

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5222914号
(P5222914)

(45) 発行日 平成25年6月26日 (2013. 6. 26)

(24) 登録日 平成25年3月15日 (2013. 3. 15)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 20/18 (2006.01)	BO1J 20/18 B
BO1J 20/06 (2006.01)	BO1J 20/06 A
BO1J 20/04 (2006.01)	BO1J 20/04 A
BO1J 20/02 (2006.01)	BO1J 20/02 A
BO1D 53/28 (2006.01)	BO1D 53/28

請求項の数 12 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-180791 (P2010-180791)	(73) 特許権者	390023674
(22) 出願日	平成22年8月12日 (2010. 8. 12)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(62) 分割の表示	特願2004-325554 (P2004-325554)		アンド・カンパニー
原出願日	平成16年11月9日 (2004. 11. 9)		E. I. DU PONT DE NEMO
(65) 公開番号	特開2011-5492 (P2011-5492A)		URS AND COMPANY
(43) 公開日	平成23年1月13日 (2011. 1. 13)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
審査請求日	平成22年9月13日 (2010. 9. 13)		ントン、マーケット・ストリート 100
(31) 優先権主張番号	10/712, 670	(74) 代理人	100077481
(32) 優先日	平成15年11月13日 (2003. 11. 13)		弁理士 谷 義一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水分の抑制における使用のための厚膜ゲッタペースト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スクリーン印刷が可能なゲッタ組成物であって、

(a) ガラスフリットと、

(b) 少なくとも1種のゼオライトと、

(c) (a) および (b) を分散させている有機媒質と

を含み、

前記有機媒質は、有機高分子バインダーと、100～120にて乾燥させることによ
って組成物から除去することができる揮発性有機溶剤とを含み、前記ガラスフリットに対する前記少なくとも1種のゼオライトの体積比は、2.1～1
0の範囲内であり、前記ガラスフリットおよび前記乾燥剤材料の組み合わせが全組成物の50～80質量%
を構成し、前記有機媒質が全組成物の20～50質量%を構成することを特徴とするスク
リーン印刷が可能なゲッタ組成物。

【請求項 2】

前記有機高分子バインダーは、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース
、ウッドロジン、エチルセルロースとフェノール樹脂との混合物、低級アルコールのポリ
メタクリル酸エステル、エチレングリコールモノアセテートのモノブチルエーテル、およ
びそれらの混合物を含む群から選択されることを特徴とする請求項 1に記載のゲッタ組成
物。

10

20

【請求項 3】

前記揮発性有機溶剤は、酢酸エチル、テルペン類、ケロシン、ジブチルフタレート、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ヘキシレングリコール、高沸点アルコール類、アルコールエステル類、およびそれらの混合物を含む群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載のゲッタ組成物。

【請求項 4】

前記乾燥剤材料は、全組成物の 5 ~ 55 質量%を構成することを特徴とする請求項 1 に記載のゲッタ組成物。

【請求項 5】

前記ガラスフリットは、全組成物の 5 ~ 55 質量%を構成することを特徴とする請求項 1 に記載のゲッタ組成物。 10

【請求項 6】

前記ガラスフリットは、1 ~ 50 質量%の SiO_2 、0 ~ 80 質量%の B_2O_3 、0 ~ 90 質量%の Bi_2O_3 、0 ~ 90 質量%の PbO 、0 ~ 90 質量%の P_2O_5 、0 ~ 60 質量%の Li_2O 、0 ~ 30 質量%の Al_2O_3 、0 ~ 10 質量%の K_2O 、0 ~ 10 質量%の Na_2O 、および 0 ~ 30 質量%の MO （式中、M は、Ba、Sr、Ca、Zn、Cu、Mg およびそれらの混合物から選択される）を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のゲッタ組成物。

【請求項 7】

前記ゼオライトが、菱沸石、シャブチロ沸石、毛沸石、フォージャサイト、フェリエライト、モルデン沸石、ゼオライト A、ゼオライト P、3A 型ゼオライト、4A 型ゼオライト、および 13X 型ゼオライトからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載のゲッタ組成物。 20

【請求項 8】

請求項 1 に記載のゲッタ組成物を含み、前記組成物は、有機媒質を揮発させ、かつガラスフリットを焼結させるように処理されていることを特徴とする物品。

【請求項 9】

(a) 請求項 1 に記載のゲッタ組成物を準備する工程、
 (b) 前記ゲッタ組成物をデバイスに塗布する工程、および
 (c) 前記ゲッタ組成物および前記デバイスを加工して、有機媒質を揮発させ、かつガラスフリットを焼結させる工程 30
 を含むことを特徴とする水分抑制方法。

【請求項 10】

前記デバイスを密閉することをさらに含むことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

請求項 9 に記載の方法によって製造されることを特徴とする物品。

【請求項 12】

請求項 10 に記載の方法によって製造されることを特徴とする物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】 40

【0001】

本発明は、水分に敏感なデバイス中の水分を抑制するのに使用するための厚膜ゲッタペースト組成物を対象とする。

【背景技術】

【0002】

本発明は、水分を抑制するのに使用するための厚膜ゲッタ組成物について説明する。多くの環境は望んでいない水分の影響を受け易く、および各種電子デバイスの場合には特に影響を受けやすい。望まれない水分を抑制するための努力において、ゲッタを使用するという発想は長年にわたって周知である。ゲッタとは、微量の不純物を消滅または不活性化するために、その系または混合物に添加される物質である。 50

