

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02825726. X

[51] Int. Cl.

H05B 33/10 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

C03C 8/16 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 2 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100589672C

[22] 申请日 2002.12.16 [21] 申请号 02825726. X  
[30] 优先权

[32] 2001.12.21 [33] US [31] 60/341,790

[86] 国际申请 PCT/CA2002/001932 2002.12.16

[87] 国际公布 WO2003/056879 英 2003.7.10

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.21

[73] 专利权人 伊菲雷知识产权公司

地址 加拿大安大略省

[72] 发明人 李 武 吴承熙 杨迈之 吴兴炜

李成义 丹尼尔·J·西尔

威廉·M·斯迈 叶羽丰 张 辉

[56] 参考文献

US 5814571 A 1998.9.29

US 5702565 A 1997.12.30

WO0070917 A 2001.11.23

审查员 朱红来

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 7 页 说明书 21 页 附图 2 页

[54] 发明名称

用于电致发光显示器的低焙烧温度的厚膜介  
电层

[57] 摘要

本发明涉及一种用于电致发光显示器的低焙烧温度的复合厚膜介电层。该复合厚膜介电层包括：  
(a) 厚膜组合物的下部区域层，它包括：铌镁酸铅 (PMN)、铌镁酸铅-钛酸铅 (PMN-PT)、钛酸铅、钛酸钡和氧化铅中的一种或多种；含有氧化铅、氧化硼以及二氧化硅的玻璃粉组合物；(b) 上部区域，它包括锆钛酸铅 (PZT) 和/或钛酸钡的至少一层，以及(c) 含有(a)和(b)复合层的中间复合区域。

1. 一种复合厚膜介电层，它包括：
  - (a) 厚膜组合物的下部区域层，它包括：  
铌镁酸铅、铌镁酸铅-钛酸铅、钛酸铅、钛酸钡和氧化铅中的一种或多种；  
含有氧化铅、氧化硼以及二氧化硅的玻璃粉组合物；以及
  - (b) 上部区域，它包括锆钛酸铅和 / 或钛酸钡的至少一层，
  - (c) 含有 (a) 和 (b) 的复合层的中间复合区域。
2. 权利要求 1 的复合厚膜介电层，其中所述下部区域包括：  
—85—95 重量%的铌镁酸铅或铌镁酸铅-钛酸铅粉末；  
—最高至 10 重量%的钛酸钡粉末，  
—最高至 15 重量%的钛酸铅粉末，其中铌镁酸铅或铌镁酸铅-钛酸铅粉末和钛酸铅粉末具有 0.2-1 微米的粒度，并且其中至少 20% 的钛酸钡粉末的粒度为 50—100 纳米；  
—具有 0.2-1 微米粒度的玻璃粉组合物；和  
—使粉末与所述玻璃粉组合物结合的介质。
3. 权利要求 2 的复合厚膜介电层，其中钛酸钡粉末的 20-30% 的粒度为 50—100 纳米。
4. 权利要求 3 的复合厚膜介电层，其中钛酸钡粉末的 20-30% 的粒度不大于 50 纳米。
5. 权利要求 4 的复合厚膜介电层，其中所述玻璃粉组合物包括预均化或混合的粉末，它包括 87-94 重量%的氧化铅、6-9 重量%的氧化硼以及最高至 6 重量%的二氧化硅。
6. 权利要求 5 的复合厚膜介电层，其中所述玻璃粉组合物包括 4

—6 重量%的二氧化硅。

7. 权利要求 6 的复合厚膜介电层，其中所述玻璃粉组合物在 550°C 以上的温度下形成固溶体。

8. 权利要求 7 的复合厚膜介电层，其中所述玻璃粉组合物进一步包括选自氧化铝、氧化锌、氧化钙及其混合物的添加剂。

9. 权利要求 2 的复合厚膜介电层，其中所述介质包括选自溶剂、聚合物粘合剂、粘度和表面张力改性剂中的一种或多种。

10. 权利要求 2 的复合厚膜介电层，其中还包括最高至 8 重量%的粒度为 0.2-1 微米的氧化铅粉末。

11. 权利要求 1 的复合厚膜介电层，其中提供的所述复合层是单层或多层。

12. 权利要求 11 的复合厚膜介电层，其中所述复合层被设置在热膨胀系数为  $4 \times 10^{-6} / ^\circ \text{C} - 10 \times 10^{-6} / ^\circ \text{C}$  的基质上。

13. 权利要求 12 的复合层，其中所述复合层被设置在热膨胀系数为  $5.5 \times 10^{-6} / ^\circ \text{C} - 9 \times 10^{-6} / ^\circ \text{C}$  的基质上。

14. 权利要求 12 的复合厚膜介电层，其中所述复合层包括选自玻璃、玻璃陶瓷和陶瓷的基质。

15. 一种制造厚膜介电层的方法，所述方法包括如下步骤：

a) 提供一种组合物，它含有

—85—95 重量%的铌镁酸铅或铌镁酸铅-钛酸铅粉末；

—最高至 10 重量%的钛酸钡粉末，和

—最高至 15 重量%的钛酸铅粉末，其中铌镁酸铅或铌镁酸铅-钛酸铅粉末和钛酸铅粉末具有 0.2-1 微米的粒度，并且其中至少 20%的钛酸钡粉末具有 50-100 纳米的粒度；

b)提供玻璃粉组合物，它包括：

—87-94 重量%的氧化铅；

—6-9 重量%的氧化硼；以及

最高至 6 重量%的二氧化硅，其中所述玻璃粉组合物的粒度是 0.2-1.0 微米，

c)通过将由步骤 a) 提供的组合物和 1-8%的由步骤 b) 提供的组合物以及介质混合，以使所述粉末和所述玻璃粉组合物粘结，从而形成混合物；

d)使由步骤 c) 提供的混合物在合适的玻璃基质上形成层并且干燥；

e) 在 650°C 的温度下烧结由步骤 d) 提供的形成层的干燥的混合物；并且

f) 将至少一个平滑层施加至步骤 e) 的烧结的形成层的混合物并且在最高至 650°C 的温度下烧结。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述平滑层含有锆钛酸铅。

