は、「パイレックス」7740または7761フリットガラスと同様の熱膨張、化学安定性および粘度の性質を有し、その上7740ガラスから製造されたガラスフリット中に見られる非常に強力な結晶化耐性を有する新規の群のホウケイ酸フリットを提供することにより、以前に知られているホウケイ酸ガラスフリットより優れた利点を与える。本発明による新規のフリットは、ペースト中に存在するかもしれない不純物の存在にもかかわらず、ここに報告した実験を行う際に用いられる二段階工程中に結晶化しない。本発明によるガラスフリット組成物は、米国特許第5853446号明細書（3）に記載されたプロセスによりガラス基板上に密封焼結チャンネルを形成できる。フリット中に形成されたマイクロリアクタチャンネルは、ガラス質、半透明、化学的耐久性および耐熱衝撃性である。フリットは、大きな温度範囲（300）に亘り、異なる基板材料、例えば、1737またはEagle 2000基板に一致させることができ、その不一致の符号と大きさは、熱サイクルにより調整できる。30

#### 【0030】

表1および2には、フリットとして使用するために調製し評価した多くのガラス組成物が記載されている。組成物REAC66、720CWFおよびBM5が、コーニング社から市販されている1737ガラスから製造された基板に関するフリット要件に最も密接に合致することが分かった。使用できる他のガラス組成物は、20μm未満の結晶層を有するREAC70およびREAC82である。本発明による全てのガラス組成物は、基板のCTE値に密接に一致するCTEを有し、組成物に結晶を形成したり基板を変形せたりするかもしれない高温を必要とせずに、ガラスを基板に適切な封止できることを確実にするために、基板の軟化点より低く、825より低い軟化点も有する。表1および2に示された全ての組成物は、特定のバッチの分析によるものであり、バッチ毎に異なる得る。好みしい組成物REAC66、723CWFおよびBM5は、本明細書の5頁に与えられる範囲内に入る値を有する。40

【表1】

表1

モル%	7740	REAC 66	REAC 70	REAC 82	723 CWF	720 CWF
SiO <sub>2</sub>	83.3	72.6	73	73.8	70.2	69.7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.5	13.4	13.4	15.5	20.4	20.8
Al <sub>2</sub> O <sup>3</sup>	1.2	6.5	6.1	4.9	3.4	3.4
Li <sub>2</sub> O		6.9	6.8	4.2	1.4	1.4
Na <sub>2</sub> O	4			1.6	2.3	2.3
ZnO			0.8			
CaO					1.1	1.1
ZrO <sub>2</sub>		0.5				
F					1.3	1.3
バルクガラス CTE (10-7/°C)	32.5	33.6	36.4	35.3	34.8	36.7
軟化点 (°C)	825	819	780	779	757	734
HTS : 結晶相 (XRD)	crist.	amorph.	β石英	β石英	amorph.	β石英 crist.
HTS : 結晶化層 深さ (μm)	226		10	10		測定せず
DIN 12116 (mg / dm <sup>2</sup> )	< 0.1	4.8	9.2	8.4	50	
ISO 695 (mg / dm <sup>2</sup> )	102	112	222	239	1220	

crist. = クリストバライト  
amorph. = 非晶質  
1737は、耐酸性と耐アルカリ性が優れたコーニング社の「ハイレックス」ガラス配合物である

【表2】

表2

モル%	7761	BM 3	BM 4	BM 5	BM 6	BM 7
SiO <sub>2</sub>	82.1	79.9	79.2	78.1	76.4	74.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.4	16.6	16.7	20.4	22.1	23.9
K <sub>2</sub> O	1.5	3.5	4.2	1.5	1.5	1.5
バルクガラス CTE (x10-7/°C)	26.8	31.7	37.4	30	31.6	32.3
軟化点 (°C)	842	788	782	783	764	758
HTS : 結晶相 (XRD)	crist.	crist.	crist.	crist.	crist.	crist.
HTS : 結晶化層 深さ (μm)	測定せず	38	70	10	測定せず	測定せず
DIN 12116 (mg / dm <sup>2</sup> )	0.15			< 0.1		0.7
ISO 695 (mg / dm <sup>2</sup> )	376			374		568