【0003】

水分の有害な影響を最小限にするための1つのアプローチには、その活性材料を酸素および水分から隔離するための水分に敏感なデバイスの封入を伴う。このアプローチでもある程度成功しているが、エンクロージャ（密閉箱）内に捕捉された、あるいは時間を経てエンクロージャ内に拡散してくるそれら少量の水分によってさえ生じるような問題には必ずしも十分には対処していない。

【0004】

電子部品またはデバイス用の密閉エンクロージャ内部の水分を抑制するためのゲッタの使用は良く知られている。これらの密閉エンクロージャは、敏感な電子部品およびデバイスを水分を含む外部環境の汚染物質から保護するように設計される。しかし、ある種の電子デバイスは水分に対して高度に敏感であり、水分を極めて低い濃度に抑制する必要がある。同時に、これらの電子デバイスは、加工処理される組成物が所望の基板に十分に接着することを立証すると同時に、ゲッタ組成物が容易に塗布および加工処理されることを要求する。本発明はこれらの要求に適応する優れた組成物を提供する。

【0005】

ゲッタに関連する従来技術の材料および電子応用分野におけるそれらの使用を以下に記載した。典型的には、ゲッタ材料はスクリーン印刷が可能な組成物ではなく、乾燥剤材料（すなわち、ゼオライト、シリカゲルなど）およびバインダーからなる。バインダーは有機または無機であってもよい。以下に従来技術の状況を例示する。

【0006】

Shoresは、乾燥力特性を有する被覆剤または接着剤を組み込んだ電子デバイスの密閉エンクロージャを開示している（特許文献1参照）。その被覆剤または接着剤は、ポリマー中に分散されたプロトン化されたアルミノケイ酸塩粉末を含む。

【0007】

Shoresは、また、バインダー中に分散された粉末を含む、密閉電子デバイス中で乾燥剤として有用な物質の組成物を教示しており、ここで、前記粉末はゼオライトモレキュラーシーブ、活性アルミナ、シリカゲル、アルカリ土類酸化物、およびアルカリ金属炭酸塩から成る群から選択され、前記バインダーは多孔性ガラスまたは多孔性セラミックスの連続マトリックスであり、バインダーに対する前記粉末の容積比は0.001~2である（特許文献2参照）。バインダーとしての使用のために開示されているガラスは、水蒸気が浸透するための通路を作成することによって多孔性にされなければならない。この多孔化は、膨張剤の使用、形成中の水またはその他のガスの急速蒸発、金属有機ポリマーの急速分解、および低温焼結もしくは不完全焼結のような、当該技術で知られている各種技術によって行うことができる。

【0008】

Macraeは、隔離された第1および第2電極を含み、それらの電極の一方と接触して、例示的には2つの電極の間のパターン化された固体材料層を有する多画素フラットパネルディスプレイ手段を開示している（特許文献3参照）。パターン化層（ウェブ）は、少なくとも1つの開口部が所与の画素に関連する、多数の開口部を含む。開口部には、ある量の第二材料（例示的にはフラットパネル電界放出ディスプレイの場合には蛍光体、液晶ディスプレイの場合にはカラーフィルター材料）が堆積される。ウェブはスクリーン印刷による第二材料の堆積を容易にすることができる。また、ウェブは、2つの電極間のスペーサー構造の提供を容易にすることができ、およびゲッタまたは吸湿性材料を含むことができる。

【0009】

Fischerは、華氏150度（約65.6℃）を超える温度で使用可能な乾燥剤で被覆された基板の製造方法を教示している。該乾燥剤は、粒子の形態にあり、および該粒子は細孔を有し、かつバインダーによって基板に接着される。被覆された基板は柔軟性が十分であり、かつ被覆は基板に対する十分な接着性を有するので、被覆基板を波型に成型することが可能である。被覆された基板中の乾燥剤粒子はその本来の吸着能力の少なくと

10

20

30

40

50

も60%を有し、バインダーは良好な通気性を有する(特許文献4参照)。該方法は、(a)1種または複数種の乾燥剤粒子、水をベースにした有機バインダー、乾燥剤粒子を懸濁物中に維持するのを助ける懸濁剤、およびその少なくとも一部が乾燥剤粒子の細孔の少なくとも一部に入り込む有機細孔清浄化剤を含む水性懸濁液を形成する工程、(b)基板上に懸濁物を堆積させる工程、および(c)堆積した懸濁液のバインダーを固めて、堆積した乾燥剤粒子を基板に接着させ、かつ細孔清浄化剤の少なくとも一部を乾燥剤粒子の細孔から離脱させてバインダーが接着乾燥剤粒子の細孔の少なくとも一部を閉塞するのを防ぐ工程を含む。それによって、華氏150度(約65.6)を超える温度での使用が可能で、十分な柔軟性を有し、かつ基板に対する十分な接着性を有する被覆を有して、乾燥剤が被覆された基板を波型に成型することが可能であり、ここで、該被覆基板中の乾燥剤粒子がその本来の吸着能力の少なくとも60%を有し、該バインダーが良好な通気性を有する。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国特許第5,244,707号明細書

