

(43) 国際公開日
2007 年 9 月 7 日 (07.09.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/100013 A1

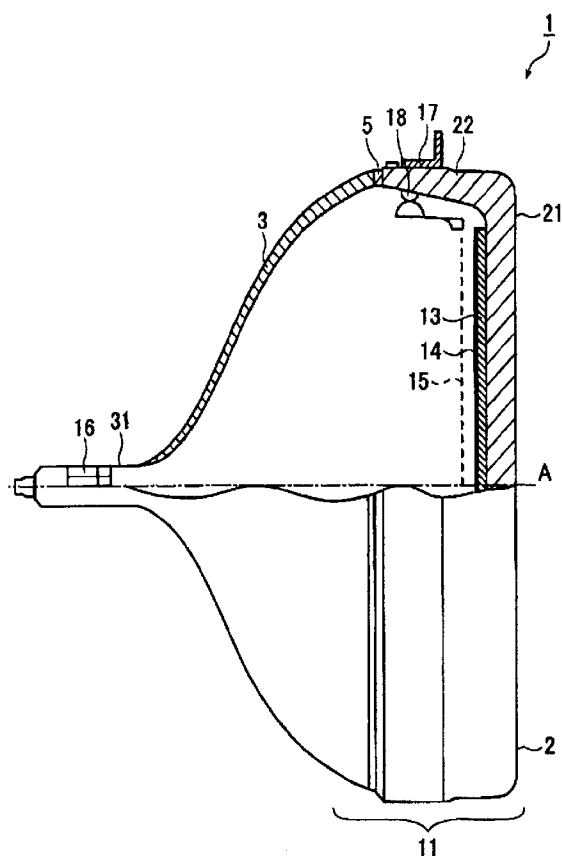
- (51) 国際特許分類:
H01J 9/26 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
C09J 5/00 (2006.01) *H01J 29/86* (2006.01)
C09J 179/08 (2006.01) *H01J 31/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/053812
- (22) 国際出願日: 2007 年 2 月 28 日 (28.02.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願2006-055561 2006 年 3 月 1 日 (01.03.2006) 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 1 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): 山崎 章弘 (YAMAZAKI, Akihiro) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 伊東 祐一 (ITO, Yuichi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 黒木 有一 (KUROKI, Yuichi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 石関 健二 (ISHIZEKI, Kenji) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 一松 恒生 (ICHIMATSU, Tsuneo) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: HOUSING FOR DISPLAYS AND METHOD FOR SEALING THE SAME

(54) 発明の名称: ディスプレー装置用外囲器及びその封着方法



(57) Abstract: Housing for displays which is further enhanced in the adhesion to a glass member constituting the housing and which is sealed with such adhesion characteristics as to exhibit improved long-term durability even under high temperature and humidity conditions or fluctuant-temperature conditions; and a method for sealing constituent members of the housing. Housing for displays wherein glass members constituting the housing are sealed through a sealant layer, characterized in that the sealant consists of a compound comprising as the main component at least one member selected from the group consisting of polyimides and polyamic acids and that an intermediate layer made of a product of burning of a material comprising as the main component at least one compound selected from the group consisting of polyimides and polyamic acids which each bear at least one kind of groups selected from the group consisting of alkoxysilyl groups represented by the general formula (30) and groups derived therefrom by hydrolysis is present between the sealant layer and the glass member: $-\text{Si}(\text{OR}^1)_{3-r}\text{R}^2_r$ (30) wherein R^1 is C_{1-4} alkyl; R^2 is C_{1-3} alkyl or phenyl; and r is an integer of 0 to 2.

(57) 要約: ガラスからなる外囲器構成部材との接着性が一層増強され、さらに、高温多湿や温度変動のある条件においても、経時的な耐久性が一層改善された接着特性をもって封着されたディスプレイ装置用外囲器、及び該外囲器構成部材の封着方法を提供する。ガラスからなるディスプレイ装置用外囲器の構成部材が封着層を介して封着されるディスプレイ装置用外囲器であって、上記封着材がポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる

1 種以上の化合物を主成分とする化合物からなり、該封着層と外囲器構成部材との間に、下記式 (30) で示される

[続葉有]



(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町3番地 鳥本鋼業ビル 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

アルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基を有するポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を主成分とする中間層形成材の焼成体からなる中間層が存在することを特徴とするディスプレイ装置用外囲器。
$$-Si-(OR^1)_{3-r}R^2_r \cdots (30)$$
(式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基、 R^2 は炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基、 r は0～2の整数である。)

明 細 書

ディスプレイ装置用外囲器及びその封着方法

技術分野

[0001] 本発明は、映像機器におけるテレビジョン放送受像機、パソコン、各種モニター機器等に用いられるディスプレイ装置用の外囲器、及び封着方法に関する。

背景技術

[0002] 一般的に、電界放出型冷陰極を持つディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイ(PDP)、陰極線管(CRT)など(以下、これらをあわせてディスプレイ装置と称する)は、二つ以上の部材、具体的には、CRTの場合は、画像が映し出されるディスプレイパネル部(ガラスパネル部)と、電子銃を持つガラスファンネル部、また、FEDの場合は、典型的にはフロントパネル部(ディスプレイパネル部)、該フロントパネル部に対向して配置される冷陰極を有するリアパネル部、及び該フロントパネル部と該リアパネル部との間にあって周囲を包囲する外枠からなり、これらの部材を封着して得られる外囲器から形成される。

[0003] 従来、これらの封着は、特許文献1に記載されているように、フリットガラスをスラリーにした後、端面に塗布し、比較的低温で乾燥した後に、より高い温度で焼成するか、又はシート状にしたものを端面に取り付けて、焼成することなどで実施される。前記フリットガラスとしては鉛の含有量が高い $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ 系の結晶性低融点ハンダガラスが用いられている。

[0004] 封着後の外囲器は、内部を高真空にするため、およそ250～380℃の高温で真空排気される。この際、封着部には外囲器内部が真空になることに起因する引張り性の真空応力と、内外の温度差に起因する引張り性の熱応力とが負荷されるので、これらの応力に耐えうる強度が要求される。また、ディスプレイ装置の長期信頼性を確保する上で、前記封着部は0.3MPa以上の耐圧強度、高い気密性及び絶縁性が必要とされる。

[0005] 一方、FEDの場合、真空外囲器内に配置される背面基板がカソード電極、抵抗層、エミッタ、絶縁層などの多層構造となっており、各層間の熱膨張特性の違いから、

熱処理はなるべく低温でなされることが望まれている。また、エミッタの種類にもよるが、400℃以上の封着温度ではエミッタが酸化して電子放出特性が劣化する懸念がある。したがって、400℃未満で封着できる封着材料が望まれている。

[0006] また、CRTでは大型化、フラット化が進み、内蔵されるシャドウマスクなど金属部材のわずかな変形が電子ビームの位置ずれを引き起こし、画像に悪影響を与えるようになった。そこで、以前は問題とならなかった封着工程での金属の熱変形がクローズアップされるようになり、封着温度の低温化が望まれている。こうした熱変形は封着温度を400℃未満にすることでほとんど抑止されることがわかってきている。

[0007] しかしながら、フリットガラスを用いた封着においては、焼成温度が400℃以上必要であって、400℃未満の焼成温度で封着した場合には、封着部の強度が十分でなく、その後の高温真空排気工程で封着部が破壊する可能性が生じる問題や、真空外囲器の長期信頼性が確保できないといった問題があった。また、フリットガラスは、鉛を60質量%以上含み、環境に対する影響に鑑み、無鉛化することが望まれている。

[0008] 温度が400℃未満で封着でき、かつ鉛を含まない封着材としては、エポキシ樹脂やシリコーン樹脂などの封着材が特許文献1及び特許文献2に開示されている。しかし、これら従来の封着材は、(1)ガラスとの接着強度が十分でない、(2)高温で強度が不足する、(3)高温真空排気時に封着材自身が分解して、ガスを発生させて電子銃又は冷陰極に悪影響を与える、(4)ガス透過性が高く高真空を保持できない、等の問題があった。

他の封着材の例として、ポリベンゾイミダゾール樹脂、ポリイミド樹脂、又はポリフェニル化合物を含む接着剤が特許文献3～6に記載されている。しかし、これらの封着材は、上記(1)～(4)の問題を十分に解消するものではない。

[0009] 先に、本出願人は、ポリイミド化合物又はポリアミド酸化合物を主成分とする封着材を特許文献7として提案した。かかるポリイミド化合物又はポリアミド酸化合物を主成分とする封着材は、低温度で封着でき、また、封着部の曲げ強度、曲げ弾性率及び電気絶縁破壊強度に高く優れた特性を有するものであり、従来の上記(1)～(4)の問題点の解消を目指すものである。

特許文献1:特開昭52-124854号公報

特許文献2:特開平4-245153号公報

特許文献3:特開2000-21298号公報

特許文献4:特開2000-251768号公報

特許文献5:特開2000-251769号公報

特許文献6:特開平10-275573号公報

特許文献7:特開2004-319448号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明は、上記ポリイミド化合物又はポリアミド酸化合物を主成分とする封着材を使用する場合において、ガラスからなる外囲器構成部材との接着性が一層増強されたディスプレイ装置用外囲器を提供することを第1の目的とし、さらには、高温多湿や温度変動のある条件においても、経時的な耐久性が一層改善された接着特性をもって封着されたディスプレイ装置用外囲器を提供することを第2の目的とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者は、前述の目的を達成すべく鋭意研究を進めたところ、ガラスからなる2以上のディスプレイ装置用外囲器の構成部材をポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を主成分とする封着材の焼成体である封着層により封着する場合、該封着層と外囲器構成部材との間に、特定の構造を有するアルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基を有する、ポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を主成分とする中間層形成材の焼成体からなる中間層を存在させることにより、ガラスからなる外囲器構成部材と封着層との接着性が一層増強され上記目的が達成されることを見出した。