crist. = クリストバライト  
amorph. = 非晶質  
7761は、耐酸性と耐アルカリ性が優れたコーニング社の「ハイレックス」ガラス配合物である

【0031】

マイクロリアクタ装置用の好ましい基板は、コーニング社から市販されている E agl

10

20

30

40

50

e 2 0 0 0 ガラスである。マイクロリアクタ構造を画成するガラスフリットが基板に直接封着されるので、基板とフリットとの間の C T E の適合性が重大な懸念である。E a g 1 e 2 0 0 0 ガラスの C T E は  $30 \sim 32 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  の範囲にある。先の実験 1 に示されるように、7761 および 7740 ガラスをフリット材料として使用できるが、それらは、軟化点が高すぎるか、または結晶化試験に合格しないので、E a g 1 e 2 0 0 0 基板にとって理想的ではない。理想的には、軟化点は、800 未満、好ましくは約 780 未満であるべきであり、結晶化層は  $30 \mu\text{m}$  未満、好ましくは  $10 \mu\text{m}$  以下であるべきである。先の表 2 に示された B M 5 ガラスは、これらの基準の両方を満たす。その結果、E a g 1 e 2 0 0 0 基板に使用するために B M 5 ガラス組成物を最適化するために、一連の実験を行った。これは、組成中で  $\text{K}_2\text{O}$  を  $\text{Na}_2\text{O}$  で置き換えることにより行った。表 3 は、これらの実験結果を示している。B M 5 - 721 U P は表 2 の B M 5 と同じ組成物である。

## 【表 3】

表 3. BM-5 ガラス中の K の Na による置換の効果

(モル%)	BM 5-721UP	BM 5-721UQ	BM 5-721UR	BM 5-721US	BM 5-721UT
$\text{SiO}_2$	78.0	78.0	78.0	78.0	78.0
$\text{B}_2\text{O}_3$	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4
$\text{K}_2\text{O}$	1.6	1.2	0.8	0.4	---
$\text{Na}_2\text{O}$	---	0.4	0.8	1.2	1.6
パルクガラス CTE ( $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	32.3	30.1	28.9	28.6	27.0
800°C 時で焼結した 1737 パットシールの 室温不一致 (ppm)	-41	-56	-70	-92	-104
軟化点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	783				772°
HTS 結晶化層 深さ ( $\mu\text{m}$ )	10				10
DIN 12116	<0.1				<0.1
ISO 695	374				342
*DIN12116-6N の HCl 中で 6 時間の沸騰					
**ISO695-1N の NaOH / $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 中で 3 時間の沸騰					
BM5-712UQ、-721UR および -721US に関する抜けている値は、 BM5-712UQ と BM5-712UT に関する値の間で同じであるかまたは推移するものである					

## 【0032】

フリットの候補と E a g 1 e 2 0 0 0 ガラスとの間の膨張の適合性を評価するために、光弾性測定を大々的に用いて、CTE の不一致から生じる一過性歪みと残留歪みを評価した。フリットと E a g 1 e 2 0 0 0 基板のモデルシールを調製し評価した。これらのシールは一般に、マイクロリアクタを模倣するために、基板（一般に、 $10 \times 10 \times 20 \text{ mm}$  の基板）の一方の表面にフリットを施したパットシールであった。このシールは、ビヒクル / 結合剤系として酢酸アミルおよびニトロセルロースのペーストを用いて調製し、次いで、上述したようなマイクロリアクタの製造に用いた所望の予備焼結および焼結スケジュールにしたがって炉内で焼成した。焼成後、フリット内の残留不一致を室温で測定した。あるいは、既に焼成した検体を、全ての応力が解放される温度まで加熱し、次いで、冷却されながら、シール内の一過性不一致を測定した。室温の不一致値および一過性不一致値の両方を偏光計により得て、光学的遅延を測定した。光弾性測定を用いて、基板ガラスとフリットとの間の全膨張不一致  $\tau$  を方程式：