【特許文献2】米国特許第5,591,379号明細書

【特許文献3】米国特許第1,626,682号明細書

【特許文献4】米国特許第5,401,706号明細書

【特許文献5】国際公開第02/43098 A1号パンフレット

20

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】D.W.Breck,"Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, New York, 1974

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、400~650の低い緻密化温度で緻密化を促進し、かつ厚膜と基板の間の増大した接着力を提供するために使用できるガラスを含む、スクリーン印刷が可能な厚膜ゲッタ組成物を提供する。さらに、本発明の組成物は、多くの場合に約1000ppm未満、および場合によっては100ppm未満のレベルに至る湿度抑制を要求されるディスプレイデバイスに利用することもできる。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、ガラスフリット(a)と、(a)を分散させている有機媒質(b)とを含む、スクリーン印刷が可能なゲッタ組成物を対象とする。本発明は、さらに、ガラスフリット(a)と、乾燥剤材料(b)と、(a)および(b)を分散させている有機媒質(c)とを含む、スクリーン印刷が可能なゲッタ組成物を対象とする。

【0014】

本発明は、さらに、低軟化温度ガラスを利用するゲッタ組成物に関する。該低軟化温度ガラスは、質量%基準で、1~50質量%のSiO₂、0~80質量%のB₂O₃、0~90質量%のBi₂O₃、0~90質量%のPbO、0~90質量%のP₂O₅、0~60質量%のLi₂O、0~30質量%のAl₂O₃、0~10質量%のK₂O、0~10質量%のNa₂O、および0~30質量%のMO(式中、MはBa、Sr、Ca、Zn、Cu、Mgおよびこれらの混合物から選択される)を含む。本明細書に記載されているガラスは、ガラスネットワークを形成する元素を置換することまたはガラス構造を修飾することができるいくつかのその他の酸化物成分を含有してもよい。

40

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の厚膜ゲッタ組成物は、スクリーン印刷可能なセラミック組成物であって、ここ

50

で、該組成物は基板上に形成されてもよい。例えば、該組成物は、各種の電子表示デバイスで蓋として機能するガラス基板上に形成されてもよい。この厚膜ゲッタは、数千ppmから数ppmまでの湿度レベルを有する種々の環境条件における水吸収材として機能する。本発明は、表示デバイス用途に限定されるものではなく、水分の存在によってデバイスの寿命が短縮されるおそれがある、あるいは水の存在に敏感である任意のその他のマイクロエレクトロニクスデバイス用途に使用できる。

【0016】

さらに、本発明は、乾燥剤材料を必要としないガラス含有組成物を、厚膜ゲッタとして、または得られる厚膜の緻密化および厚膜と基板との間の接着を促進するための添加剤として使用することにも関する。この厚膜ゲッタは、400～650での焼成後に、良好な緻密化、および特に表示デバイス用途に関するガラス蓋基板との良好な適合性を示した。この厚膜ゲッタペーストは、主として、種々の表示用途に使用することを意図しており、該表示用途は、表示デバイスの寿命が湿度およびその他の有害なガスの抑制に強く関連する、有機発光ダイオード(OLED)およびエレクトロルミネセンス(EL)を含む。表示用途は、水分のゲッターリングが高度に水分に敏感なまたはガスに敏感な環境で作動するという点で、他の密閉マイクロエレクトロニクスデバイスと異なる。表示デバイスは、しばしば約1000ppm未満のレベルまでの湿度抑制を必要とし、および場合によっては100ppm未満のレベルまでの湿度抑制さえ必要とする。

【0017】

厚膜ゲッタ組成物の主要成分は有機媒質中に分散されるガラス粉末である。有機媒質は有機高分子バインダーおよび揮発性有機溶剤を含む。大抵の用途では、該組成物は、乾燥剤材料(例えば、ゼオライト)、または水素もしくはその他のガスのような不純物を吸収するその他の材料をさらに含んでもよい。通常、乾燥剤材料は厚膜ゲッタの主要な機能性部分であり、その水分吸収性能を決定づける。一般的に、水吸収能力は乾燥剤材料の相対的含有量に比例的に依存する。主として、ガラスは、400～650の低い緻密化温度、および厚膜と基板の間の良好な接着性を提供する。焼成温度は、蓋基板の選択によって制限される。なぜなら、厚膜ペーストとは焼成によって基板に接着することを想定されているからである。たとえば、ソーダ石灰ケイ酸塩をベースにした典型的なガラス基板を選択する場合には、焼成温度を650未満にする必要がある。ガラス基板に対して650を超えて焼成すると、ガラス基板のそりまたはひずみを引き起こすおそれがある。LTCCまたは金属をベースにした基板の場合には、650を超える温度も許容され得る。

【0018】

ゲッタ膜と基板との間の接着性は、低軟化ガラスの存在により向上する。焼成中の粘性流によって基板空隙へのガラスの浸透を促進することによって、ガラスは界面応力の緩和を補助することができる。おそらく、機械的絡み合い(mechanical locking)が、厚膜と基板との間の接着に対する支配的な機構であろう。しかし、接着機構は基板の選択に依存する。

【0019】

本発明において、ガラスは、未焼成または焼成基板中で必ずしも連続マトリックスを形成しない。焼成前は、ガラスは有機媒質中に分散され、粘性のあるペーストを形成する。焼成時に、ガラスが乾燥剤粒子の表面または基板の表面を濡らし、粘性流によって緻密化される傾向がある。有機媒質の蒸発は、固体粒子の事実上の固化の前に起こる。最終的な焼成された構造は、固体の相対的含有量に依存する。