17. 一种厚膜前体组合物，它包括：

85—95 重量%的铌镁酸铅或铌镁酸铅-钛酸铅粉末；

最高至 10 重量%的钛酸钡粉末，和

最高至 15 重量%的钛酸铅粉末，其中铌镁酸铅或铌镁酸铅-钛酸铅粉末和钛酸铅粉末具有 0.2-1 微米的粒度，并且其中至少 20%的钛酸钡粉末具有 50-100 纳米的粒度。

18. 权利要求 17 的厚膜前体组合物，其中钛酸钡粉末的 20-30% 的粒度不大于 50 纳米。

19. 权利要求 18 的厚膜前体组合物，还包括最高至 8 重量%的粒度为 0.2-1 微米的氧化铅粉末。

20. 一种厚膜组合物，该厚膜组合物用于制造具有玻璃材料基质的电致发光器件的复合厚膜介电层，所述组合物包括：

85—95 重量%的粒度为 0.2-1 微米的铈镁酸铅或铈镁酸铅-钛酸铅粉末；

最高至 10 重量%的钛酸钡粉末，所述钛酸钡粉末的至少 20% 具有小于 100 纳米的粒度，并且剩余的钛酸钡粉末具有 0.2-1 微米的粒度；

最高至 15 重量%的具有 0.2-1 微米粒度的钛酸铅粉末，

具有 0.2-1 微米粒度的玻璃粉组合物；和

使粉末与所述玻璃粉组合物结合的介质。

21. 权利要求 20 的厚膜组合物，进一步包括最高至 8 重量%的粒度为 0.2-1 微米的氧化铅粉末。

22. 权利要求 21 的厚膜组合物，其中钛酸钡粉末的 20-30% 具有不大于 50 纳米的粒度。

23. 权利要求 22 的厚膜组合物，其中所述玻璃粉组合物是预均化的或混合的粉末，它包括 87-94 重量%的氧化铅、6-9 重量%的氧化硼以及 4-6 重量%的二氧化硅。

24. 权利要求 20 的厚膜组合物，其中所述玻璃粉组合物的总重量是铈镁酸铅或铈镁酸铅-钛酸铅重量的 1—8%。

25. 权利要求 20 的厚膜组合物，其中所述介质包括选自溶剂、聚合物粘合剂、粘度和表面张力改性剂中的一种或多种。

26. 一种制备厚膜组合物的方法，所述方法包括如下步骤：

- a)提供一种组合物，它含有
- 85—95 重量%的铈镁酸铅或铈镁酸铅-钛酸铅粉末；
  - 最高至 10 重量%的钛酸钡粉末，和
  - 最高至 15 重量%的钛酸铅粉末，其中铈镁酸铅或铈镁酸铅-钛酸铅粉末和钛酸铅粉末具有 0.2-1 微米的粒度，并且其中至少 20%的钛酸钡粉末具有不大于 50-100 纳米的粒度；
- b)提供玻璃粉组合物，它包括：
- 87-94 重量%的氧化铅；
  - 6-9 重量%的氧化硼；以及
- 最高至 6 重量%的二氧化硅，其中所述玻璃粉组合物的粒度为 0.2-1.0 微米，及
- c)使由步骤 a) 提供的组合物和 1-8%的由步骤 b) 提供的组合物 b)混合。

27. 权利要求 26 的方法，其中该方法进一步包括在混合由步骤 a) 提供的组合物和由步骤 b) 提供的组合物之前，将所述玻璃粉组合物与介质混合。

28. 权利要求 27 的方法，其中所述介质包括选自溶剂、聚合物粘合剂、粘度和表面张力改性剂中的一种或多种。

29. 权利要求 28 的方法，还包括在最高至 650°C 的温度下将所述组合物烧结在基质上。

30. 权利要求 29 的方法，其中所述基质具有  $4 \times 10^{-6} / ^\circ \text{C} - 10 \times 10^{-6} / ^\circ \text{C}$  的热膨胀系数。

31. 权利要求 30 的方法，其中所述基质的热膨胀系数为  $5.5 \times 10^{-6} / ^\circ \text{C} - 9 \times 10^{-6} / ^\circ \text{C}$ 。

32. 权利要求 30 的方法，其中所述基质是选自玻璃、玻璃陶瓷和陶瓷的材料。

33. 厚介电膜的电致发光显示器，它包括：  
—基质，  
—与所述基质紧邻的下电极层，所述下电极层包括导电的金属膜；  
—与所述电极层的上表面相邻的权利要求 1 的复合厚膜介电层的第一层；  
—沉积在所述厚膜介电层上的荧光膜；和  
—上电极层，它包括透光的导电膜。