$$\tau = T_g - f$$

10

20

30

40

50

ここで、 $\alpha_g$ ,  $\alpha_f$  = それぞれ、ガラスおよびフリットの膨張係数であり、  
 $T$  = 関心のある温度範囲

にしたがって計算した。計算に関する文献は、[1] H.E. Hagy, "A Review and Recent Developments of Photoelastic Techniques for the Measurement of Thermal Expansion Differentials using Glass Seals," Proceeding of the Thirteenth International Thermal Expansion Symposium, Technomic Publishing Co., pp. 279-290 (1999); および [2] ASTM Designation F140-98, "Standard Practice for Making Reference Glass-Metal Butt Seals and Testing for Expansion Characteristics by Polarimetric Methods," Annual Book of ASTM Standards 2002, vol. 15.02, pp. 514-519 (注記: このASTM プラクティスはガラス - 金属のシールについて記載されているが、これは、フリット - ガラスシールについても完全に適用できる)である。

#### 【0033】

図10は、BM-5フリット(721UJとして溶融した)とEagle2000ガラスのバットシールサンプルについて得られた膨張不一致データを示している。バットシールサンプルは、最初に、予備焼結のために680℃に焼成し、全ての不一致歪みを解放するために異なる炉(偏光計が備え付けられたもの)内で約580℃に再加熱し、次いで、ゆっくりと冷却して、不一致歪みの再発をモニタした。これに引き続き、サンプルを、焼結のために800℃に加熱し、次いで、焼結スケジュールに対応する不一致歪みを冷却中に測定できるように、上記手法にしたがって偏光計炉内で再加熱した。偏光計炉内での各運転後、室温の不一致測定を行って、予備焼結または焼結スケジュール後の残留歪みを、偏光計炉内の熱サイクル後に確実に復元した。図10に示された不一致値(ppm)は、フリットと基板との界面での基板ガラス中のものに対応する。それゆえ、>0(すなわち、正)の不一致値は、フリットが望ましくない張力下にあることを表す(フリットは、予備焼結および焼結スケジュールの両方の後に張力下にあることに留意されたい)。その上、焼結スケジュール中に測定されたフリットの一過性値は、高い歪み状態である180ppmに近づき、これは、脆い材料を含むシールにとって望ましいものではない。好ましいガラス組成物は、-20未満(すなわち、-20よりも負で大きい)、好ましくは-50未満の不一致値を有する。

#### 【0034】

BM-5は、表2に示された1737との良好な膨張の適合性にもかかわらず、CTEのより低い基板、Eagle2000に対して最良の膨張一致を有さないことが図10から明らかである。表2に示されているように、BM-5はホウケイ酸カリウムガラスである。一般に、より小さなサイズの種(しかし同じ電荷の)でケイ酸塩ガラス中のカリウムなどの変性陽イオンを置換すると、CTEが低くなる。何故ならば、置換イオンの場の強さが強いので、シリカの四面体枠組みが全体的にきつくなるからである。表2に記載されたBM-5と実質的に同じ組成(差は、K<sub>2</sub>OおよびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の両方が0.1モルであることである)を持つ出発ガラスである、721UPに関するK<sup>+1</sup>のNa<sup>+1</sup>による累進的モル置換に関するデータが先の表3に示されている。KのNaによる累進的置換(B:Siの比を同じに維持しながら)により、CTEは連続的に減少したことに留意されたい。このことは、バットシールに関する室温不一致データによっても示唆されている。

#### 【0035】

721UTのEagle2000ガラスとの膨張の適合性を判定するために、バットシールを調製し、予備焼結(680℃)および焼結(800℃)スケジュールで焼成し、応力が解放される温度まで偏光計炉内で再加熱し、次いで、冷却して、遅延/不一致データを収集した。これらのデータが図11に示されている。721UTのEagle2000との改善された不一致は、BM-5のもの(図10)に匹敵する。予備焼結後、721UTは、張力下にあったBM-5とは異なり、穏やかな圧縮下にある。予備焼結および焼結後、721UTは、中くらいの張力下(+90ppm)にあるBM-5に対して、非常に穏やかな張力下(約+30ppm)にある。表3に示されているように、721UTは、マイクロリアクタ構造を焼成するのに必要な適切な軟化点を有し、優れた結晶化耐性およ