上記アルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基を、中間層を形成するポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物の代りに、封着材の層を形成するポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物に対して導入することも考えられる。しかし、この場合、本発明者の研究によると、熔融時の封着材の流動性が低下し

、接合部の曲げ強度などの強度はかえって低下することが判明した。また、該封着材の溶融時の流動性の低下を防ぐために、ガラス外囲器構成部材の封着層と接触するガラス界面に存在するポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物と結合していないアルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基を導入することも考えられるが、この場合には、顕著な接着性の増大は見られない。

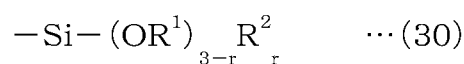
さらに、本発明者は、該封着層と外囲器構成部材との間に上記中間層を形成した場合、中間層と外囲器構成部材との間に、水酸基を表面に有する酸化物を含む第2の中間層を存在させることにより、上記増大されたガラスとの接着性は高温多湿や温度変動のある条件にても経時的な耐久性が一層改善されることを見出した。

[0012] かくして、本発明は、下記の要旨を有する。

(1) ガラスからなる2以上のディスプレイ装置用外囲器構成部材が、封着層を介して封着されてなるディスプレイ装置用外囲器であって、

前記封着層がポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を主成分とする封着材の焼成体であり、

前記封着層と前記外囲器構成部材との間に中間層が存在し、前記中間層は、下記式(30)で示されるアルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基を有する、ポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を主成分とする中間層形成材の焼成体からなることを特徴とするディスプレイ装置用外囲器。



(式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基、 R^2 は炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基、 r は0～2の整数である。)

(2) 前記中間層形成材に含まれるポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物が有するアルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基の量が、ケイ素の質量換算にて0.2質量%以

下である上記(1)に記載のディスプレイ装置用外囲器。

(3) 前記封着材と前記中間層形成材とに含まれるポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物の単量体を実質上同じである上記(1)又は(2)に記載のディスプレイ装置用外囲器。

(4) 前記中間層と外囲器構成部材との間に、水酸基を表面に有する酸化物を含む第2の中間層が存在する上記(1)、(2)又は(3)に記載のディスプレイ装置用外囲器。

(5) 前記封着層が、アルカリ金属酸化物の含有量が1質量%以下である無機酸化物フィラーを含む上記(1)～(4)のいずれか1項に記載のディスプレイ装置用外囲器。

(6) 前記無機酸化物フィラーがシランカップリング剤で処理されている上記(5)に記載のディスプレイ装置用外囲器。

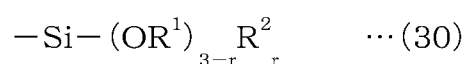
(7) 前記外囲器が真空外囲器である上記(1)～(6)のいずれか1項に記載のディスプレイ装置用外囲器。

(8) ガラスからなる2以上のディスプレイ装置用外囲器構成部材のうち少なくとも一つの部材の表面に、下記式(30)で示されるアルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基を有する、ポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を含む中間層形成材の層を形成し、温度250～400℃に加熱して中間層を形成する工程、

次いでポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を主成分とする封着材の層を形成する工程、

前記2以上のディスプレイ用外囲器構成部材が、前記封着材の層を介して接合される工程、

温度250～400℃に加熱して前記封着材を固化せしめる工程を含むことを特徴とするディスプレイ装置用外囲器構成部材の封着方法。



(式中、 R^1 炭素数1～4のアルキル基、 R^2 は炭素数1～3のアルキル基又はフェニル

基、 r は0～2の整数である。)

のいずれか1項に記載のディスプレイ装置用外囲器。

(9)前記中間層を形成する前に、表面に水酸基を有する酸化物を含む第2の中間層を形成する工程を含む上記(8)に記載のディスプレイ装置用外囲器構成部材の封着方法。

(10)前記封着材が、アルカリ金属酸化物の含有量が1質量%以下である無機酸化物フィラーを含む上記(8)又は(9)に記載のディスプレイ装置用外囲器構成部材の封着方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、ガラスからなる外囲器構成部材との接着性が一層増強され、さらに、高温多湿や温度変動のある条件においても、経時的な耐久性が一層改善された特性をもって封着されたディスプレイ装置用外囲器、及び該外囲器構成部材の封着方法が提供される。

また、本発明によれば、かかるディスプレイ装置用外囲器を効率よく製造するための封着方法も提供される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明におけるディスプレイ装置の1実施形態の一部切欠き側面図であり、ディスプレイ装置はCRTとして構成されている。

[図2]本発明におけるディスプレイ装置の別の1実施形態の一部切欠き側面図であり、ディスプレイ装置は典型的なFEDとして構成されている。

符号の説明

[0015]	1:ディスプレイ装置	1':ディスプレイ装置
	11:真空外囲器	11':真空外囲器
	13:蛍光体	14:アルミニウム膜
	15:シャドウマスク	16:電子銃
	17:防爆補強バンド	18:スタッドピン
	2:ディスプレイパネル部	
	2':ディスプレイパネル部(フロントパネル部)	

21:ディスプレイ領域

22:スカート部

3:ガラスファンネル部

3':リアパネル部

31:ネック部

4:外枠

5:封着層

61:陰極

62:電解放出型冷陰極

63:ゲート電極

64:絶縁層

65:陽極

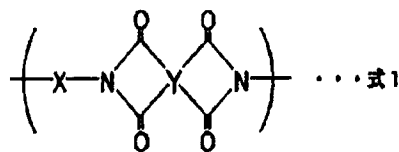
66:蛍光体画素

発明を実施するための最良の形態

[0016] (I)封着層

本発明における封着層は、ポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を主成分とする封着材の焼成体であることを特徴とする。ここで、「主成分とする」とは、封着材中に無機酸化物フィラーが含まれる場合、ポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から1種以上の化合物が、封着材の固形分のうち無機酸化物フィラーを除いた全質量に対して、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上含まれることを意味する。また、封着材中に無機酸化物フィラーが含まれない場合は、封着材の固形分全質量に対して、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上含まれることを意味する。ポリイミド化合物としては、下記式1に示す構造を有するものが好ましい。なお、ポリアミド酸化合物は、ポリイミド化合物の前駆体であるため、ポリアミド酸化合物を使用する場合も、下記式1に示す構造を有するポリイミド化合物を形成するポリアミド酸化合物の使用が好ましい。

[0017] [化1]



[0018] 上記式1中、Xはジアミン化合物の主骨格を示し、Yはテトラカルボン酸二無水物の主骨格を示す。ここでジアミン化合物の主骨格とは、ジアミン化合物のアミノ基を除いた主鎖を意味し、テトラカルボン酸二無水物の主骨格とは、カルボン酸二無水物基を

除いた主鎖を意味する。

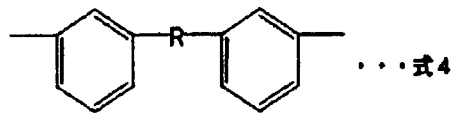
[0019] X、Yは、より具体的には、以下を意味する。

(A) Xが下記式4～式8のうちのいずれか一つするとき、Yは、下記式9～式14のうちのいずれか一つである。下記式4～式8において、Rは、各々独立に—、—O—、—CO—、—SO₂—、—S—、—CH₂—及び—C(CH₃)₂—からなる群から選択されるいずれか一つであり、nは各々独立に0～7であり、Zは各々独立にCH₃又はフェニル基である。

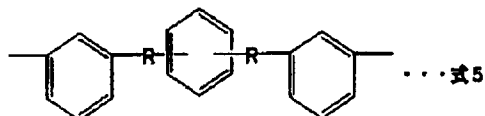
(B) Xが下記式15のとき、Yは、下記式16又は式17である。下記式15において、Rは、—、—O—、—CO—、—SO₂—、—S—、—CH₂—及び—C(CH₃)₂—からなる群から選択されるいずれか一つである。

(C) Xが下記式18のとき、Yは下記式19である。

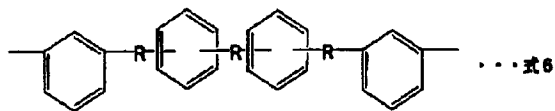
[0020] [化2]



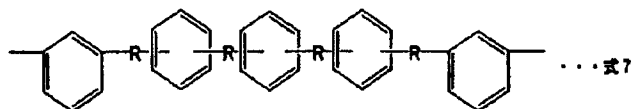
[0021] [化3]



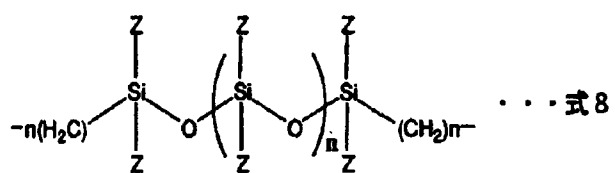
[0022] [化4]



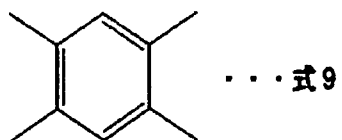
[0023] [化5]



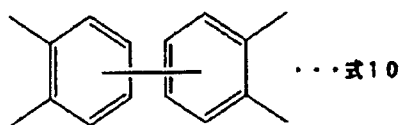
[0024] [化6]



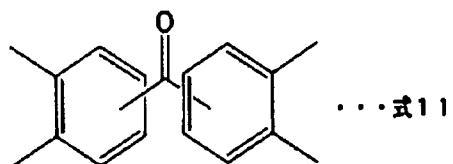
[0025] [化7]