34. 权利要求 33 的显示器，其中所述基质的热膨胀系数为  $4-10 \times 10^{-6} / ^\circ \text{C}$ 。

35. 权利要求 33 的显示器，其中所述显示器进一步包括烧结在所述第一层上的第二层复合厚膜介电层。

36. 权利要求 35 的显示器，其中所述下部区域层具有最高至 9 微米的厚度。

37. 权利要求 36 的显示器，其中所述第二层复合厚膜介电层的所述上部区域包括两层锆钛酸铅。

38. 权利要求 37 的显示器，其中所述锆钛酸铅层具有 1 微米的厚度。

39. 权利要求 38 的显示器，其中所述显示器还包括位于所述锆钛酸铅层顶上的钛酸钡层。

40. 权利要求 39 的显示器，其中所述钛酸钡层具有 100 nm-200 nm

的厚度。

41. 权利要求 40 的显示器，其中所述荧光膜是铕激活的硫代铝酸钡。

42. 权利要求 41 的显示器，其中所述荧光膜具有 400 nm 的厚度。

43. 权利要求 33 的显示器，其中所述的导电膜包括氧化铟锡。

44. 权利要求 33—43 的任一显示器，其中所述基质含有选自玻璃、玻璃陶瓷和陶瓷中的材料。



## 用于电致发光显示器的低焙烧温度的厚膜介电层

### 发明领域

本发明一般涉及电致发光显示器，并且特别涉及用于电致发光显示器的低焙烧温度的复合厚膜介电层以及含有该介电层的电子发光显示器。

### 发明背景

厚膜电致发光（TDEL）显示器赋予了平板显示器技术很大的进步。TDEL 显示器的基本结构包括陶瓷或其它热阻基质以及该基质上沉积的导电膜，该导电膜是为了确定一组行电极。由铁电材料组成的厚膜介电层覆盖在行电极之上，并且该介电层被夹在导电膜和薄膜结构之间。薄膜结构包括一个或多个薄膜介电层，所述薄膜介电层之间夹置有一个或多个荧光膜。一组透光的柱状电极被沉积在薄膜结构上。整个基本结构被密封层覆盖，以保护厚和薄的介电层不会由于潮湿和 / 或其它环境污染而降解。

这些 TDEL 显示器中所利用的复合介电层具有高的介电常数，这使得可在 TDEL 中使用相对厚的介电层、而不会明显增加显示器的操作电压。但是，这些材料的介电击穿强度相对低，必须使用相对厚的介电层、通常大于 10 微米的介电层，以阻止显示器运行过程中的介电击穿。厚膜介电层通常包括烧结的钙钛矿压电或铁电材料比如铌镁酸铅（PMN）或铌镁酸铅-钛酸铅（PMN-PT）。可以利用金属有机沉积（MOD）或溶胶凝胶技术来施加与压电或铁电材料、比如锆钛酸铅（PZT）相容的更薄覆层，以使得用于沉积薄膜结构的厚膜介电层的表面平滑。

典型的是，在约 850°C 下将厚膜介电层烧结在铝基质上，所述铝

基质上已沉积有金的薄膜行电极。由此产生了烧结的厚膜介电层，它的密度足够高，从而利用溶胶凝胶或 MOD 技术可填充剩余的孔隙、特别是厚膜介电层上部的孔隙。如果在低于 850°C 的温度下烧结厚膜介电层，则在焙烧之后厚膜介电层的剩余孔隙会增加。这使得很难利用溶胶凝胶或 MOD 技术来使厚膜介电层的表面平滑，并且趋于减小复合介电层的介电常数和绝缘强度。

为了节约 TDEL 的制造成本，利用在大范围内市售可得的玻璃材料（例如玻璃或玻璃陶瓷）基质当然是理想的。但是，为了避免玻璃材料基质的变形，如果使用了该玻璃材料基质，则在烧结工艺中不能超过玻璃材料基质的软化温度。由于玻璃材料基质的软化温度接近 650°C，因此，烧结必需在低于 650°C 的温度下进行，而这样实施时又会遇到上面的问题。结果是，已知的厚膜介电层与玻璃材料基质依旧不相溶。

因此，本发明的目的是提供用于电致发光显示器的低焙烧温度的新颖厚膜介电层、以及含有该介电层的电子发光显示器。

### 发明概述

本发明是一种复合厚膜介电层，可在低于玻璃材料基质软化温度的温度下，将该介电层烧结至玻璃材料基质上，而不会在焙烧之后明显增加厚膜介电层的剩余孔隙、或减少厚膜介电层的介电常数和绝缘强度。结果是，可将大范围内市售可得的玻璃材料基质有效地用于 TDEL 显示器的制造中。

本发明的一方面是一种复合厚膜介电层，可在玻璃基质上形成该介电层，以使得机械缺陷比如裂纹和孔隙最少，并且该复合层具有可接收的低烧绿石含量，从而可达到合适的介电击穿强度和高的介电常数。优选基质具有约  $4 \times 10^{-6} / ^\circ \text{C}$ — $10 \times 10^{-6} / ^\circ \text{C}$  的热膨胀系数，并且更优选具有约  $5.5 \times 10^{-6} / ^\circ \text{C}$ — $9 \times 10^{-6} / ^\circ \text{C}$  的热膨胀系数。该范

围内的热膨胀有助于确保复合厚膜介电层不产生裂纹。合适的基质是本领域已知的，并且包括但不限于玻璃、玻璃陶瓷和陶瓷。

本发明的另一方面是一种复合厚膜介电层，该介电层便于使用低成本的玻璃基质，并且利用该介电层制造 TDEL 时，由此得到了经济可行性。再者，复合厚膜介电层改进了介电层本身的强度，并且当 TDEL 器件中含有该介电层时，减少了该器件发生介电击穿的几率。