10

20

30

40

50

び耐食性を示す。

【0036】

Eagle 2000上の721UT内の不一致歪みレベルは許容されるが、(a) 800の焼結保持後のアニーリング、(b) CTEを低下させるための充填剤の添加、および(c) 721UTの辺りの組成イタレーションなどの、いくつかの異なる技法を用いて、さらなる減少を達成する可能性を探求した。

【0037】

800の焼結保持後のアニーリング後の効果が、800の焼結保持からの冷却中に526に保持した721UT-Eagle 2000バットシールに関する不一致の読み取り値により、図12に示されている。図10と比較して、冷却中の一過性歪みの最大値は約半分減少し(+200 ppmから+100 ppmに)、残留(または室温)不一致はここで、望ましい圧縮下にあるフリットを示すことに留意されたい。721UT-Eagle 2000のバットシールに関して、526でのアニーリング保持中の不一致歪みの実際の解放が図13に示されている。不一致歪みは、従来のマックスウェルタイプの減衰関係にしたがうことに留意されたい。

【0038】

充填剤の効果は、フリットのCTEを調節してより許容される不一致を達成することである。得られるフリット混合物(「ブレンド」と称する)のCTEを低下させるために用いられてきた充填剤のほとんどは、ガラスセラミックプロセスにより得られる低いCTE化合物であったことが分かった。充填剤として使用できる材料の例としては、制限するものではなく：

(1) ユークリプタイト-リチア-アルミノ-シリケート組成物；固有CTE = -10 × 10<sup>-7</sup>/；

(2) 詰まった石英-Liのある程度を部分的に置換したZnおよび/またはMgを含む、リチア-アルミノ-シリケート組成物；固有CTE = 0 × 10<sup>-7</sup>/；

(3) スポジュメン-Liのある程度を部分的に置換したZnおよび/またはMgを含む、リチア-アルミノ-シリケート組成物；固有CTE = +10 × 10<sup>-7</sup>/。

図14は、800の焼結スケジュール後のバットシールに関するEagle 2000に対する不一致データを示している。示されているのは、721UT(図10から)、並びにBM5-721UT(以下と図14では、単に721UTで表されている)および88MOCと称される詰まったZn含有石英により製造された2つのブレンドである。これらのブレンドは、ブレンド6500(90%の721UT + 10%の88MOC、質量基準)、およびブレンド6513(15%の88MOCすなわち85%の721UT + 15%の88MOC)と特定される。充填剤の添加量を増加させると不一致が累進的に改善される(すなわち、フリットは、累進的に低い張力下になる)ことに留意されたい。また、組成物中に上述した充填剤のいずれかが存在することは、HTS結晶化層に影響を与えると考えるべきではなく、HTS結晶化層のどのような変形からも排除されるべきである。

【0039】

本発明はさらに、第1の基板、第2の基板および2つの基板の間のマイクロリアクタフリットの要素を少なくとも有するマイクロリアクタであって、頂部と底部の基板の少なくとも一方が、マイクロリアクタを通過する反応流体の出入りのための入口開口および/または出口開口を有し、フリットが、入口開口から出口開口までの少なくとも1つのチャンネル、通路または経路を有し、フリットはここに列記された任意のガラス組成物から製造されるものであるマイクロリアクタに関するものと考えることができる。必要に応じて、マイクロリアクタは、混合のための邪魔板、基板のフリットを通過するリード線を含む加熱素子、入口開口から出口開口まで移動する間に反応流体への追加の物質が入るための追加の開口、サンプルポートおよびモニタ、サンプル採取、加熱および冷却のための当該技術分野に公知のような他の要素を有していても差し支えない。マイクロリアクタは、ここに記載され、図3に例示の様式で示されるように、1つのフリットまたは複数のマイクロリアクタフリットを含有していても差し支えない。好みのガラスとしては以下が挙げら