【0020】

ガラス自体は多孔性ではなく、および水またはガラスの急速蒸発、膨張剤または発泡剤の使用、任意の化学的空洞化法および低温焼成などの特殊な製作方法によってガラスを製造して、ガラス中に意図的に細孔を発生させる必要はない。むしろ、ガラスの化学的性質の適切な選択によって、高度に稠密な、すなわち本質的に空隙のない構造を達成することが重要である。

【0021】

膜の硬さおよび機械的強度は、主としてガラスの含有量および種類に依存する。機械的完全性が重要であると推測される。なぜなら、弱い膜構造は外部からの機械的衝撃で損傷を受ける恐れがあるからである。特に1000ppm未満の湿度レベルで作動する高度に水分に敏感なデバイスを使用する場合に、より良好な水分吸収性能を得るために高レベルの多孔度を維持する必要はない。1000ppm未満の湿度レベルのデバイスでは、ガラスペーストそれ自体（乾燥剤材料を含まない）を、機能性ゲッターとして利用できる。強い吸湿性を有するガラスの適切な選択が要求される。純粋なガラスのゲッタ膜は、本質的に多孔性ではなく、およびなんらの欠陥もない基板との強い結着性をさらに与えるガラス組成物を提供する。

【0022】

本明細書に記載されるように、厚膜ゲッタ組成物は、基板上に厚膜組成物を堆積し、そしてその基板を焼成することによって基板に結合される。デバイスの構造および必要な性能に依存して、ペーストを逐次的に堆積することによって、ゲッタ膜の厚さを調節してもよい。単一の印刷および引き続く焼成の後の厚膜ゲッタの典型的な厚さは、10μmから25μmまでの範囲で変動する。強力な水分吸収が必要である限りにおいて過剰な厚さを考える必要はない。

【0023】

スクリーン印刷が厚膜ゲッタを堆積するための一般的な方法と思われるが、ステンシル印刷、シリンジ分注またはその他の堆積法またはキャスト技術を含む、その他の任意の慣用の方法を利用してもよい。

【0024】

本発明は、有機媒質中で、乾燥剤材料と共に、あるいは乾燥剤材料なしで、低軟化温度ガラス類を組み合わせることによって厚膜ゲッタ組成物（時として「ペースト」と呼ぶ）を作製できるという知見に基づく。本発明の組成物を以下でさらに詳細に説明する。

【0025】

（無機組成物）

厚膜ゲッタペーストの無機組成物にはガラスフリット粉末が含まれ、および乾燥剤材料をさらに含んでもよい。

【0026】

ガラスフリット粉末は、本発明組成物にとって必須であり、加工時の組成物の基板に対する接着および組成物の緻密化を促進する。加えて、特に1000ppm未満の湿度レベルにおける高度に水分に敏感なデバイス中では、ガラスそれ自体がゲッタとして機能できる。したがって、ガラスの適切な量は、固形分の質量%を基準として、10質量%から100質量%の範囲内でなければならない。

【0027】

本発明は、質量%を基準として、1~50質量%のSiO₂、0~80質量%のB₂O₃、0~90質量%のBi₂O₃、0~90質量%のPbO、0~90質量%のP₂O₅、0~60質量%のLi₂O、0~30質量%のAl₂O₃、0~10質量%のK₂O、0~10質量%のNa₂O、0~30質量%のMO（式中、Mは、Ba、Sr、Ca、Zn、Cu、Mgおよびこれらの混合物から選択される）を含む低軟化温度ガラスに関する。本明細書に記載されるガラスは、幾つかの他の酸化物成分を含有してもよい。例えばZrO₂およびGeO₂をガラス構造の中に部分的に組み込んでもよい。また、吸湿性のリチウムをベースとするケイ酸塩またはリン酸塩のガラスを、ゲッタ目的のために適用してもよい。さらに、本発明のガラス組成物は本質的に多孔性のガラスではない。したがって、本発明のガラス組成物は水蒸気が浸透するための通路を作成することによって多孔性にする必要はない。

【0028】

ガラス中のPb、BiまたはPの高い含有量は、650 未満で厚膜ペーストが稠密になることを可能にする非常に低い軟化点を与える。これらのガラスは、焼成中に結晶化しない。なぜなら、それらの元素がガラスの良好な安定性および他のガラス成分に対する高

10

20

30

40

50

い固体溶解性を与えるからである。加えて、大含有量のリンの存在が、緻密化の程度に悪影響を与えることなく水分を捕捉する上で有用である可能性がある。同様に、Liをベースにしたケイ酸塩ガラスを本発明において使用してもよい。なぜなら、それらは水分に敏感であり、および650未満の低温度で緻密化できるからである。しかしながら、結晶化が起こる前の完全な緻密化のために、Liの含有量を最適化する必要がある。

【0029】

所与の基板とのより良好な適合性のために、その他のガラス調節剤または添加物を添加して、ガラスの特性を変化させてもよい。例えば、低軟化温度ガラス中の他のガラス成分の相対含有量によって、ガラスの膨張温度係数(TCE)を調節してもよい。