复合厚膜介电层基本上包括三个区域，这三个区域的结合为用于 TDEL 显示器提供了上述所需要的有利结构以及功能性质。上部和下部区域均由单一的组合物制成。特别是，下部区域是厚膜组合物前体和玻璃粉这两种组分的混合物，而上部区域是增滑组合物。在可达到约 650°C 的温度下，烧结上部和下部区域的结果是得到了中间区域。中间区域改进了 TDEL 显示器内的复合厚膜介电层的总体性能。

本发明的再一方面是一种烧结的复合厚膜介电层，它包括主要是 PMN 或 PMN-PT 的下部区域、PZT 或钛酸钡的上部区域以及含有 PMN 或 PMN-PT 与 PZT 或钛酸钡的复合层的中间区域。中间区域赋予厚膜介电层强度，从而有助于减少介电击穿。中间层也有助于控制整个厚介电膜内的应力分布，并且减少缺陷密度。

根据本发明的一方面，提供了一种烧结的复合厚膜介电层，它包括：

(a) 厚膜组合物的下部区域层，它包括：

铌镁酸铅（PMN）、铌镁酸铅-钛酸铅（PMN-PT）、钛酸铅、钛酸钡和氧化铅中的一种或多种；

含有氧化铅、氧化硼以及选择性含有二氧化硅的玻璃粉组合物；

(b) 上部区域，它含有锆钛酸铅（PZT）和 / 或钛酸钡的至少一层，

(c) 含有（a）和（b）的复合层的中间复合区域。

在本发明的再一实施方式中，复合厚膜介电层本身可被叠置成多层，以提供多层的复合层。换言之，得到的复合厚膜介电层可以单层或多层形式存在，只要复合厚膜介电层的总厚度不超过约 10 微米的厚度即可。应理解为该多层的复合层具有几个中间复合区域。多层复合层的结构是整体周期性变化的结构，当将之用于 TDEL 显示器时，该结构可进一步改进强度、稳定性和导电性。

根据本发明的另一方面，提供了一种厚膜前体组合物，它包括：

约 85—95 重量%的铌镁酸铅（PMN）或铌镁酸铅-钛酸铅（PMN-PT）粉末；

可达到约 10 重量%的钛酸钡粉末；和

可达到约 15 重量%的钛酸铅粉末，其中 PMN 或 PMN-PT 粉末和钛酸铅粉末具有约 0.2-1 微米范围内的粒度，并且其中至少约 20% 的钛酸钡粉末具有的粒度不大于约 50—100 纳米，其中所述前体组合物适用于制造厚膜组合物，该厚膜组合物可被用于制备 TDEL 显示器的复合厚膜介电层。使前体组合物与可相溶的玻璃粉组合物和介质混合，以提供用于沉积在玻璃材料基质上的厚膜组合物。

在优选的实施方式中，约 20-30% 的钛酸钡粉末具有不大于约 50 纳米的粒度。也优选厚膜介电组合物进一步包括可达到约 8 重量%的粒度在 0.2-1 微米范围内的氧化铅粉末，从而补偿在烧结过程中从厚膜糊中蒸发的氧化铅。

根据本发明的另一方面，提供了一种用于形成复合厚膜介电层的厚膜组合物，该介电层可用于具有玻璃材料基质的电致发光显示器中，所述厚膜组合物包括：

约 85—95 重量%的铌镁酸铅（PMN）或铌镁酸铅-钛酸铅（PMN-PT）粉末，它们具有约 0.2-1 微米范围内的粒度；

可达到约 10 重量%的钛酸钡粉末，所述钛酸钡粉末的至少 20%

具有小于约 50 纳米的粒度，并且剩余的钛酸钡粉末具有约 0.2-1 微米范围内的粒度；

可达到约 15 重量%的钛酸铅粉末，其具有约 0.2-1 微米范围内的粒度；

具有约 0.2-1 微米范围内的粒度的玻璃粉组合物；和  
使粉末与所述玻璃粉组合物结合的介质。

厚膜组合物适合在玻璃基质上形成厚膜层，并且随后进行干燥、烧结和沉积至少一层平滑层，该平滑层含有 PZT 和 / 或钛酸钡，并且随后在可达到约 650°C 的温度下进行进一步的烧结。

玻璃粉组合物优选是预均化的或混合的粉末，它包括约 87-94 重量%的氧化铅、约 6-9 重量%的氧化硼以及可达到约 6 重量%的二氧化硅，从而在约 550°C 以上的温度下形成了固溶体。二氧化硅的量优选是 4—6%。玻璃粉组合物的总重量优选是 PMN 或 PMN-PT 粉末的约 1—8%。玻璃粉组合物也可包括其它的添加剂比如但不限于少量的氧化铝、氧化锌、氧化钙及其混合物。

介质优选包括溶剂和聚合物粘合剂。介质可选择性地包括粘度和表面张力改性剂，以使得厚膜介电糊可被沉积在玻璃材料基质上，并且形成所需厚度和均匀性的厚介电膜。

增滑组合物包括锆钛酸铅（PZT）和 / 或钛酸钡层。以增滑组合物的前体形式涂覆增滑组合物，然后在高达约 650°C 的合适温度下烧结，以形成 PZT 层，该 PZT 层的作用是：有助于填充沉积于玻璃基质之上的厚膜组合物上存在的任何孔隙。可通过溶胶—凝胶方法或 MOD 方法来将增滑组合物沉积于厚膜组合物上。在优选的方式中，在厚膜组合物的上部施加几个增滑组合物薄层。