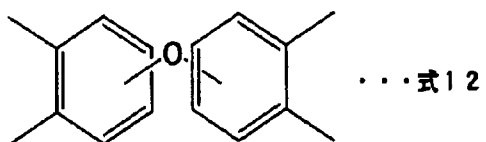
[0026] [化8]



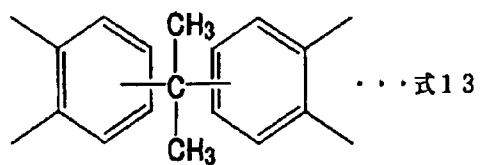
[0027] [化9]



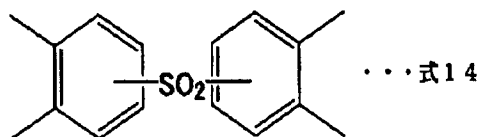
[0028] [化10]



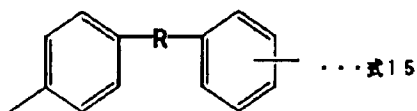
[0029] [化11]



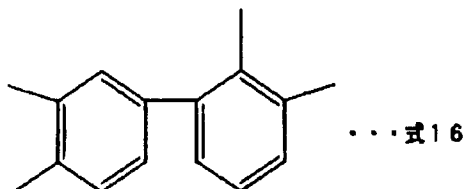
[0030] [化12]



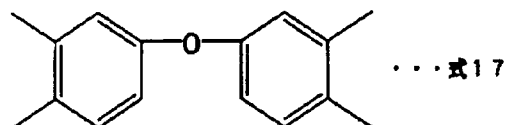
[0031] [化13]



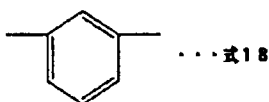
[0032] [化14]



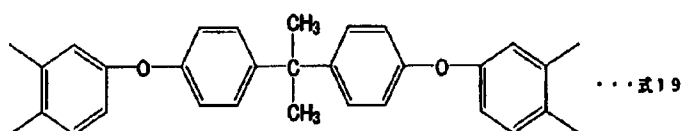
[0033] [化15]



[0034] [化16]

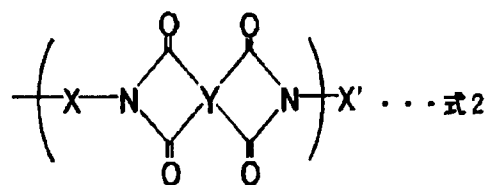


[0035] [化17]

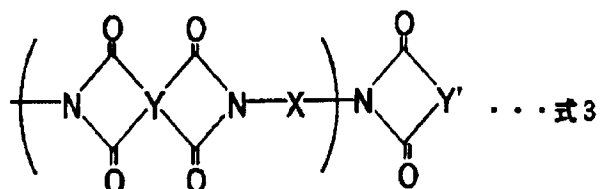


[0036] ポリイミド化合物は、式1で示される構造のみで構成されていてもよいが、その末端部分がモノアミン又はジカルボン酸無水物で封止されているのが好ましい。末端がモノアミン又はジカルボン酸無水物で封止されたポリイミド化合物は、下記式2又は式3で示される構造を有していることが好ましい。なお、下記式2及び式3中、X及びYは、式1の定義と同じである。

[0037] [化18]

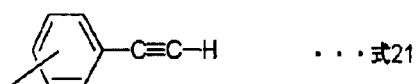


[0038] [化19]



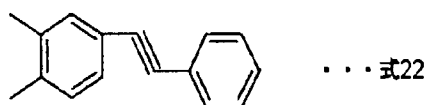
[0039] 前記式2のポリイミド化合物において、式2中のX'は下記式21であることが好ましい。

[0040] [化20]



[0041] 一方、前記式3のポリイミド化合物を使用する場合、式3中のY'は下記式22～式26のいずれかであることが好ましい。

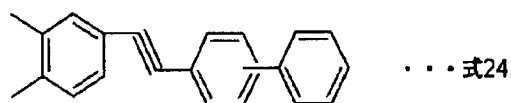
[0042] [化21]



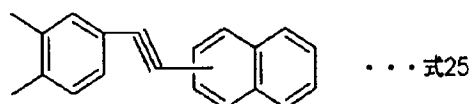
[0043] [化22]



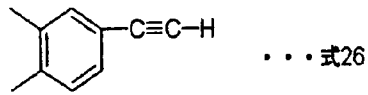
[0044] [化23]



[0045] [化24]



[0046] [化25]

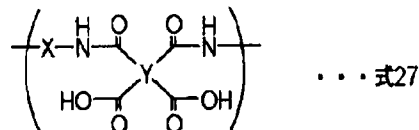


[0047] Y'が式22～式26のいずれかである式3のポリイミド化合物は、焼成時に熱硬化するため、高温真空排気工程時に経験する高温環境下における接着強度に優れている。

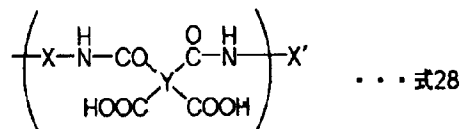
[0048] 本発明において、前記式1ないし式3のポリイミド化合物は、ビニレン基、エチニル基、ビニリデン基、ベンゾシクロブテン-4'-イル基、イソシアネート基、アリル基、オキシラン基、オキセタン基、シアノ基、及びイソプロペニル基からなる群から選択される少なくとも1つの架橋基を有することが好ましい。前記式1ないし式3のポリイミド化合物は、これらの架橋基の導入により焼成時に熱硬化するようになり、高温真空排気工程時に経験する高温環境下における接着強度に優れている。

[0049] また、本発明の封着材は、下記式27ないし式29で示される構造を有するポリアミド酸化合物を使用することも可能である。

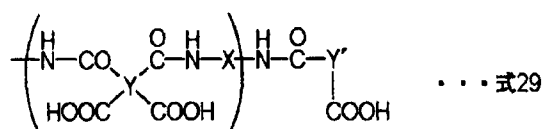
[0050] [化26]



[0051] [化27]



[0052] [化28]



[0053] 式27～式29中、Xはジアミン化合物の主骨格であり、X'はモノアミン化合物の主骨格であり、Yはテトラカルボン酸二無水物の主骨格であり、Y'はジカルボン酸無水

物の主骨格である。

[0054] X、Yは、より具体的には、以下を意味する。

(A) Xが上記式4～式8のうちのいずれか一つするとき、Yは、上記式9～式14のうちのいずれか一つである。上記式4～式8において、Rは、各々独立に $-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 及び $-C(CH_3)_2-$ からなる群から選択されるいずれか一つであり、nは各々独立に0～7であり、Zは各々独立に CH_3 又はフェニル基である。

(B) Xが上記式15のとき、Yは、上記式16又は式17である。上記式15において、Rは、 $-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 及び $-C(CH_3)_2-$ からなる群から選択されるいずれか一つである。

(C) Xが上記式18のとき、Yは上記式19である。

[0055] 前記式29のポリアミド酸化合物を使用する場合、式29中のY'は上記式22～式26のいずれかであることが好ましい。Y'が式22～式26のいずれかである式29のポリアミド酸化合物は、焼成時に熱硬化するため、高温真空排気工程時に経験する高温環境下における接着強度に優れている。

[0056] 前記式27ないし式29のポリアミド酸化合物は、ビニレン基、エチニル基、ビニリデン基、ベンゾシクロブテン-4'-イル基、イソシアネート基、アリル基、オキシラン基、オキセタン基、シアノ基、及びイソプロペニル基の群から選択される少なくとも1つの架橋基を有することが好ましい。前記式27ないし式29のポリアミド酸化合物は、これらの架橋基の導入により焼成時に熱硬化するようになり、高温真空排気工程時に経験する高温環境下における接着強度に優れている。

[0057] 式1の構造を有するポリイミド化合物及び式27のポリアミド酸化合物は、ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物の縮合により合成される。これらは通常为重縮合系ポリマーの場合と同様に、モノマー成分のモル比を調節することで分子量を制御することができる。即ち、テトラカルボン酸二無水物1モルに対し、0.8～1.2モルのジアミン化合物を使用することで、高分子量体を形成することが可能になる。ポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物が高分子量体であると、その焼成体が機械的強度、電気絶縁性等に優れており、また、高温環

境下でアウトガスの発生がないため、封着材として好ましい。上記のモル比は、より好ましくは、酸二無水物1モルに対してジアミン化合物0.9～1.1モルである。

[0058] 式1の構造を有するポリイミド化合物又は式27のポリアミド酸化合物を合成するのに使用可能なジアミンとしては、具体的には例えば以下の(a)～(l)ジアミン化合物が挙げられる。

(a) ベンゼン環1個を有するジアミン; p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン。

(b) ベンゼン環2個を有するジアミン; 3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ジ(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ジ(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ジ(3-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ジ(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン。

(c) ベンゼン環3個を有するジアミン; 1, 1-ジ(3-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ジ(4-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、1-(3-アミノフェニル)-1-(4-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼン、1, 4-

ービス(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル)ベンゼン、2, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゾニトリル、2, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ピリジン。

(d) ベンゼン環4個を有するジアミン; 4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン。

(e) ベンゼン環5個を有するジアミン; 1, 3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 4-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 4-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン。

(f) ベンゼン環6個を有するジアミン; 4, 4'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル

)フェノキシ]ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]ジフェニルスルホン。

(g)芳香族置換基を有するジアミン; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン。

(h)スピロビインダン環を有するジアミン; 6, 6'-ビス(3-アミノフェノキシ)3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインダン、6, 6'-ビス(4-アミノフェノキシ)3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインダン。

(i)シロキサンジアミン類であるジアミン; 1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(4-アミノブチル)テトラメチルジシロキサン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(3-アミノブチル)ポリジメチルシロキサン。