10

20

30

40

50

れる：

1.  $\text{SiO}_2 = 72.6 \pm 0.5$  モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 13.4 \pm 0.5$  モル%、  
 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6.5 \pm 0.4$  モル%、 $\text{Li}_2\text{O} = 6.9 \pm 0.4$  モル%、および  
 $\text{ZrO}_2 = 0.5 \pm 0.1$  モル%、
2.  $\text{SiO}_2 = 70.2 \pm 0.5$  モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5$  モル%；  
 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.4 \pm 0.4$  モル%、 $\text{Li}_2\text{O} = 1.4 \pm 0.2$  モル%、  
 $\text{Na}_2\text{O} = 2.3 \pm 0.2$  モル%、 $\text{CaO} = 1.1 \pm 0.2$  モル%、および  
 $F = 1.1 \pm 0.2$  モル%；
3.  $\text{SiO}_2 = 78.1 \pm 0.5$  モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5$  モル%、  
 $K_2\text{O} = 1.5 \pm 0.2$  モル%；
4.  $\text{SiO}_2 = 78.0 \pm 0.5$  モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5$  モル%、  
 $K_2\text{O} = 0 \sim 1.0 \pm 0.2$  モル%、および  
 $\text{Na}_2\text{O} = 0.8 \sim 1.6 \pm 0.2$  モル%；
5.  $\text{SiO}_2 = 78.0 \pm 0.5$  モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5$  モル%、  
 $K_2\text{O} = 0.4 \pm 0.2$  モル%、および $\text{Na}_2\text{O} = 1.2 \pm 0.2$  モル%；および
6.  $\text{SiO}_2 = 78.0 \pm 0.5$  モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 20.4 \pm 0.5$  モル%、  
 $K_2\text{O} = 0$  モル%、および $\text{Na}_2\text{O} = 1.6 \pm 0.2$  モル%。

#### 【0040】

本発明を限られた数の実施の形態について記載してきたが、この開示の恩恵を受けた当業者には、ここに開示された本発明の範囲から逸脱しない他の実施の形態も考えられることが明らかである。したがって、本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲によってのみ制限されるべきである。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0041】

【図1】基板にエッチングされたT形状反応構造を有するマイクロリアクタの正面図

【図2】反応構造が中にエッチングされた基板上の頂部プレートの配置をさらに示す、図1のマイクロリアクタの側面図

【図3】マイクロリアクタ、この図では多層の複雑な設計を有するマイクロリアクタを製造するプロセスを示す概略図

【図4】底部基板、水平線により示されたようなマイクロリアクタの設計を中に有するフリット、および少なくとも流体の出入りのための開口を有する頂部基板を示すマイクロリアクタの側面図

【図5】アルミナのこぎりおよび研削装置を用いた切断および研削などの工程の結果としてアルミナ粒子が存在するときでさえ、本発明によるフリットが結晶化しないことを示す、本発明による $\text{B}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Li}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ ガラスフリットの顕微鏡写真

【図6】フッ素並びにナトリウム、リチウム、アルミニウム、カルシウム、ホウ素およびケイ素の酸化物を含有する組成物中に見られる結晶を示す顕微鏡写真

【図7】焼結後にある量の石英結晶が詰まった、アルミナおよびリチウムを含有する本発明のものではない組成物を示す顕微鏡写真

【図8】焼結後に結晶体を全く示さない本発明によるガラス組成物の顕微鏡写真

【図9】張力または圧縮のわずかな組成723CWFフリット層に関する熱膨張の動的不一致曲線を示すグラフ

【図10】680の予備焼結および800の焼結後のBM5組成物フリットおよびEagle2000基板を用いたバットシールにおける不一致を示すグラフ

【図11】Eagle2000基板上の組成物BM5-721UPに関するバットシールの不一致を示すグラフ

【図12】526での1時間38分間保持、および4/分の冷却速度による冷却データの、予備焼結され焼結されたEagle2000基板上の組成物BM5-721UPに関するバットシールの不一致を示すグラフ

【図13】526での保持中のEagle2000基板（予備焼結され焼結された）上

10

20

30

40

50

の組成物 B M 5 - 7 2 1 U P フリットに関する熱膨張不一致対時間を示すグラフ

【図 1 4】予備焼結および焼結後の、E a g l e 2 0 0 0 上のB M 5 - 7 2 1 U P、B l e n d 6 5 0 0 およびB l e n d 6 5 1 3 フリットに関するバットシールの不一致を示すグラフ