本发明的另一方面是制造厚膜组合物的方法，所述方法包括以下

步骤的组合：

约 85—95 重量%的铌镁酸铅（PMN）或铌镁酸铅-钛酸铅（PMN-PT）粉末，它们具有约 0.2-1 微米范围内的粒度；

可达到约 10 重量%的钛酸钡粉末，所述钛酸钡粉末的至少 20% 具有小于约 50 纳米的粒度，并且剩余的钛酸钡粉末具有约 0.2-1 微米范围内的粒度；

可达到约 15 重量%的钛酸铅粉末，其具有约 0.2-1 微米范围内的粒度；

具有约 0.2-1 微米范围内的粒度的玻璃粉组合物；和  
使粉末与所述玻璃粉组合物结合的介质。

适合在所需要的玻璃基质上沉积单层或多层的厚膜组合物，并且随后在约 650°C 的温度下烧结。

本发明的再一方面是制造厚膜组合物的方法，所述方法包括混合：

约 85—95 重量%的铌镁酸铅（PMN）或铌镁酸铅-钛酸铅（PMN-PT）粉末；

可达到约 10 重量%的钛酸钡粉末，和

可达到约 15 重量%的钛酸铅粉末，其中 PMN 或 PMN-PT 粉末和钛酸铅粉末具有约 0.2-1 微米范围内的粒度，并且其中至少约 20% 的钛酸钡粉末具有不大于约 50-100 纳米的粒度。

本发明的再一方面是制造厚膜介电层的方法，所述方法包括步骤：

a)提供一种组合物，它含有

—约 85—95 重量%的铌镁酸铅（PMN）或铌镁酸铅-钛酸铅（PMN-PT）粉末；

—可达到约 10 重量%的钛酸钡粉末，和

—可达到约 15 重量%的钛酸铅粉末，其中 PMN 或 PMN-PT 粉

末和钛酸铅粉末具有约 0.2-1 微米范围内的粒度，并且其中至少约 20 %的钛酸钡粉末具有不大于约 50 纳米的粒度。

b)提供玻璃粉，它包括：

—约 87-94 重量%的氧化铅；

—约 6-9 重量%的氧化硼；以及

可达到约 6 重量%的二氧化硅，其中所述玻璃粉的粒度是 0.2-1.0 微米，并且

c)使组合物 a)和约 1-8%的组合物 b)以及合适的介质混合，以使粉末和所述玻璃粉组合物粘结；

d)使 c) 在合适的玻璃基质上形成层并且干燥；

e) 在可达到约 650°C 的温度下烧结 d)；并且

f) 将至少一个平滑层施加至 e) 并且在可达到约 650°C 的温度下烧结。

本发明的另一实施方式中，提供了含有本发明复合厚膜介电层的 TDEL 显示器。

本发明的再一实施方式中，提供了含有多层的本发明复合厚膜介电层的 TDEL 显示器。在该实施方式中，TDEL 显示器内设置有两层或多层厚膜介电层。

在前述两个实施方式的其中一个中，TDEL 显示器的基质可包括玻璃材料，并且尤其是玻璃或玻璃陶瓷。本领域技术人员应理解的是，本发明的复合厚膜介电层和多层复合厚膜介电层可被设置在具有陶瓷基质的 TDEL 显示器中。

本发明的一方面是一种厚介电膜电致发光显示器，它包括：

—基质，它含有选自自由玻璃、玻璃陶瓷和陶瓷组成的组中的材料；

—与所述基质紧邻的下电极，所述下电极包括导电的金属膜；

—与所述电极层的上表面相邻的一层或多层复合厚膜介电层，所

述复合层包括：

(a) 厚膜组合物的下部区域层，它包括：

铌镁酸铅（PMN）、铌镁酸铅-钛酸铅（PMN-PT）、钛酸铅、钛酸钡和氧化铅中的一种或多种；

含有氧化铅、氧化硼和二氧化硅的玻璃粉组合物；

(b)上部区域，它包括含有锆钛酸铅（PZT）和 / 或钛酸钡的至少一层，和

(c)含有（a）和(b)的复合层的中间复合区域。

—沉积在所述厚膜介电层上的荧光膜；和

—上电极层，它包括一个透光的导电膜。

本发明的再一方面是一种厚介电膜电致发光显示器，它包括：

—基质，

—与所述基质正好相邻的下电极，所述下电极包括导电的金属膜；

—与所述电极层的上表面相邻的一层或多层复合厚膜介电层，所述复合层包括：

(a) 厚膜组合物的下部区域层，它包括：

铌镁酸铅（PMN）、铌镁酸铅-钛酸铅（PMN-PT）、钛酸铅、钛酸钡和氧化铅中的一种或多种；

含有氧化铅、氧化硼和二氧化硅的玻璃粉组合物；

(b)上部区域，它包括含有锆钛酸铅（PZT）和 / 或钛酸钡的至少一层，和

(c)含有（a）和(b)的复合层的中间复合区域。

—沉积在所述厚膜介电层上的荧光膜；和

—上电极层，它包括一个透光导电膜。

由以下的详细描述可以更明显地看出本发明的其它特征和优点。但是，应理解为详细的描述以及解释本发明具体实施方式的具体实施例仅仅是以例举的方式给出，因为，对于本领域技术人员而言，根据