(j)エチレングリコールジアミン類であるジアミン; ビス(アミノメチル)エーテル、ビス(2-アミノエチル)エーテル、ビス(3-アミノプロピル)エーテル、ビス(2-アミノメトキシ)エチル]エーテル、ビス[2-(2-アミノエトキシ)エチル]エーテル、ビス[2-(3-アミノプロポキシ)エチル]エーテル、1, 2-ビス(アミノメトキシ)エタン、1, 2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン、1, 2-ビス[2-(アミノメトキシ)エトキシ]エタン、1, 2-ビス[2-(2-アミノエトキシ)エトキシ]エタン、エチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル、ジエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル。

(k)メチレンジアミン類であるジアミン; エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミドデカン。

(l)脂環式ジアミン類であるジアミン; 1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジ(2-アミノエチル)シクロヘキサン、1, 3-ジ(2-アミノエチル)シクロヘキサン、1, 4-ジ(2-アミノエチル)シクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 6-ビス(アミノメチル)ビスシクロ[2

. 2. 1]ヘプタン、2, 5-ビス(アミノメチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン。

[0059] また、上記例示したジアミン化合物は、適宜単独で、又は混合して使用することができる。また、ジアミン化合物は、上記ジアミン化合物の芳香環上の水素原子の一部もしくは全てをフッ素原子、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基、及びトリフルオロメトキシ基からなる群から選ばれた置換基で置換したジアミンであってもよい。また、分岐を導入する目的で、ジアミン化合物の一部をトリアミン類、テトラアミン類と代えてもよい。このようなトリアミン類の具体例としては、例えばパラローズアニリンが挙げられる。

[0060] 式1の構造を有するポリイミド化合物及び式27のポリアミド酸化合物を合成するのに使用可能なテトラカルボン酸二無水物としては、具体的には例えば、以下のものが挙げられる。ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ビフェニル二無水物、2, 2-ビス[(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 3-ビス(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 4-ビス(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)

シ)ベンゼン二無水物、及び1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物。上記例示したテトラカルボン酸二無水物は、適宜単独で、又は混合して用いることができる。

[0061] また、上記テトラカルボン酸二無水物のいずれも、それらの芳香環上の水素原子の一部もしくは全てをフッ素原子、メチル基、メキシ基、トリフルオロメチル基、及びトリフルオロメキシ基からなる群から選ばれた置換基で置換して用いることもできる。

[0062] 更に、架橋点となるエチニル基、ベンゾシクロブテン-4'-イル基、ビニル基、アリル基、シアノ基、イソシアネート基、ニトリロ基、又はイソプロペニル基を、上記酸二無水物の芳香環上の水素原子の一部もしくは全てに置換基として導入しても用いることができる。更にまた、好ましくは成形加工性を損なわない範囲内で、架橋点となるビニレン基、ビニリデン基、及びエチニリデン基を置換基ではなく、主鎖骨格中に組み込むこともできる。

[0063] また、分岐を導入する目的で、テトラカルボン酸二無水物の一部をヘキサカルボン酸三無水物類、又はオクタカルボン酸四無水物類と代えてもよい。

また、封着層に耐熱性を付与するため、ポリイミド化合物又はポリアミド酸化合物を合成する際に、末端封止材としてジカルボン酸無水物又はモノアミン化合物を含めてもよい。ポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物の末端をジカルボン酸無水物又はモノアミン化合物で封止することで、上記式2及び式3のポリイミド化合物、ならびに上記式28及び式29のポリアミド酸化合物を得ることができる。

[0064] 末端封止剤として使用可能なジカルボン酸無水物としては、具体的には例えば、下記の化合物が挙げられる。

フタル酸無水物、2, 3-ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、3, 4-ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、2, 3-ジカルボキシフェニルフェニルエーテル無水物、3, 4-ジカルボキシフェニルフェニルエーテル無水物、2, 3-ビフェニルジカルボン酸無水物、3, 4-ビフェニルジカルボン酸無水物、2, 3-ジカルボキシフェニルフェニルスルホン無水物、3, 4-ジカルボキシフェニルフェニルスルホン無水物、2, 3-ジカルボキシフェニルフェニルスルフィド無水物、3, 4-ジカルボキシフェニルフェニルスルフィド無水物、1, 2-ナフタレンジカルボン酸無水物、2, 3-ナフタレンジカルボ

ン酸無水物、1, 8-ナフタレンジカルボン酸無水物、1, 2-アントラセンジカルボン酸無水物、2, 3-アントラセンジカルボン酸無水物、1, 9-アントラセンジカルボン酸無水物。

これらは単独又は2種以上混合して用いることができる。これらの芳香族ジカルボン酸無水物の中で、好ましくはフタル酸無水物が使用される。

[0065] 末端封止剤として使用可能なモノアミン化合物としては、具体的には例えば次のようなものが挙げられる。アニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、2, 3-キシリジン、2, 6-キシリジン、3, 4-キシリジン、3, 5-キシリジン、o-クロロアニリン、m-クロロアニリン、p-クロロアニリン、o-ブロモアニリン、m-ブロモアニリン、p-ブロモアニリン、o-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、o-アミノフェノール、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、o-アニシジン、m-アニシジン、p-アニシジン、o-フェネチジン、m-フェネチジン、p-フェネチジン、o-アミノベンズアルデヒド、p-アミノベンズアルデヒド、m-アミノベンズアルデヒド、o-アミノベンゾニトリル、p-アミノベンゾニトリル、m-アミノベンゾニトリル、2-アミノビフェニル、3-アミノビフェニル、4-アミノビフェニル、2-アミノフェニルフェニルエーテル、3-アミノフェニルフェニルエーテル、4-アミノフェニルフェニルエーテル、2-アミノベンゾフェノン、3-アミノベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、2-アミノフェニルフェニルスルフィド、3-アミノフェニルフェニルスルフィド、4-アミノフェニルフェニルスルフィド、2-アミノフェニルフェニルスルホン、3-アミノフェニルフェニルスルホン、4-アミノフェニルフェニルスルホン、 α -ナフチルアミン、 β -ナフチルアミン、1-アミノ-2-ナフトール、5-アミノ-1-ナフトール、2-アミノ-1-ナフトール、4-アミノ-1-ナフトール、5-アミノ-2-ナフトール、7-アミノ-2-ナフトール、8-アミノ-1-ナフトール、8-アミノ-2-ナフトール、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセン、9-アミノアントラセン等。通常、これらの芳香族モノアミンの中で、好ましくはアニリンの誘導体を使用される。これらは単独で又は2種以上混合して用いることができる。

[0066] これらモノアミン化合物及び／又はジカルボン酸無水物は、単独又は2種以上混合して用いてもよい。これら末端封止剤の使用量としては、ジアミン化合物とテトラカル

ボン酸二無水物の使用モル数の差の1～数倍のモノアミン化合物(過剰成分がテトラカルボン酸二無水物)、あるいはジカルボン酸無水物(過剰成分がジアミン)であればよいが、少なくとも一方の成分の0.01モル倍程度使用するのが一般的である。

[0067] 上記ポリイミド化合物又はポリアミド酸化合物の合成反応は、通常有機溶剤中で実施する。この反応に用いる有機溶剤としては、ポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物を製造するのに問題がなく、しかも生成したポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物を溶解できるものであればどのようなものでも使用できる。具体的には、アミド系の溶剤、エーテル系の溶剤、フェノール系の溶剤が例示でき、より具体的には、下記の有機溶剤が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することもできる。

N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、1, 2-ジメトキシエタン-ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1, 2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、ピリジン、ピコリン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、クレゾール酸、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、アニソール等。

特にアミド系の溶剤が溶液の安定性、作業性の点から好ましい。

[0068] 合成されたポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物は、これらの有機溶剤に溶解させたままで本発明における封着材として使用することができる。このような態様で使用する場合、ポリイミド化合物の溶剤としては、クレゾールが好ましい。ポリアミド酸化合物の溶剤としてはN-メチルピロリドンが好ましい。なお、これらの有機溶剤は、合成されたポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を溶液として使用する際の溶媒としても使用することができる。

[0069] また、ポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物を合成するにあたって既知の有機塩基触媒を共存させることも可能である。好ましくはピリジン及びγ-ピコリンである。こ

れら触媒の使用量としては、テトラカルボン酸二無水物の総量1モルに対し、0.001～0.50モルである。特に好ましくは0.01～0.1モルである。

[0070] ポリアミド酸化合物を合成する際の反応温度は、 $-20\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ である。反応時間は、使用するテトラカルボン酸二無水物の種類、溶剤の種類及び反応温度等により異なるが、本発明においては、得られたポリアミド酸化合物を含有する有機溶剤溶液を、ポリアミド酸化合物を含む封着材と呼ぶ。ポリアミド酸化合物は、ポリイミド化合物の前駆体であるため、得られたポリアミド酸化合物を、次いで $150\sim 400^{\circ}\text{C}$ に加熱脱水してイミド化することにより封着材として用いることもできる。

[0071] また、ポリイミド化合物を合成する際の反応温度は、 100°C 以上、好ましくは $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ であり、反応によって生じる水を抜き出しながらかうのが一般的である。イミド化に先立ち、その前駆体であるポリアミド酸化合物を 100°C 以下の低温でまず合成し、ついで温度を 100°C 以上に上げてイミド化することも可能であるが、単にテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物と、を混合した後、有機塩基存在下、すぐに 100°C 以上に昇温することでイミド化することもできる。反応時間は、使用するテトラカルボン酸二無水物の種類、溶剤の種類、有機塩基触媒の種類と量及び反応温度等により異なる。この場合、イミド化反応によって生じる水はトルエン等の共沸剤を反応系に加えて、共沸により水を除去する方法が一般的で有効である。又は、まず前駆体であるポリアミド酸を合成した後、無水酢酸などのイミド化剤を用いて化学的にイミド化を行うことも可能である。