【0030】

本明細書に記載されるガラスは、慣用のガラス製造技術によって製造される。より詳細には、以下のようにしてガラスを調製してもよい。ガラスは、典型的には500~2000gの量で調製される。典型的には、それらの成分を所望の割合で秤量および次いで混合し、そして底部装填式の炉内で加熱して、白金合金坩堝中で熔融物を形成する。典型的には、加熱はピーク温度(1100~1400)まで、かつ熔融物が完全に液状および均一になるような時間にわたって行われる。ガラス熔融物を逆回転ステンレススチールローラーで急冷して、10~20mil厚さのガラス小板片を形成する。次いで得られたガラス小板片は粉碎され、その50%体積分布直径が2~5μmに設定される粉末を形成する。次いでガラス粉末をフィルターおよび有機媒質と配合し厚膜組成物(または「ペースト」)にする。すぐに使用できる本発明のガラス組成物は、ガラス、乾燥剤材料、および有機媒質を含む全組成物を基準にして約5から約76質量%の量で存在する。

【0031】

ゲッタペースト用途のためには、モレキュラーシーブ(すなわちゼオライト)、アルカリ土類金属酸化物、金属酸化物、硫酸塩、塩化物、臭化物のような種々の乾燥剤材料を選択してもよい。各種のゼオライトは、多孔性構造を有するそれらの固有の特質に起因して、水吸収の容量の点で最良の候補物質であることが知られている。

【0032】

ゼオライトは、物理的吸収によって水分を吸収し、および天然にまたは合成的に誘導される材料である。天然ゼオライトは、 Na_2O 、 Al_2O_3 、 $x\text{H}_2\text{O}$ 、および $x\text{SiO}_2$ の種類、アルミニウム、およびナトリウムもしくはカルシウムのいずれかまたは双方の水和したケイ酸塩である。合成ゼオライトは、ゲル法または粘土法のいずれかによって作製され、ゼオライトが添加されるマトリックスを形成する。天然および合成ゼオライトの双方ともに、本発明において使用できる。良く知られたゼオライトは、菱沸石(chabazite)、ゼオライトDとも呼ばれる)、シャブチロ沸石(clinoptilolite)、毛沸石(erionite)、フォージャサイト(ゼオライトXおよびゼオライトYとも呼ばれる)、フェリエライト(ferrierite)、モルデン沸石(mordenite)、ゼオライトA、およびゼオライトPを含む。他のものに加えて、前述のゼオライトに関する詳細な説明は、非特許文献1の中に見い出される。例えば、3A、4A、および13X型ゼオライトは、すべて水分子を吸収する能力を有し、現在、新しい水分ゲッタを作製するための吸収性モレキュラーシーブとして好まれている。そのようなゼオライトは、 Na_2O 、 Al_2O_3 、および SiO_2 を含む。ある種の吸収性ゲッタは、水分に加えて、ガス状の H_2 および O_2 のようなガス状汚染物質を吸収できる。水分に加え有機物を吸収できる、ゼオライト技術に基づいた市販の固体ゲッタ錠剤の例が、Synetixによる特許文献5に記載されている(特許文献5参照)。

【0033】

組成物に添加される乾燥剤材料の量は、その用途によって指示されるように、水分を吸収するのに必要な能力に基づいて決定すべきである。ガラスフリットに対する乾燥剤の概略の体積%比は、0から約15までの範囲で変動する。ガラスフリットに対する乾燥剤の好ましい体積%比は、2.1から10までの範囲で変動する。

【0034】

10

20

30

40

50

(有機媒質)

ガラスおよび乾燥剤材料を分散させる有機媒質は、揮発性有機溶剤に溶解される有機高分子バインダー、任意選択的に、可塑剤、離型剤、分散剤、剥離剤、消泡剤および湿潤剤のようなその他の溶解した材料で構成される。

【0035】

固形分は、典型的には機械的混合によって有機媒質と混合され、印刷に適した稠度およびレオロジーを有する「ペースト」と呼ばれるペースト状組成物を形成する。広範な種類の不活性液体を、有機媒質として使用することができる。有機媒質は、その中に適切な安定度をもって固体を分散できるものでなければならない。媒質のレオロジー的特性は、組成物に対して良好な塗布特性を付与するようなものでなければならない。そのような特性は、適切な安定度を伴う固体の分散性、組成物の良好な塗装性、適切な粘性、チキソトロピー、基板と固体との適切な湿潤性、良好な乾燥速度、良好な焼成特性、および粗暴な取扱いに耐える十分な乾燥膜強度を含む。有機媒質は、当該技術分野で慣用であり、および典型的には溶剤中のポリマーの溶剤である。

10

【0036】

この目的のために最も頻繁に使用されるポリマーはエチルセルロースである。適切なポリマーのその他の例は、エチルヒドロキシエチルセルロース、ウッドロジン、エチルセルロースとフェノール樹脂との混合物、低級アルコールのポリメタクリル酸エステル、およびエチレングリコールモノアセテートのモノブチルエーテルを含み、加えて、当業者に知られているその他のものも同様に使用できる。

20

【0037】

厚膜組成物に見出される最も広範に使用される溶剤は、酢酸エチル、および - もしくは - テルピネオールまたはこれらとケロシンのような他の溶剤との混合物、ジブチルフタレート、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ヘキシレングリコール、および高沸点アルコール、ならびにアルコールエステルである。加えて、基板上への塗布の後の速やかな硬化を促進するための揮発性液体を、ビヒクル中に含めることができる。好ましい媒質は、エチルセルロースおよび - テルピネオールをベースとする。これらの溶剤およびその他の溶剤の種々の組み合わせを配合して、所望の粘度および揮発度の要件を達成する。