上述描述、在不背离本发明实质和范围的情况下，可对其作出各种改变和修正。

### 附图说明

根据说明书的描述以及附图的内容可以更透彻地理解本发明，仅以例举的方式给出了附图，并非是对本发明范围的限制。

图 1 表示本发明厚膜电致发光显示器的截面部分；

图 2 表示氧化铅 / 氧化硼 / 氧化硅体系的部分三元相图。

### 优选实施方式详述

本发明是一种低焙烧温度的复合厚膜介电层，它适用于具有玻璃材料基质的电致发光显示器，并且可在比现有技术所公开的厚介电层所需的烧结温度低约 200°C 的温度下，将该介电层烧结至玻璃材料基质上。该温度的降低使得便于使用成本相对较低并且软化温度接近 650°C 的大范围内市售可得的玻璃材料基质，并且由此便于在大范围内制造电致发光显示器。由于厚膜介电层允许在降低的温度下烧结，因此，没有超过玻璃材料基质的软化温度，从而避免了在显示器的制造过程中玻璃材料基质的变形。

参看图 1，示出了本发明厚膜电致发光显示器的一部分。由该图可以看出，电致发光显示器包括玻璃材料（例如玻璃或陶瓷）基质 12。优选玻璃基质材料 12 是大范围内市售可得并且软化温度接近 650°C 的便宜基质。在玻璃基质 12 上沉积导电的金膜 14，以确定一组行电极。厚膜介电层 16 覆盖在行电极上，并且被夹在导电膜 14 和薄膜结构 18 之间。薄膜结构 18 包括一个或多个薄膜介电层和一个或多个荧光膜。平滑层 20 被设置在厚膜介电层 16 的上部。厚膜介电层 16 和平滑层 20 形成了复合厚膜介电层 22。透明 ITO 膜 24 被沉积在薄膜结构 18 上，以确定一组柱状电极。整个基本结构被密封层（未示出）覆盖，以保护厚和薄的介电层不会由于潮湿和 / 或其它环境污染而降解。

厚膜介电层 16 包括厚膜介电组合物、玻璃粉组合物以及使厚膜介电组合物和玻璃粉组合物结合的介质。这使得可以糊的形式将厚膜介电层施加在玻璃材料基质 12 上。可在可达到约 650°C 的温度下烧结该糊。

优选厚膜介电组合物包括选自铌镁酸铅 (PMN)、铌镁酸铅-钛酸铅 (PMN-PT)、钛酸铅、钛酸钡和氧化铅中的一种或多种形成钙钛矿的前体粉末。可选择性地加入氧化铅 (PbO) 粉末, 以补偿在烧结或热处理步骤中从厚膜介电组合物中蒸发的氧化铅。

玻璃粉组合物优选包括氧化铅、氧化硼和二氧化硅并且具有低于约 550°C 的熔点。

介质优选包括溶剂和聚合物粘合剂, 以使得在烧结之前, 使沉积的厚膜介电层结合在一起。介质可选择性地包括粘度和表面张力改性剂, 从而利用所选择的沉积方法、可沉积得到所需厚度和厚度均匀性的厚膜介电层 16。沉积方法包括丝网印刷、喷涂和辊涂。本发明所使用的合适试剂比如上述的溶剂、聚合物粘合剂、粘度和表面张力改性剂都是本领域技术人员所熟知的。

形成钙钛矿的前体粉末可以不同的比例包含于厚膜介电组合物中。主相优选是 PMN 或 PMN-PT, 并且其存在量占厚膜介电组合物总重量的约 85—95% 之间。剩余的形成钙钛矿的前体粉末可以以下的重量百分比存在:

钛酸钡	可达到约 10%
氧化铅	可达到约 8%
钛酸铅	可达到约 15%

玻璃粉组合物可以预均化的或混合的粉末形式存在, 它包括以下

重量百分比的氧化铅、氧化硼 ( $B_2O_5$ ) 和二氧化硅 ( $SiO_2$ ) :

氧化铅            约 87-94%

氧化硼            约 6-9%

二氧化硅           可达到约 6%

氧化铅、氧化硼和二氧化硅粉末在约  $550^{\circ}C$  以上的温度下形成了固溶体。玻璃粉组合物的总重量是 PMN 或 PMN-PT 重量的约 1—8%。图 2 示出了玻璃粉组合物的氧化铅 / 氧化硼 / 氧化硅体系的部分三元相图。

除了以下的例外情况之外, 形成钙钛矿的前体粉末和玻璃粉组合物的平均粒度应为约一微米或更小, 并且大于约 0.2 微米。约 20-30% 钛酸钡粉末的粒度应为约 50-100 纳米, 并且更优选可达到约 50 纳米, 以确保被充分地分散于烧结的厚膜介电层中。

配制中加入介质是为了提供合适的沉积性质, 只要在烧结之前, 当沉积的膜被加热时, 这些组分被燃烧或挥发掉, 则该介质不会对烧结的厚膜介电层有明显的影响。但是, 介质的性质对实现无缺陷层的沉积有重要影响, 因为糊的研磨时间会降低糊中的颗粒尺寸。在确定用于无缺陷印刷或沉积的最佳组合物糊时, 粘度以及糊的固液比是重要的参数。在玻璃材料基质上沉积时所需要的最佳粘度和固液比与在陶瓷基质上沉积时的该最佳值不同, 可能是因为这两种基质的微观粗糙度不同。

在配制厚膜介电组合物时, 需要考虑许多因素。当烧结温度降低时, 烧结的厚膜介电层的孔隙度增加, 这是因为烧结过程还需要进一步完善。另外, 烧结的厚膜介电层中的烧绿石相趋于增加。本发明可确保在玻璃材料基质上形成复合厚膜介电层, 而不会产生缺陷比如裂纹和孔隙, 并且该介电层也具有可接受的低相烧绿石含量, 从而分别实现了充足的介电击穿强度和高介电常数。这是通过明智地选择了用