[0072] 本発明においては、得られたポリイミド化合物を溶解又は分散して含有する有機溶剤液を、ポリイミド化合物を含有する封着材液と呼ぶ場合がある。ポリイミド化合物を含有する封着材液は保存安定性が良好で、しかもガラスからなる外圍器構成部材の封着面に塗布してから加熱乾燥又はプレ焼成した後、本焼成することで比較的低温低圧で焼成しても充分な 90° 封着剥離強度が得られる。ここで乾燥又はプレ焼成の温度としては、溶媒の沸点によって異なり、特定はできないが、通常、 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ である。一方、本焼成は $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ で実施される。

なお、ポリイミド化合物は、有機溶剤に溶解させた溶液としてではなく、公知の方法でフィルムに成形して使用してもよい。

[0073] また、封着層の封着性を向上させるために、上記成分に加えて、ジアミノシロキサン化合物を封着材に含めてもよい。ジアミノシロキサンを併用する場合、ポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物は、上記式1ないし式3、又は式27ないし式29において、Xが式4ないし式7のいずれかのものを用いることが好ましい。なお、ジアミノシロキサンは、式1ないし式3の構造を有するポリイミド化合物又は式27ないし式29のポリアミド酸化合物1モルに対して、0.1モル以下となる量で使用する事が好ましい。ジアミノシロキサン化合物を0.1モル以下とすれば、封着層が本来有する耐熱性が損なわれることがなく、また封着材が相分離を起こす等の保存安定性にも問題を生じることがない。

ポリイミド化合物の分子量の指標としては一般的に対数粘度が用いられる。本発明のポリイミド化合物の対数粘度は、p-クロロフェノールとフェノールの混合溶媒(90:10)中、0.5g/dL濃度、35℃において好ましくは0.01～5.0であり、より好ましくは、0.10～0.50である。ポリアミド酸化合物の分子量はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定可能であり、本発明のポリアミド酸の質量平均分子量は、好ましくは4000～30000であり、より好ましくは5000～15000である。

[0074] 本発明においては、封着層の接着特性、封着材含有液の粘性調整、焼成体の熱応力低減等を目的として封着材に対して、無機酸化物フィラーや他の添加材を含有させることができる。他の添加材としては特に制約はなく、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、チタン酸カルシウムなどが挙げられる。

添加材としては、無機酸化物フィラーが好ましい。さらに好ましくはアルカリ金属酸化物の含有量が無機酸化物フィラーに対して1質量%以下である無機酸化物フィラー、特に好ましくはアルカリ金属酸化物の含有量が無機酸化物フィラーに対して0.8質量%以下の無機酸化物フィラーである。前記無機酸化物フィラーを封着材に含有せしめることにより、封着層の熱膨張係数が、ガラスからなる外囲器構成部材の熱膨張係数に近似される。その結果、温度変化による封着層の接着特性の劣化を改善することができる。無機酸化物フィラー中のアルカリ金属酸化物の含有量が1質量%を超える場合には、封着材を焼成する段階で封着層に気泡が発生し封着強度の低下

やシール性の低下を引き起こすおそれがある。本発明で無機酸化物フィラーに含有されるアルカリ金属酸化物の量は、JISM8852、8853又は8856により求められる。

無機酸化物フィラー中のアルカリ金属酸化物の含有量とは、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の酸化物の合計量を意味する。また、ここでのアルカリ金属酸化物の含有量とは、無機酸化物フィラー中にアルカリ金属が酸化物以外の形態で存在する場合には、アルカリ金属酸化物相当量とした場合の含有量を意味する。

かかる無機酸化物フィラーとしては、その有する熱膨張係数が好ましくは $38 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、特に好ましくは $20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であるものが好適である。無機酸化物フィラーの熱膨張係数が $38 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ を超える場合には、上記した封着部の強度の低下や外囲器の真空度の低下を抑える効果が小さくなるので好ましくない。無機酸化物フィラーの熱膨張係数の下限については、特に制限されないが、好ましくは $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以上であると好適である。無機酸化物フィラーの熱膨張係数が $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以上であると、封着材に用いるポリイミド化合物及びポリイミド酸化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の熱膨張係数との差が大きくなりすぎず、温度変化時に樹脂とフィルムとの界面での剥離などの不都合が生じにくいいため好ましい。

無機酸化物フィラーが含有された封着層の熱膨張係数は、好ましくは $38 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、特に好ましくは $20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好適である。封着層の熱膨張係数が $38 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ を超える場合には、上記した封着部の強度の低下や真空度の低下を抑える効果が小さくなるので好ましくない。封着層の熱膨張係数の下限については、特に制限されないが、熱膨張係数が好ましくは $6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以上であると好適である。熱膨張係数が $6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以上であると、ガラスからなるディスプレイ用外囲器構成部材の熱膨張係数との差が大きくなりすぎず、温度変化時に封着層と外囲器構成部材との界面での剥離などの不都合が生じにくいいため好ましい。

[0075] 無機酸化物フィラーの形態は粒状ないし繊維状であるが、その平均最大長サイズが好ましくは、 $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ であるのが好適である。

なかでも、アスペクト比が好ましくは $2 \sim 100$ 、特に好ましくは $4 \sim 20$ の細長い形状を有するものが好適である。アスペクト比が2より小さい場合には、無機酸化物フィラ

一を添加する効果が顕著でなくまた、100を超える場合には、これを含有する封着剤液の流動性が低下し、塗布などの作業性が低下するので好ましくない。

かかる無機酸化物フィラーの好ましい例としては、無アルカリガラス、シリカ(二酸化珪素)、アルミナ(酸化アルミニウム)、チタニア(酸化チタン)、珪酸ジルコニウム、酸化鉄、酸化亜鉛、タルク、アスベスト粉、石英粉等が挙げられる。なかでも、無アルカリガラス、シリカ、アルミナ、チタニアからなる粒状物ないし繊維状物が挙げられる。本発明で特に好ましい無機酸化物フィラーとしては無アルカリガラス繊維が挙げられる。

[0076] 無機酸化物フィラーは、封着層に対して、好ましくは10～60質量%、特に好ましくは、20～50質量%含有される。無機酸化物フィラーの含有量が10質量%よりも小さい場合には、無機酸化物フィラーを含有させる効果が乏しく、逆に60質量%を超える場合には、無機酸化物フィラーを含有する封着塗布液などの流動性が低下するのでいずれも好ましくはない。

封着材を構成するポリイミド樹脂との親和性を向上させるために、無機酸化物フィラーは、シランカップリング剤で処理されるのが好ましい。この場合のシランカップリング剤としては、アミノ基を有するシランが好ましく、該アミノは1級及び／又は2級のアミノ基であることが好ましい。

具体的には、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)-N'- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランのようなアミノシランが好ましい。

シランカップリング剤による無機酸化物フィラーの処理は、通常、シランカップリング剤の水性液に溶解又は分散させた液中に無機酸化物フィラーを好ましくは攪拌下に浸漬することにより行われる。シランカップリング剤は、無機酸化物フィラー100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部、特に好ましくは0.5～2質量部の量が無機酸化物フィラーの表面に付着するように処理される。

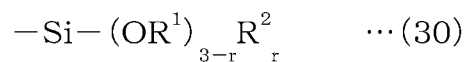
[0077] 本発明においては、封着材に対して、上記の無機酸化物フィラーに加えて、封着材溶液の粘性調整、焼成体の熱応力低減等を目的として、他の添加材を含有させる

ことができる。これらの添加材としては特に制約はなく、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、チタン酸カリウムなどが挙げられる。

更に、本発明では、上記したポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物からなる封着材とともに、リン酸系又はビスマス系といった無鉛の無機系封着材を併用してもよい。このような無機系封着材は、ディスプレイ装置が、より高温で、具体的には400℃以上、で封着することが必要な場合や、特性のマッチングをとることが必要な場合等に好ましく使用される。

[0078] (II) 封着層と外囲器構成部材との間の中間層

本発明では、上記した封着層と外囲器構成部材との間に、下記式(30)で示されるアルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基を有するポリイミド化合物、及び下記式(30)で示されるアルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基を有するポリアミド酸化合物からなる群から1種以上の化合物を主成分とする中間層形成材の焼成体からなる中間層を存在せしめる。



式(30)において、 R^1 は炭素数1～4、好ましくは1～3のアルキル基である。 R^2 は炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基である。 r は0～2の整数である。

ここで、「主成分とする」とは、中間層の形成材中に、上記ポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物が、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上含まれることを意味する。

[0079] かかる中間層を形成するアルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基を有する、ポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物は、封着材用いられるポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物と同じ単量体から得られる同じ

構造を有するものであることが好ましい。この場合には、封着層と中間層が親和性が大きくなり、両者間のきわめて良好な接着特性が得られる。

中間層を形成するポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物におけるアルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基の含有量は、好ましくは、ケイ素質量に換算して、内掛け値で、好ましくは0.05～5質量%、特には、0.1～2質量%であるのが好適である。この含有量が0.05質量%よりも小さい場合には、十分な効果が得られない。逆に5質量%を超える場合には、封着層に気泡が発生したり、残留応力が発生し、接着強度が低下する。

[0080] アルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基を導入したポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物は、アルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基を分子鎖中に有する単量体、すなわち、酸無水物若しくはアミン化合物を使用することによって製造される。

なお、封着材における場合と同様に、接着特性、中間層塗布液の粘性調整等を目的として中間層形成材に対して、無機酸化物フィラーや他の添加材を含有させることができる。他の添加材としては特に制約はなく、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、チタン酸カリウムなどが挙げられる。中間層形成材に添加される無機酸化物フィラーの種類や含有量は封着材における場合と同様である。