【符号の説明】

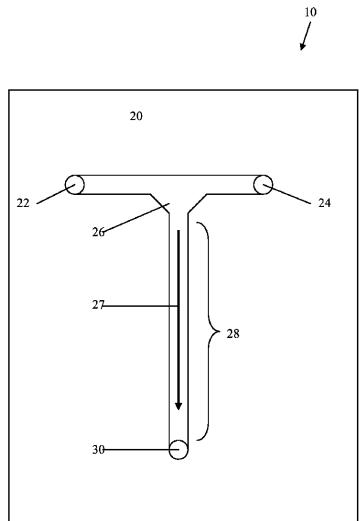
【0 0 4 2】

1 0 , 2 0 0	マイクロリアクタ
2 0	プレート
2 2 , 2 4 , 3 0	開口
1 1 0	基板
1 1 4	組成物
1 2 0	製造型

10

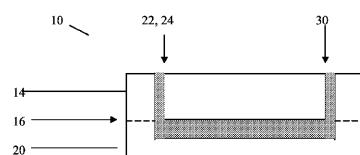
【図 1】

Figure 1  
(Prior art)



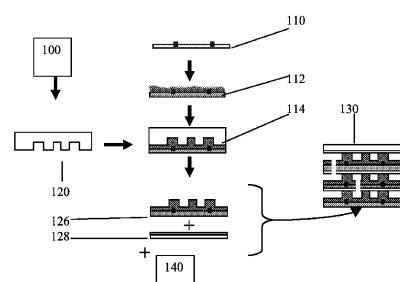
【図 2】

Figure 2



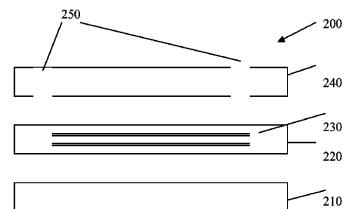
【図 3】

Figure 3



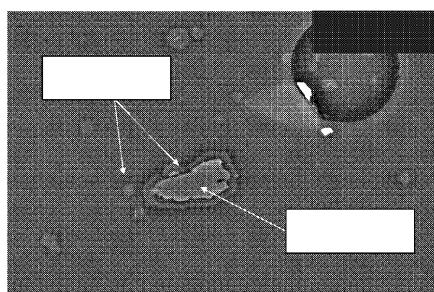
【図4】

Figure 4



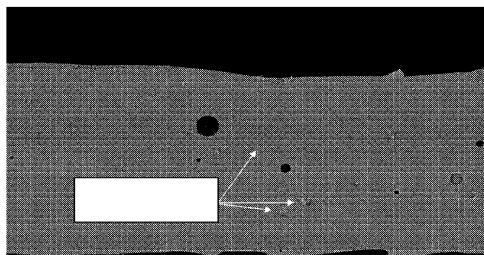
【図5】

Figure 5



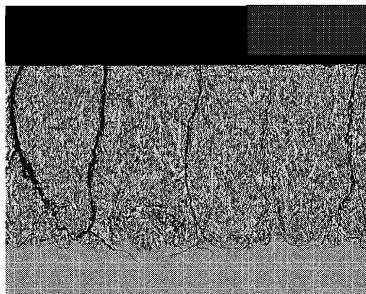
【図6】

Figure 6



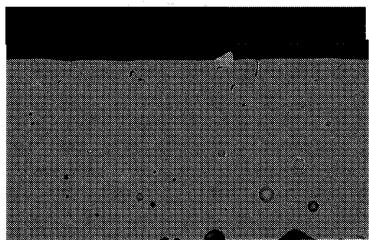
【図7】

Figure 7

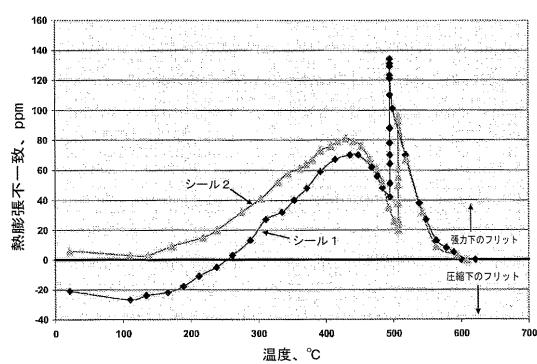


【図8】

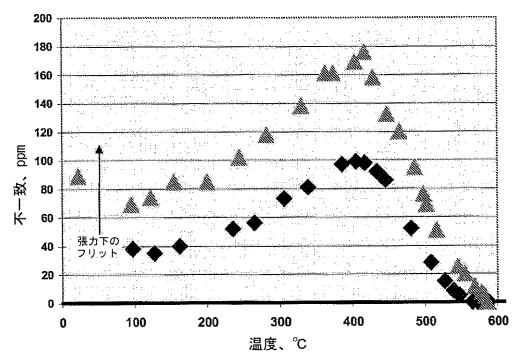
Figure 8