于形成厚膜介电层 16 的厚膜介电层的化学组分和物理性质而实现的。所选择的厚膜介电层的组成当然取决于玻璃材料的组成，它取决于玻璃材料的化学成分是否可与厚膜介电层 16 相互扩散或相互反应。

已发现，以粉末形式被加入 PMN 或 PMN-PT 粉末的钛酸钡可增加电容器的介电击穿强度，所述电容器是通过在复合厚膜介电层 22 的上面沉积金属电极而形成的。当利用这些复合厚膜介电层制造厚膜介电光致发光器件、并且使用交流极性电压脉冲的重复序列驱动该器件时，已发现可明显降低发生介电击穿的几率。尽管该改进的原因尚不完全清楚，但推测是因为通过加入钛酸钡粉末而抑制了不希望的低介电常数相、比如具有烧绿石结构的化合物，从而减少了厚膜介电层的缺陷密度。根据适用于介电材料的电磁理论，在所包括的组成材料一部分是铁电材料并且其它部分是低介电常数材料的复合结构中，两相之间的交界处存在正或负电荷。该聚集的电荷可与化学活性位置有关，并且如果存在电场，则可能聚结介电击穿。因此，抑制低介电常数相会减少介电击穿的可能性。其它的可能性是，复合介电层中的不同晶体或非晶相具有不同的热膨胀性质，并且在与器件制造有关的温度循环过程中，可导致该结构内产生机械应力，从而导致了与介电击穿有关的晶体或结构缺陷。再者，也可能的是，钛酸钡熔合的 PMN 或 PMN-PT 粉末的内在击穿强度高于纯 PMN 或 PMN-PT 粉末的该值，从而有助于改进整体击穿强度。但是，与将钛酸钡粉末加入厚膜介电层有关的介电击穿及其改进原因也可能是上述原因以外的原因。

平滑层 20 优选包括利用溶胶凝胶或 MOD 技术沉积在厚膜介电层 16 上的几个薄层。可配制溶胶凝胶或 MOD 薄层，以提供如申请人共同悬而未决的专利申请 PCT/CA00/00561(本文参考引用其内容)所述的锆钛酸铅 (PZT) 平滑层 20、以及申请人于 2001 年 1 月 17 日提交的共同未决的 US 专利申请序列号 No.09 / 761,971 (本文参考引用其内容)所述的钛酸钡层。简言之，以含有 PZT 的前体增滑溶液形式提供平滑层。通过在合适温度下的烧结，增滑溶液与厚膜组合物反应，从

而有助于填充任何孔和 / 或孔隙并且形成中间区域和 PZT 顶层。用于沉积 MOD 层的 MOD 溶液对玻璃基质材料的影响明显不同于对现有技术所述的铝基质的影响。这些差别的部分原因是由于不同基质材料所利用的厚膜介电焙烧温度不同。不同基质材料的最佳 MOD 溶液粘度也不同。

施加 MOD 薄层可显著地改变其下的厚膜介电层的性质，尤其是当该介电层没有被完全烧结时。尽管 PZT 平滑层 20 通常具有比厚膜介电层 16 低的介电常数，但是发现，在厚膜介电层 16 的顶部沉积 PZT 平滑薄层并且在 650°C 的温度下焙烧、特别是在低于 850°C 的温度下焙烧、尤其是在接近约 650°C 的温度下焙烧该薄层时，可增加复合厚膜介电层 22 每单位面积的电容，所述电容测量是将该复合介电层夹于导电电极之间而进行的。如果沉积其它 PZT 薄层并且依次焙烧，也可发现电容的进一步增加。但是，这与利用具有低介电常数的材料增加复合厚膜介电层 22 的厚度时、电容会降低这一例外的情况相反。因此，当施加 MOD 层时，MOD 沉积步骤有助于复合厚膜介电层 22 的进一步烧结，并且有助于得到可在不超过 650°C 的温度下处理的具有高介电常数的目标复合厚膜结构。迅速地施加非常薄的多层 MOD 层，而不是一层或两层 MOD 层，以实现理想的厚度，从而得到最大的电容。

在本发明的第二实施方式中，可进一步将烧结的复合厚膜介电层 22 本身层叠，以在整个介电结构中提供进一步的周期性变化。在该方式中，沉积并且烧结第一复合厚膜介电层，接着按照需要在第一层上沉积第二复合厚膜介电层等等。本领域技术人员应理解为制成的单层厚度可有变化，只要厚膜介电结构的总厚度是约 10 微米即可。

复合厚膜介电层的介电击穿强度与复合层的具体化学和物理结构有关。介电击穿通常在膜的缺陷或变形处产生。发生介电击穿的可能性取决于存在的缺陷数量，因此，介电击穿可能发生在电致发光显示

器介电层部分的区域中。它也可能受与复合厚膜介电层直接相邻的层的性质、复合介电层内的应力分布、以及环境特别是含有该介电层的电致发光显示器经受的潮湿水平的影响。

根据本发明，通过首先将 PMN 或 PMN-PT 基糊沉积在玻璃材料基质上并且进行烧结来形成厚膜介电层，接着利用金属有机沉积 (MOD) 来沉积 PZT 平滑层 20，以形成复合结构，由此制造了复合厚膜介电层。与玻璃材料基质结合处接近的该复合层成分主要得自初始沉积的 PMN 或 PMN-PT，并且接近其上表面的成分主要是 PZT。在中间区域中，这两种材料互相混合并且反应，形成了可增加介电强度的复合厚膜介电层。