[0081] かかる中間層形成材におけるポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物に対して、上記した封着材におけるポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物は、上記式(30)で示されるアルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基を好ましくは有しないが、場合により、本発明の目的を阻害しない程度において、かかるアルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基を有していてもよい。この場合、かかるアルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基の量は、ケイ素の質量換算にて、好ましくは

、0.2質量%以下の範囲で用いることができる。

[0082] (III) 第2の中間層

本発明では、上記した中間層と外囲器構成部材との間に、水酸基を表面に有する酸化物を含む第2の中間層形成材の焼成体からなる第2の中間層を存在せしめるのが好ましい。なお、本発明において、かかる第2の中間層に対して、該第2の中間層と封着層との間に存在させる上記の中間層は第1の中間層と呼ばれる。

かかる第2の中間層の存在により、封着部の強度、例えば、封着部の曲げ強度が増大し、経時的にも長期にわたって保持することができる。

第2の中間層形成材における水酸基を有する酸化物としては、下記式(31)で表される化合物及びその加水分解物からなる群から選ばれる1種以上の化合物、又はポリシラザン及び／又はその焼成体などの使用が好ましい。



式(31)において、MはSi、Ti及びZrの群からなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を示し、 R^3 は加水分解性基を示し、 R^4 は炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基を示し、nは0～2の整数を表す。

なかでも、ポリシラザンの焼成体、テトラメトキシシランの加水分解物が特に好ましい。

[0083] (IV) ディスプレー装置用外囲器

本発明におけるディスプレイ装置とは、代表的には、高真空下において、陰極(カソード)から放出され、高速で運動する電子を蛍光体に衝突させて、励起、発光させるいわゆるカソードルミネセンスタイプのものである。このようなカソードルミネセンスタイプのディスプレイ装置は、電界放出型冷陰極を持つディスプレイ装置(FED)、陰極線管(CRT)などによって代表される。

このようなディスプレイ装置は、カソードルミネセンスを実現するため、内部が高真空になったガラスかなる真空外囲器を備えている。本発明で外囲器を形成するガラスは、好ましくは $SiO_2-SrO-BaO-R_2O-Al_2O_3$ 系、 $SiO_2-TO-Q_2O-Al_2O_3$ 系

、 $\text{SiO}_2\text{--TO--Q}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ 系などが使用される。なお、この式で、TOはアルカリ土類金属の酸化物、 Q_2O はアルカリ金属酸化物を表す。

なかでも、 $\text{SiO}_2\text{--TO--Q}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3$ 系ガラスが好ましい。真空外囲器内には、高速の電子ビームを放出するための駆動回路と、該電子ビームが衝突することで励起されて蛍光を生じる蛍光体が塗布されたディスプレイパネル部と、が設置される。

[0084] 封着後の真空外囲器は、内部を高真空にするために高温で真空排気される。この高温真空排気工程は、従来250～380℃で実施されてきたが、従来技術でも述べたように、ディスプレイ装置の製造時の熱処理は可能な限り低温で実施されることが好ましい。したがって、高温真空排気工程は、今後200～330℃の温度で実施されると予想される。

この高温真空排気工程の際、真空外囲器の封着部には、真空応力と熱応力と、が負荷される。

[0085] 本発明におけるディスプレイ装置について、従来のCRT及びFEDの構成を例に、以下に説明する。ただし、本発明のディスプレイ装置は、CRT及びFEDのみに限定されるものではない。CRT及びFEDのように最終製品の状態で内部が真空となる外囲器ではなくとも、ガス置換などのために一時的に真空状態を経るような外囲器を有するディスプレイ装置も含む。例えば、プラズマディスプレイ（PDP）なども含まれる。

[0086] 図1は、本発明におけるディスプレイ装置の1実施形態の一部切欠き側面図であり、ディスプレイ装置1は、CRTとして構成される。図1中、図面右側を前側とし、左側を後側とする。

図1において、ディスプレイ装置1は、ディスプレイパネル部2と、ガラスファンネル部3と、で構成される真空外囲器（ガラスバルブ）11を備えている。真空外囲器11の前側を構成するディスプレイパネル部2は、その前方に位置し、画像を表示するための略平面状のディスプレイ領域21と、該ディスプレイ領域21を含むフェース部の側部から後方に延びるスカート部22よりなる。真空外囲器11の後側を構成するガラスファンネル部3の後端には、電子銃16を格納するネック31が設けられている。真空外囲器11を構成するディスプレイパネル部2及びガラスファンネル部3は、通常、ガラス製である。但し、ディスプレイパネル部2のディスプレイ領域21は、その全体がガラス

製ではなく、その前側部分が光透過性の樹脂からなる複層材であってもよい。また、真空外囲器11の構成部材は、ガラス以外の無機材料製、具体的には例えば、セラミック製又は金属製であってもよい。

[0087] 図1のディスプレイ装置1では、この他、強度を保持するための防爆補強バンド17、電子銃16から放出される電子ビームとの相互作用により蛍光を発する蛍光体13、該蛍光をディスプレイ面21の側に反射するアルミニウム膜14、該電子ビームを蛍光体13の所定の位置にランディングさせるためのシャドウマスク15、該シャドウマスクをスカート部22の内壁に固定するためのスタッドピン18等を含む。

[0088] 本発明におけるディスプレイ装置1では、真空外囲器11の構成部材であるディスプレイパネル部2と、ガラスファンネル部3とが封着層5を介して封着される。封着層5は、後述する方法により、真空外囲器構成部材の封着面に封着材を適用、即ち、液体の状態で封着材を塗布した後、又は封着材をフィルムとして取り付けした後、所望の条件で焼成させて得た封着材の焼成体の層である。図1のディスプレイ装置1では、真空外囲器11構成部材の封着面、具体的にはディスプレイパネル部2のスカート部22の後側の端面と、ガラスファンネル部3の前側の端面とが封着層5を介して封着される。

[0089] 本発明におけるディスプレイ装置は、真空外囲器の封着部の曲げ強度が220℃において30MPa以上であることが好ましい。ここで外囲器の封着部とは、封着層5と外囲器構成部材における前記封着層5の極近傍からなる部分を指し、曲げモードを負荷した際、当該封着部を起点として破壊するときの強度を封着部の曲げ強度とした。図1のディスプレイ装置1を例にとると、スカート部22の後端部分及びファンネル部3の前端部分からなる封着部の曲げ強度である。本発明で、曲げ強度は、例えば、後述する実施例に記載するように、JIS R1601に準じた方法で実施される4点曲げ試験の測定値として求めることができる。

[0090] 図2は、本発明におけるディスプレイ装置の別の1実施形態の一部切欠き側面図であり、ディスプレイ装置は、典型的なFEDとして構成されている。図2中、図面上側を前側とし、下側を後側とする。図2のディスプレイ装置1'では、その前側に位置するフロントパネル部(ディスプレイパネル部)2'と、その後側に、該フロントパネル部2'

に対向した配置されるリアパネル部3'、該フロントパネル部2'と該リアパネル部3'の間に配置される外枠4と、で真空外囲器11'が構成されている。真空外囲器11'の構成部材であるフロントパネル部2'、リアパネル部3'及び外枠4は、通常はガラス製である。但し、ガラス以外の無機材料製、例えばセラミック製又は金属製であってもよい。ここで真空外囲器11'の構成部材同士の接合面は、封着層5を介して封着されている。したがって、フロントパネル部2'と、外枠4との接合面、及びリアパネル部3'と、外枠4との接合面は、封着層5を介して封着されている。ディスプレイ装置1'において、リアパネル部3'は、電界放出型の電子源基板であり、その内側面、即ちフロントパネル部2'に対向する面上には、陰極61及び、該陰極61上に形成される電界放出型冷陰極62を有している。また、リアパネル部3'のフロントパネル部2'に対向する面上には、絶縁層64をはさんで電子流を制御するゲート電極63が形成されている。一方、フロントパネル部2'のリアパネル部3'に対向する面上には、陽極65及び該電界放出型冷陰極62と対をなす蛍光体画素66が設けられている。

このFEDディスプレイ装置においても、封着層5、即ち本発明における封着材には第1実施形態のディスプレイ装置1と同様の特性が要求される。

[0091] (V) 封着方法

本発明においてディスプレイ装置の外囲器構成部材を封着する場合、好ましくは次のように行われる。即ち、封着しようとするディスプレイ装置用の外囲器構成部材の封着面に対して、まず、上記第1の中間層形成材の層を形成する、アルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基を有するポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を含む溶液又は分散液からなる第1の中間層形成材が塗布される。塗布は、噴霧又は刷毛塗りのいずれの手段でもよいが、乾燥後に封着面上に、厚みが好ましくは0.01～50 μ mの第1の中間層が形成されるのが好適である。上記乾燥は、室温にて短時間にて行われるが、その条件については中間層を形成するポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物の種類により異なる。

上記第1の中間層形成材の層を形成する前に、外囲器構成部材の封着面には、好ましくは上記した、表面に水酸基を有する酸化物を含む第2の中間層形成材の層

が形成される。この第2の中間層形成材の層は、表面に水酸基を有する酸化物を含む溶液又は分散液を塗布し、乾燥後において、封着面上に、厚みが好ましくは0.001～5 μm の第2の中間層形成材の層が形成されるのが好適である。