【0038】

分散液中の無機固体に対する厚膜組成物中の有機媒質の割合は、ペーストを塗布する方法および使用する有機媒質の種類に依存し、および変化することができる。通常、良好な被覆を得るためには、分散液は、50～80質量%の無機固体、および20～50質量%のビヒクルを含む。これらの限定の範囲内で、熱分解によって除去しなければならない有機物の量を低減し、かつ焼成時の収縮を低減するより良好な粒子充填を得るために、固形分に対して可能な限り少量のバインダーを使用するのが望ましい。有機媒質の含有量を選択して、キャストイング、シルクスクリーン印刷またはインクジェット印刷のような印刷、または吹付、刷毛塗り、シリンジ分注、ドクターブレードを用いることによる被覆などに適した稠度およびレオロジーを与える。

30

【0039】

加えて、ゲッタペースト中の分散性有機媒質の比率は、吸収性ゲッタの固体化層の厚さを調節する。例えば、最小限の有機媒質を含む厚膜ペーストは、より厚いゲッタ層の形成をもたらす(そのような分散液はせん断減粘を受け、そのため表面上で分散液が加工されるにつれてより低粘度になる)。

40

【0040】

(厚膜の塗布)

厚膜ゲッタは、典型的には、ガラス、低温同時焼成セラミックス(LTCC)またはシリコンのような、ガスおよび水分に対し不浸透性の基板上に堆積される。また、基板は、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートなどの不浸透性プラスチック、またはプラスチックシートと任意選択的にその上に堆積される金属もしくは誘電体層との組合

50

せから作製される複合材料のような可撓性材料のシートでもあることもできる。1つの実施形態では、基板を通して光が封入領域中に入ることができるように、あるいは光が封入領域から放出されるように、基板が透明（または半透明）であることができる。

【0041】

厚膜ゲッタの堆積は、ステンシル印刷、シリンジ分注もしくは他の堆積法、またはキャスト技術のような他の堆積技術も利用できるが、好ましくはスクリーン印刷によって実施される。スクリーン印刷の場合には、スクリーンのメッシュの大きさを堆積される厚膜の厚さを調節する。

【0042】

堆積された厚膜をオープン中で100～120において乾燥して揮発性有機媒質を除去し、次いで、標準厚膜コンベアベルト炉またはプログラムされた加熱サイクルを備えた箱型炉の中で400～650で焼成を実施して、焼成物を形成する。本明細書で使用する場合、術語「焼成」とは、空気、窒素またはアルゴンのような酸化性もしくは不活性雰囲気中で、組合せ物の層中の有機材料を揮発させ（焼き尽くし）、かつ層中のすべてのガラス含有材料を焼結させるのに十分な温度および時間でその物品を加熱し、それによって厚膜層を緻密化することを意味する。

【0043】

膜の焼成厚さは、スクリーンのメッシュの大きさ、ガラスの含有量およびペースト中の固形％に依存して変化することができるが、典型的には10μmから25μmの範囲内で変動する。揮発物の再吸着（およびゼオライトの不活性化）を防ぐために、焼成（すなわち緻密化）工程は、多くの場合、真空下のような、水分およびその他のガスのない制御された雰囲気中で実施される。焼成工程は、通常の場合、焼成ゲッタを水分および/またはその他のガスのない雰囲気中に貯蔵する場合を除いて、デバイスを密閉容器に密封する直前に実施される。処理方法に依存して、吸収した水分を蒸発させるために、ゲッタの活性化のための400～550における追加の焼成が必要になる可能性がある。

【0044】

焼成されたゲッタ厚膜の湿度感受性は、種々の湿度レベル、暴露時間、および温度のような変化する湿度条件に対して、ゲッタ組成物を暴露することによって評価した。熱重量分析（TGA）を用いて、一定温度までの重量損失を定量化した。評価結果は、ガラス含有量が増加するのにつれて重量損失が減少する同一の傾向を示した。加えて、湿度吸収の大部分は、暴露1時間未満の比較的短時間のうちに生じることが明らかになった。

【0045】

本発明を実際の実施例を示すことによってより詳細に考察する。しかし、本発明の範囲は、いかなる意味でもこれら実際の実施例によって制限されるものではない。

【実施例】

【0046】

（実施例1～3）

厚膜ゲッタペーストへの応用に関する本発明に適していることが見出された一連のケイ酸ピスマスをベースにしたガラス組成物を第1表に示す。実施例は、特に69質量％を超えるピスマスを含有するケイ酸塩ガラスを例示する。

【0047】

全てのガラスは、原料を混合し、次いで白金坩堝中で1100～1400で熔融することによって調製した。得られる熔融物を攪拌し、逆回転ステンレススチールローラーの表面または水タンク中に注ぐことによって急冷した。本発明のために調製されたガラス粉末は、ペーストとしての調合の前に、アルミナボールメディアを使用する湿式または乾式粉碎によって、2～5μmの平均サイズに調整された。粉碎後の湿潤スラリーは、熱風炉中で乾燥され、篩い分け処理によってデアグロメレーションされた。