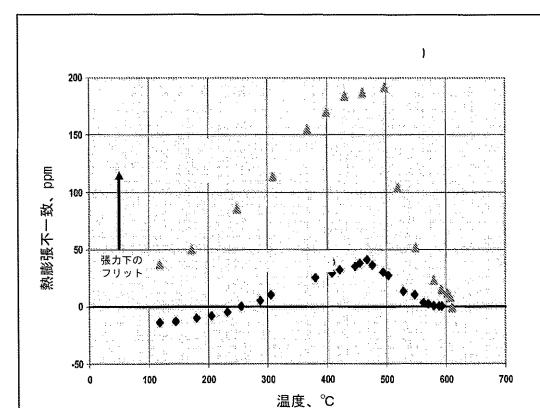
【図9】



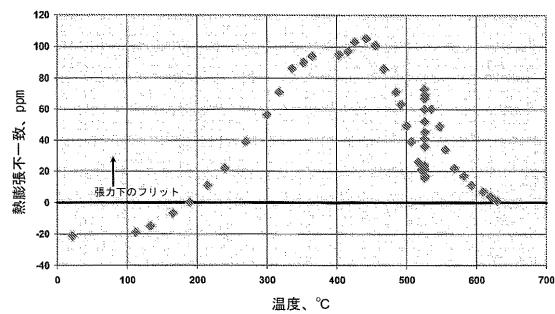
【図10】



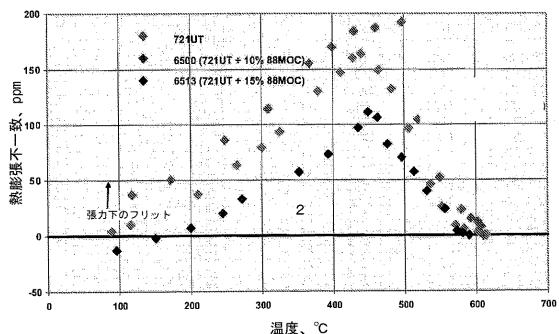
【図11】



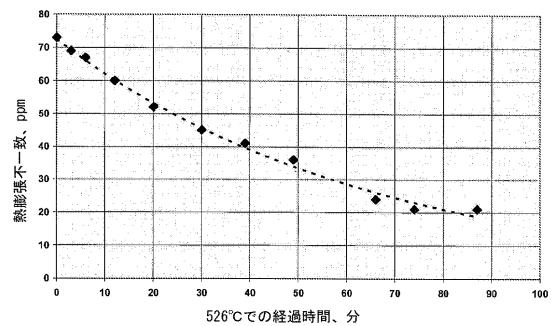
【図12】



【図14】



【図13】



---

フロントページの続き

(72)発明者 モレナ , ロバート

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14858 リンドリー ブラウンタウン ロード 1090  
4

(72)発明者 ハギー , ヘンリー エド温イン

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870ペインテッド ポスト フォックス レイン ウ  
エスト 5

審査官 吉川 潤

(56)参考文献 米国特許出願公開第2004/0152580(US, A1)

特開平09-086955(JP, A)

特開平11-116272(JP, A)

特開平11-240760(JP, A)

特開2002-296173(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 3/076 - 3/093

C03C 8/02 - 8/06

C03C 8/24

G01N 21/05

INTERGLAD