上記乾燥は、室温にて短時間にて行われる。

第2の中間層形成材の層が形成される場合には、第1の中間層形成材の層は第2の中間層形成材の層の上に形成される。

次いで、第1の中間層形成材の層の上に、無機酸化物フィラーを好ましくは含有する、ポリイミド化合物及びポリアミド酸からなる群から選ばれる1種以上の化合物を主成分とする封着材含有液を塗布するか、又は無機酸化物フィラーを好ましくは含むポリイミド化合物を主成分とする封着材フィルムを貼り付ける。塗布面は、好ましくは100～280℃にて、乾燥又はプレ焼成して封着材の層が形成される。封着される外囲器構成部材の好ましくは両方の封着面に対して上記のようにして第1の中間層形成材の層、好ましくは第2の中間層形成材の層、及び封着材の層が形成されるが、必要に応じて、外囲器構成部材の封着面の片方は、必ずしも同じ構成を使用することなく適宜変更し、例えば、封着材の層のみで封着させてもよい。

[0092] 次いで、第1の中間層形成材の層、(好ましくは第2の中間層形成材の層、)及び封着材の層を有する外囲器構成部材の封着面は、封着面同士を合わせて、好ましくは250～400℃で500～10分間、より好ましくは330～400℃で300～10分間、さらにより好ましくは330～400℃で60～10分間、本焼成することにより封着される。

[0093] 本発明における上記の封着面の焼成は、例えば、窒素雰囲気、アルゴンガス雰囲気のような不活性ガス雰囲気下で実施してもよく、又は空気中で実施してよい。本発明におけるかかる封着における焼成温度が400℃未満であるため、従来のフリットガラスを封着材に使用した場合におけるディスプレイ装置中の金属部材に関する熱変形等の問題が解消される。

また、本発明の封着方法として、以下の方法も挙げられる。ガラスからなる2以上のディスプレイ装置用外囲器構成部材のうち少なくとも一つの部材の表面に、アルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基を有する、ポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を含

む中間層形成材の層を形成し、少なくとも温度250～400℃に加熱して本焼成を行い、中間層を形成する。次いでポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を主成分とする封着材の層を形成する。そして、前記2以上のディスプレイ用外囲器構成部材を、前記封着材の層を介して接合する。次に、温度250～400℃に加熱して前記封着材を固化せしめ本焼成を行う。封着方法における好ましい詳細な条件等は、前記と同様である。

次いで、外囲器構成部材はその内部を高真空にするため、200～330℃の高温で真空排気することでディスプレイ装置用外囲器が製造される。

実施例

[0094] 以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定して解釈されるべきでないことはもちろんである。なお、実施例及び比較例中で、特に断りのない単位は質量基準である。

例1～3は実施例、例4、5は比較例である。

ポリイミド(1)の合成:

攪拌器、還流冷却器および窒素導入管を備えた容器に、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル55.26g(0.15モル)、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物15.0g(0.051モル)、無水ピロメリット酸16.69g(0.0765モル)、4-フェニルエチニルフタル酸無水物11.17g(0.045モル)、m-クレゾール290gを入れ、室温で20時間攪拌した。その後、200℃で3時間反応し、室温まで冷却した。メタノール600g添加後、濾過してポリイミド(1)を得た。

ポリイミド(2)の合成:

攪拌器、還流冷却器および窒素導入管を備えた容器に、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン35.08g(0.12モル)、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン6.37g(0.03モル)、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物39.72g(0.135モル)、4-フェニルエチニルフタル酸無水物7.44g(0.03モル)、m-クレゾール275gを入れ、室温で20時間攪拌した。その後、200℃で3時間反応し、室温まで冷却した。メタノール550g添加後、濾過してポリイミド(2)を得た。

ポリイミド(3)の合成:

攪拌器、還流冷却器および窒素導入管を備えた容器に、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル47.90g(0.13モル)、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ニ無水物15.3g(0.052モル)、無水ピロメリット酸17.01g(0.078モル)、アミノプロピルトリエトキシシラン2.89g(0.013モル)、フタル酸無水物1.93g(0.013モル)、*m*-クレゾール250gを入れ、室温で20時間攪拌した。その後、200℃3時間反応した後室温まで冷却した。メタノール550g添加後、濾過してポリイミド(3)を得た。

[0095] [例1]

外囲器構成部材に使用されるガラスからなる2枚の板状試験片(形状:60mm×30mm×8mm)の封着される表面に対して、ポリイミド(3)を7質量%含むクレゾール溶液からなる第1の中間層形成材溶液を塗布し、25℃にて5分乾燥させた。次いで、200℃～250℃でプレ焼成した。

その上にポリイミド(1)28質量%、ガラス繊維フィラーA(平均繊維径10 μ m、平均繊維長70 μ m、アスペクト比:7、熱膨張係数:31 $\times 10^{-8}/^{\circ}\text{C}$)12質量%、及びジヒドロターピネオール60質量%の含有割合になるようにそれぞれの材料を計り取り、乳鉢を用いてすり潰すようにしながら混合し、封着材を構成するペースト状物にした。このペースト状物を、上記の第1の中間層形成材の層の上に塗布し、25℃にて5分乾燥させた。次いで、200℃～250℃でプレ焼成した。

なお、上記ガラス繊維フィラーAは、Na₂O:0.3%、K₂O:0.2%及びLi₂O:0.1%のアルカリ金属酸化物を含有していた。また、ガラス繊維フィラーAは次のようにしてシランカップリング剤により処理した。水100g及び3-アミノプロピルトリエトキシシラン1gを装入した容器中に、ガラス繊維フィラー10gを添加し、攪拌下に室温で4時間処理し、濾過、乾燥させた。

次いで、上記の封着部の端面同士を重ね合わせ、350℃で焼成した。得られた真空外囲器の封着部について、下記のような試験を行い、結果を表1に示した。得られた封着層中のガラス繊維フィラーAの含有量は、ペースト状物作成時のポリイミド(1)とガラス繊維フィラーAとの合計に対するガラス繊維フィラーAの割合と同じで、30%

ある。

[0096] (1) 曲げ強度: (MPa)

接着部を切断し、幅5mm×長さ60mmのサンプルを作製し、JIS R1601に準じた方法で4点曲げ強度試験を測定した。

(2) 3日静置後の曲げ強度 (MPa)

上記(1)の曲げ強度試験と同仕様のガラスサンプルを作製し、温度80℃、湿度85%に設定した恒温恒湿槽に3日間静置した。サンプルを取り出し、JIS R1601に準じた方法で4点曲げ強度試験を測定した。

また、3日静置後の曲げ強度と、静置前の曲げ強度とから次の式に従って、静置後曲げ強度比(%)を算出した。

$$\text{静置後曲げ強度比(\%)} = \frac{\text{3日静置後の曲げ強度}}{\text{静置前の曲げ強度}} \times 100$$

(3) 封着層の熱膨張係数(α)

所定ギャップのコーターでガラス板上に前記ペーストをキャスト、160℃30分および220℃で2時間仮焼成した後、350℃2時間焼成した。その後、80℃温水に浸漬してガラスからフィルムを剥離し、150℃で3時間乾燥して、フィルムを得た。

このフィルムを5mm×17mmの大きさに切断し、島津製作所社製TMA60を用い、30℃から150℃まで5℃/分で昇温して、引張り測定により熱膨張率を測定した。

[0097] [例2]

例1において、第1の中間層形成材の層を形成する前に、板状試験片の封着される表面に対してテトラメトキシシラン(TMOS)の3質量%のメタノール溶液を含む第2の中間層形成材溶液を塗布し、25℃にて5分乾燥させた。次いで、200℃～250℃でプレ焼成したほかは、例1と同様に実施した。得られた封着物について同様な試験をした。その結果を表1に示す。

[0098] [例3]

例2において、第2の中間層形成材溶液として、TMOS溶液の代りに、シラザンの3質量%のキシレン溶液を塗布し、25℃にて5分乾燥させた。次いで、300℃～450℃でプレ焼成したほかは、例2と同様に実施した。得られた封着物について同様な試験をした。その結果を表1に示す。

[0099] [表1]

封着材	樹脂	例 1	例 2	例 3
	アルコキシシリル量 (%)	ポリイミド (1)	ポリイミド (1)	ポリイミド (1)
	フィラー量 (%)	0	0	0
中間層形成材	樹脂	3 0	3 0	なし
	アルコキシシリル量 (%)	ポリイミド (3)	ポリイミド (3)	ポリイミド (3)
		0 . 5	0 . 5	0 . 5
第2の中間層形成材		なし	TMOS	シラザン
曲げ強度 (MPa)		4 3	4 8	4 8
3日静置後の曲げ強度 (MPa)		—	4 8	4 5
静置後の曲げ強度比 (%)		—	1 0 0	9 4
封着層の熱膨張係数 α ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)		3 1	3 1	5 6

[0100] [例4]

第1の中間層を形成しないこと以外は例1と同様にして封着物のサンプルを得た。得られた封着物のサンプルについて同様な試験をした。その結果を表2に示す。

[例5]

第1の中間層を形成しないこと及び封着材としてポリイミド(3)を用いた以外は例1と同様にして封着物のサンプルを得た。得られた封着物のサンプルについて同様な試験をした。その結果を表2に示す。

[0101] [表2]

封着材	樹脂	例 4	例 5
	アルコキシシリル量 (%)	ポリイミド (1)	ポリイミド (3)
	フィラー量 (%)	0	0 . 5
中間層形成材	樹脂	3 0	なし
	アルコキシシリル量 (%)	なし	なし
		—	—
第2の中間層形成材		なし	なし
曲げ強度 (MPa)		2 3	接着不良
3日静置後の曲げ強度 (MPa)		4	—
静置後の曲げ強度比 (%)		1 7	—

[0102] 表1及び表2から明らかなように、本発明のいずれの実施例においても、曲げ強度は40MPa以上であり、ディスプレイ装置用外囲器の封着部として充分強度を有している。