【0048】

10

20

30

40

【表 1】

第 1 表
ガラス組成(質量%)

実施例	1	2	3
SiO ₂	7.1	15.8	3.5
Al ₂ O ₃	2.1	2.6	3.5
Bi ₂ O ₃	69.8	81.6	82.0
B ₂ O ₃	8.4		
CaO	0.5		
ZnO	12.0		
PbO			11.0

10

【 0 0 4 9 】

(実施例 4 ~ 7)

第 2 表は、このゲッタ用途に適していることが見出された一連の鉛またはリンをベースとするケイ酸塩ガラスの組成を示す。実施例 1 ~ 3 に記載されたのと同じの処理を適用して、2 ~ 5 μm の平均サイズを有するガラスフリット粉末を作製した。

【 0 0 5 0 】

【表 2】

20

第 2 表
ガラス組成(質量%)

実施例	4	5	6	7
SiO ₂	14.8	9.1	35.6	1.3
Al ₂ O ₃	0.8	1.4	7.6	19.8
PbO	66.0	77.0	47.0	
B ₂ O ₃	11.8	12.5		6.8
ZnO	6.6			
SnO ₂			9.8	
Na ₂ O				9.8
Li ₂ O				3.7
P ₂ O ₅				42.23
NaF				16.41

30

【 0 0 5 1 】

(実施例 8 ~ 1 8)

テキサノール(登録商標)溶剤およびエチルセルロース樹脂の混合物をベースにした有機媒質と共に、ガラスおよび乾燥剤(4Aまたは13x粉末)材料(モレキュラーシーブ)を混合することにより、厚膜ゲッターペーストを調製した。第3表は、5~76%のガラスを含有する厚膜組成物の例を示す。性能を最適化するために、乾燥剤に対するガラスの種々の量を適用した。特に、実施例10および18は、ガラスと有機媒質のみを含有する厚膜組成物を示す。溶剤の含有量を変更することは、種々の堆積方法に関して、ペースト粘度および膜厚を調節するために必要であった。

40

【 0 0 5 2 】

200メッシュのスクリーンを用いてソーダ石灰ケイ酸塩をベースにしたガラス蓋基板上にゲッターペーストを印刷し、溶剤を蒸発させるために120で乾燥し、次いで、箱型炉中で1~2時間にわたって450~550のピーク温度で焼成した。一部のサンプル

50

については、約6時間の加熱/冷却プロフィールを有するコンベア炉を用いて、1時間にわたって550 で処理した。必要であれば、印刷/焼成工程を繰り返して、より厚いゲッタ膜を生成した。一回で印刷される厚膜の焼成厚さは、ペーストの粘度およびスクリーンのメッシュの大きさに依存するが、10 μmから25 μmの範囲内で変動した。

【0053】

厚膜は緻密に焼成され、ガラス基板との良好な接着性を示した。焼成厚膜の表面に亀裂または膨れは観察されなかった。焼成膜の良好な厚さ均一性は、ペーストの組成に関係なく、+/- 2 μm以内に保たれた。

【0054】

焼成サンプルの緻密度は、ガラスの相対含有量に依存した。より大きい含有量のガラスが、厚膜のより良好な緻密化、およびガラス蓋基板へのより強力な結合のために望ましかった。

【0055】

【表3】

第3表
厚膜ゲッタ組成(質量%)

実施例	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
ガラス番号	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
ガラス	5.4	14.0	75.8	19.6	19.6	17	8.9	19.6	8.9	19.6	75.8
モレキュラー	54.1	46.5	-	39.2	39.2	42.6	44.4	39.2	44.4	39.2	-
界面活性剤	1.1	0.9	-	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.9	0.8	-
バインダー樹脂	1.0	0.9	1.4	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	1.4
溶剤	38.4	37.7	22.8	39.7	39.7	38.8	45	39.7	45	39.7	22.8

【0056】

(実施例19~25)

焼成厚膜サンプルを、一定の湿度環境に暴露した後の水分吸収度を定量化して評価した。第4表に、熱重量分析(TGA)の結果に基づく、選択したゲッタサンプルの吸収性能を示す。吸収結果は所定の温度までの厚膜の重量損失として表された。TGAサンプルは、2時間にわたって550 で焼成し、そして1時間にわたって85 / 85%RHの湿度条件に暴露することにより調製された。TGA分析に際しては、活性化のための再焼成を用いなかった。

【0057】

実施例19~24から判るように、ゲッタペーストの水分吸収は、温度およびガラスの相対含有量に大きく依存することがわかった。重量損失は、予想されるように、温度が高くなるにつれて比例して増加するが、400 を過ぎると重量損失の飽和を示す傾向がある。ガラス含有量を増加させると重量損失パーセントが劇的に減少する。例えば、400 までのTGAによれば、28.6%のガラスを含有するサンプルでは16%の重量損失が検出されたが、66.7%のガラス組成ではわずか0.4%の重量損失であった。この傾向は、吸収容量が主として乾燥剤材料の相対含有量によって決定されるという事実を考慮すれば、合理的である。ガラスは、一般的に無機バインダーおよび/または接着促進剤として機能すると考えられるが、一方では、実施例1のガラスが実施例24に見られるような水吸収容量を基本的にもたないように、ガラスは水吸収能を低下させる。