一方、例4では、第1の中間層がないため曲げ強度が23MPaと小さく、封着部の強度としては不十分である。また、例5では、アルコキシシリル基を多く含むポリイミド樹脂を封着材として使用したために流動性が不足し、接着が不十分になり、封着材としては機能しないことがわかった。

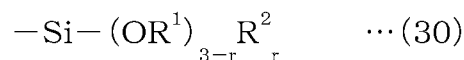
産業上の利用可能性

[0103] 本発明により提供されるディスプレイ用外囲器は電界放出型冷陰極を持つディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイ(PDP)、陰極線管(CRT)などのディスプレイ装置として利用される。

なお、2006年3月1日出願された日本特許出願2006-55561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。

請求の範囲

- [1] ガラスからなる2以上のディスプレイ装置用外囲器構成部材が、封着層を介して封着されてなるディスプレイ装置用外囲器であって、
- 前記封着層がポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を主成分とする封着材の焼成体であり、
- 前記封着層と前記外囲器構成部材との間に中間層が存在し、前記中間層は、下記式(30)で示されるアルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基を有する、ポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を主成分とする中間層形成材の焼成体からなることを特徴とするディスプレイ装置用外囲器。

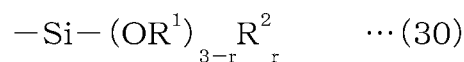


(式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基、 R^2 は炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基、 r は0～2の整数である。)

- [2] 前記封着材に含まれるポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物が有するアルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基の量が、ケイ素の質量換算にて0.2質量%以下である請求項1に記載のディスプレイ装置用外囲器。
- [3] 前記封着材と前記中間層形成材とに含まれるポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物の単量体が実質上同じである請求項1又は2に記載のディスプレイ装置用外囲器。
- [4] 前記中間層と外囲器構成部材との間に、水酸基を表面に有する酸化物を含む第2の中間層形成材の焼成体からなる第2の中間層が存在する請求項1、2又は3に記載のディスプレイ装置用外囲器。
- [5] 前記封着層が、アルカリ金属酸化物の含有量が1質量%以下である無機酸化物フィラーを含む請求項1～4のいずれか1項に記載のディスプレイ装置用外囲器。
- [6] 前記無機酸化物フィラーがシランカップリング剤で処理されている請求項5に記載

のディスプレイ装置用外囲器。

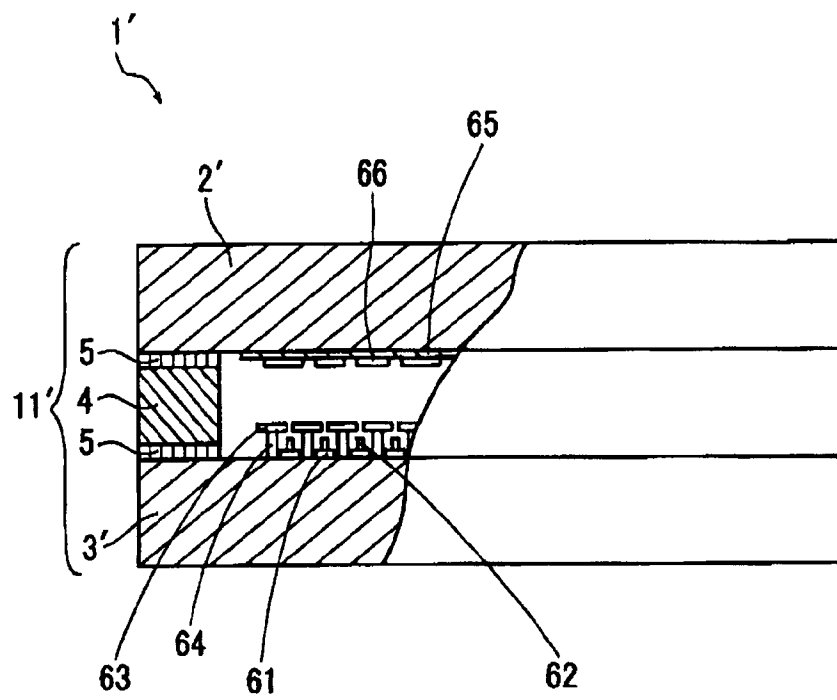
- [7] 前記外囲器が真空外囲器である請求項1～6のいずれか1項に記載のディスプレイ装置用外囲器。
- [8] ガラスからなる2以上のディスプレイ装置用外囲器構成部材のうち少なくとも一つの部材の表面に、下記式(30)で示されるアルコキシシリル基及びその加水分解物基からなる群から選ばれる1種以上の基を有する、ポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を含む中間層形成材の層を形成し、温度250～400℃に加熱して中間層を形成する工程、
次いでポリイミド化合物及びポリアミド酸化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を主成分とする封着材の層を形成する工程、
前記2以上のディスプレイ用外囲器構成部材が、前記封着材の層を介して接合される工程、
温度250～400℃に加熱して前記封着材を固化せしめる工程を含むことを特徴とするディスプレイ装置用外囲器構成部材の封着方法。



(式中、 R^1 炭素数1～4のアルキル基、 R^2 は炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基、 r は0～2の整数である。)

- [9] 前記中間層形成材の層を形成する前に、表面に水酸基を有する酸化物を含む第2の中間層を形成する工程を含む請求項8に記載のディスプレイ装置用外囲器構成部材の封着方法。
- [10] 前記封着材が、アルカリ金属酸化物の含有量が1質量%以下である無機酸化物ファイバーを含む請求項8又は9に記載のディスプレイ装置用外囲器構成部材の封着方法。

[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/053812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01J9/26(2006.01)i, C09J5/00(2006.01)i, C09J179/08(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i, H01J29/86(2006.01)i, H01J31/12(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)

H01J9/26, C09J5/00, C09J179/08, C09K3/10, H01J29/86, H01J31/12

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 1996-2007

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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 2000-267115 A (Toshiba Corp.), 29 September, 2000 (29.09.00), Claims; Par. Nos. [0019] to [0030]; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2004-319448 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 11 November, 2004 (11.11.04), Claims; Par. Nos. [0074], [0075]; all drawings & WO 2004/088707 A1 & US 2006/061255 A1 & EP 1610357 A1	1-10
A	JP 2002-100238 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 05 April, 2002 (05.04.02), Par. Nos. [0015], [0034], [0066]; all drawings (Family: none)	5, 6, 10



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
28 March, 2007 (28.03.07)

Date of mailing of the international search report
10 April, 2007 (10.04.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/053812

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 10-324539 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 December, 1998 (08.12.98), Par. Nos. [0001], [0002], [0007]; all drawings (Family: none)	5, 10
A	JP 2003-183624 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 July, 2003 (03.07.03), Full text; all drawings (Family: none)	6
A	JP 2001-207152 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), Full text; all drawings (Family: none)	6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/053812

<Concerning the subject of search>

In claims 4 and 9, it is stipulated that the second intermediate layer is made of a product of burning of the second intermediate layer forming material containing "an oxide having hydroxyl groups on the surface". However, only products of burning of compounds (not oxides) represented by the general formula (31) in paragraph [0082] are disclosed within the meaning of PCT Article 5, so that the inventions are not adequately supported within the meaning of PCT Article 6.

Thus, this search has been made on the part disclosed in the description and supported thereby, namely, on products of burning of compounds represented by the general formula (31) in paragraph [0082].

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01J9/26(2006.01)i, C09J5/00(2006.01)i, C09J179/08(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i, H01J29/86(2006.01)i, H01J31/12(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. H01J9/26, C09J5/00, C09J179/08, C09K3/10, H01J29/86, H01J31/12			
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 0 7 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号	
A	J P 2 0 0 0 - 2 6 7 1 1 5 A (株式会社東芝) 2 0 0 0 . 0 9 . 2 9 , 【特許請求の範囲】 , 【0 0 1 9】 - 【0 0 3 0】 , 全図 (ファミリーなし)	1 - 1 0	
A	J P 2 0 0 4 - 3 1 9 4 4 8 A (三井化学株式会社) 2 0 0 4 . 1 1 . 1 1 , 【特許請求の範囲】 , 【0 0 7 4】 , 【0 0 7 5】 , 全図 & W O 2 0 0 4 / 0 8 8 7 0 7 A 1 & U S 2 0 0 6 / 0 6 1 2 5 5 A 1 & E P 1 6 1 0 3 5 7 A 1	1 - 1 0	
A	J P 2 0 0 2 - 1 0 0 2 3 8 A (旭硝子株式会社) 2 0 0 2 . 0 4 . 0 5 , 【0 0 1 5】 , 【0 0 3 4】 , 【0 0 6 6】 , 全図 (ファミリーなし)	5 , 6 , 1 0	
☒ 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 2 8 . 0 3 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 1 0 . 0 4 . 2 0 0 7	
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） 小川 亮 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 2 6	2 G 3 0 0 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求の範囲の番号
A	J P 10-324539 A (旭硝子株式会社) 1998. 12. 08, 【0001】 , 【0002】 , 【0007】 , 全図 (ファミリーなし)	5, 10
A	J P 2003-183624 A (旭硝子株式会社) 2003. 07. 03, 全文, 全図 (ファミリーなし)	6
A	J P 2001-207152 A (旭硝子株式会社) 2001. 07. 31, 全文, 全図 (ファミリーなし)	6

<調査の対象について>

請求の範囲4, 9は、「水酸基を表面に有する酸化物」を含む第2の中間層形成材を焼成したものを第2の中間層と規定している。しかしながら、PCT第5条の意味において開示されているのは、[0082]の(31)式で表現される化合物（酸化物ではない）を焼成したものであり、PCT第6条の意味で十分に裏付けられていない。

よって、調査は、明細書に開示され、裏付けられている部分、すなわち、[0082]の(31)式で表現される化合物を焼成したものについて行った。