【0058】

他方、モレキュラーシーブを含まないリンガラス(実施例7)をベースとする実施例25は、焼成温度に依存して、かなりの量の水吸収を示したことを実証することは興味深い。それは、特に高度に水分に敏感なデバイスに関して、純粋なガラスをベースとする材料を、水分捕捉の目的に使用できることを示唆している。実施例25が、モレキュラーシー

10

20

30

40

50

ブを33質量%含有する実施例23に比べ、より優れた水吸収率のパーセントを示したことは注目に値する。

【0059】

【表4】

第4表

厚膜ゲッタ組成(質量%、固形分%を基準とする)および重量損失(%)

実施例	19	20	21	22	23	24	25
ガラス番号	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>7</u>
ガラス	28.6%	37.5%	44.5%	50.0%	66.7%	100%	100%
モレキュラーシーブ	71.4%	62.5%	55.5%	50.0%	33.3%		
TGAによる重量損失							
100℃まで	4.0%	5.5%	3.7%	1.3%	0.2%	0%	0.4%
200℃まで	13.0%	13.5%	10.7%	3.6%	0.4%	0%	1.2%
300℃まで	16.0%	15.0%	12.5%	4.1%	0.5%	0.01%	1.5%
400℃まで	16.4%	15.5%	12.8%	4.2%	0.6%	0.05%	1.6%
500℃まで	16.6%	15.5%	13.0%	4.3%	0.6%	0.06%	1.7%

10

【0060】

本発明の好ましい態様を以下に示す。

[1]

- (a) ガラスフリットと、
- (b) (a)を分散させている有機媒質と

を含むことを特徴とするスクリーン印刷が可能なゲッタ組成物。

[2]

- (a) ガラスフリットと、
- (b) 乾燥剤材料と、
- (c) (a)および(b)を分散させている有機媒質と

を含むことを特徴とするスクリーン印刷が可能なゲッタ組成物。

[3]

前記有機媒質は、有機高分子バインダーおよび揮発性有機溶剤からなることを特徴とする[1]または[2]に記載のゲッタ組成物。

[4]

前記有機高分子バインダーは、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ウッドロジン、エチルセルロースとフェノール樹脂との混合物、低級アルコールのポリメタクリル酸エステル、エチレングリコールモノアセテートのモノブチルエーテル、およびそれらの混合物を含む群から選択されることを特徴とする[3]に記載のゲッタ組成物。

[5]

前記揮発性有機溶剤は、酢酸エチル、テルペン類、ケロシン、ジブチルフタレート、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ヘキシレングリコール、高沸点アルコール類、アルコールエステル類、およびそれらの混合物を含む群から選択されることを特徴とする[3]に記載のゲッタ組成物。

[6]

前記乾燥剤材料は、全組成物の5~55質量%を構成することを特徴とする[2]から[5]のいずれかに記載のゲッタ組成物。

[7]

前記ガラスフリットは、全組成物の5~55質量%を構成することを特徴とする[2]から[6]のいずれかに記載のゲッタ組成物。

20

30

40

50

[8]

前記有機媒質は、全組成物の30～55質量%を構成することを特徴とする[2]から[7]のいずれかに記載のゲッタ組成物。

[9]

前記ガラスフリットは、1～50質量%の SiO_2 、0～80質量%の B_2O_3 、0～90質量%の Bi_2O_3 、0～90質量%の PbO 、0～90質量%の P_2O_5 、0～60質量%の Li_2O 、0～30質量%の Al_2O_3 、0～10質量%の K_2O 、0～10質量%の Na_2O 、および0～30質量%の MO （式中、 M は、 Ba 、 Sr 、 Ca 、 Zn 、 Cu 、 Mg およびそれらの混合物から選択される）を含むことを特徴とする[1]から[8]のいずれかに記載のゲッタ組成物。

10

[10]

(a) [1] から [9] のいずれか一項に記載のゲッタ組成物を準備する工程、
(b) 前記ゲッタ組成物をデバイスに塗布する工程、および
(c) 前記ゲッタ組成物および前記デバイスを加工して、有機高分子バインダーを揮発させ、かつガラスフリットを焼結させる工程を含むことを特徴とする水分抑制方法。

[11]

前記デバイスを密閉することをさらに含むことを特徴とする[10]に記載の方法。

[12]

[10] または [11] に記載の方法によって製造されることを特徴とする物品。

20

[13]

[1] から [9] のいずれかに記載のゲッタ組成物を含み、前記組成物は、有機媒質を揮発させ、かつガラスフリットを焼結させるように処理されていることを特徴とする物品。

。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 B 5/20 (2006.01) G 0 2 B 5/20 1 0 1

(72)発明者 ヨン チョ
アメリカ合衆国 27519 ノースカロライナ州 カリー カースウェル レーン 102

(72)発明者 テリ カルデリノ
アメリカ合衆国 93109 カリフォルニア州 サンタ バーバラ セルローズ レーン 220

(72)発明者 ジェームス ダニエル トリメル
アメリカ合衆国 19808 デラウエア州 ウィルミントン ミスティ コート 4816

審査官 北村 龍平

(56)参考文献 特開平08-213678(JP,A)
特公昭47-025998(JP,B1)
特開2004-168629(JP,A)
特開2001-106564(JP,A)
特開2005-163474(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 1 J 2 0 / 0 0 - 2 0 / 3 4