根据本发明构造的电致发光器件的机械完整性取决于玻璃材料基质的物理性质程度、特别是基质的热膨胀系数。热膨胀系数应在约  $4 \times 10^{-6} / ^\circ \text{C}$ — $10 \times 10^{-6} / ^\circ \text{C}$  的范围内，并且优选在约  $5.5 \times 10^{-6} / ^\circ \text{C}$ — $9 \times 10^{-6} / ^\circ \text{C}$  的范围内。如果基质材料相对于复合厚膜介电层的热膨胀系数太低，则介电层可产生裂纹。

总之，本发明的复合厚膜介电层提供了增加的介电和机械强度，并且由此改进了电致发光器件的可靠性。也由此使得减少了厚膜介电层的厚度，节省了成本，并且通过使可得到的施加电压集中在荧光膜而得到了更高的显示亮度。

上述公开的内容概述了本发明。参考以下的具体实施例可更完整理解本发明。这些实施例的描述仅仅是为了解释性的目的，而并非是对本发明范围的限定。形式上的变化和等同物的替代被认为是在该情况下已有暗示或很方便作出。尽管本文利用了特定的术语，但是，该术语是为了描述而非限制。

## 实施例

以下的实施例详细描述了含有本发明复合厚膜介电组合物的电致发光器件的制造和测试结果。

### 实施例 1

如图 1 所示, 利用 US 专利申请 09 / 540,288 所述的常规方法和本申请所述方法的结合, 在由日本 Osaka 的 Nippon Electric Glass Co.Ltd 得到的 2 英寸厘米×2 英寸厘米×0.5 厘米厚的 PP8C 玻璃基质上构造了电致发光器件。该器件的厚膜介电层之间具有如申请人于 2001 年 1 月 17 日提交的共同未决的 US 专利申请序列号 No.09 / 761,971 (本文参考引用其内容)所述的钛酸钡阻挡层以及 0.5 微米厚的硫化锌荧光膜。下电极是金并且透明的上电极是氧化锡铟 (ITO)。

利用形成钙钛矿的粉末前体材料来配制厚膜介电糊, 该前体材料包括 600 克由 Ferro (Niagara Falls, NY USA) 得到的 PMN、18 克氧化铅、20 克钛酸铅和 20 克钛酸钡, 这些化合物均具有约 1 微米的典型颗粒直径, 并且该前体材料还包括由 TPL (Albuquerque, NM, USA) 得到的颗粒直径约 50 纳米的 6 克钛酸钡。将前体材料混入浆液, 所述浆液由 140 克  $\alpha$ -萘品醇、5 克丙酮、4 克 Emphos PS-220 (由 Witco of Houston, TX 得到) 和 4 克二一正一丁基酞酸盐组成, 并且将 15 克 CF7589 玻璃粉 (由 4511 Hyde Park Blvd. Niagara Falls, NY USA 的 Ferro Electronic Materials 得到) 加入该混合物中, 研磨约 2 小时, 直至玻璃粉的粒度减小至约 1 微米。加入前体材料后, 将得到的浆液进一步再研磨 2 小时, 并且接着使之通过 10 微米的过滤器, 以除去大颗粒。利用 3mm 氧化锆研磨球进行研磨, 以使污染最小。将  $\alpha$ -萘品醇中含有 1—3% 乙基纤维素的介质加入过滤的浆液中, 以调节粘度至 30—5000 厘泊。利用 Microtrac 颗粒尺寸分析仪测量的研磨浆液中的平均颗粒直径 (D50) 是 0.63 微米。

将厚膜介电糊网印在金图形化的玻璃基质上。在 120-200°C 的温度下干燥该印刷的基质。印刷第二层并且干燥, 然后根据申请人共同

悬而未决的专利申请 PCT/CA00/00561(本文参考引用其内容)中所述的方法进行均衡的冷压, 并且利用带状炉在 650°C 的峰值烧结温度下焙烧约 30 分钟, 以形成约 10 微米厚的厚膜层。

接着, 也利用申请人共同未决的专利申请 PCT/CA00/00561(本文参考引用其内容)中所述的方法, 将产生锆钛酸铅 (PZT) 的 MOD 溶液旋涂在厚膜层上, 并且在 650°C 下焙烧, 以在焙烧后形成 0.3-1.8 微米厚的层。调节用于第一层的 MOD 溶液的组成, 以使得粘度是 10 厘泊。第一层的厚度是 0.5 微米。利用 X-射线荧光对沉积在玻璃基质上并且焙烧的 MOD 样品的厚度进行测量, 由于厚膜的表面粗糙度和孔隙度的原因, 导致检测到的厚度与厚膜层的实际厚度不同。将 MOD 溶液的粘度调节在 20-40 厘泊的范围内, 并且利用相同的技术测量的第二层的厚度是约 1.5 微米。

在沉积了 PZT 层之后, 利用申请人共同未决的专利申请 PCT/CA00/00561(本文参考引用其内容)中所述的方法沉积了 50-100 纳米厚的钛酸钡薄膜层, 并且也在 650°C 下焙烧。由  $\text{Zns:Mn}$  组成的荧光膜被沉积在钛酸钡层上, 并且依次沉积含有 50 纳米厚氧化铝层的厚膜介电顶层和铟锡氧化物透明导电膜, 以形成器件。通过施加幅值为 220V、脉冲持续时间为 32 微秒并且脉冲重复频率是 240Hz 的交流极性脉冲电压波形来测量该器件。测量的器件亮度是  $3000.\text{cd/m}^2$  并且没有发生介电击穿。

## 实施例 2

除了研磨浆液中  $\alpha$ -萘品醇与其它组分比例增加了约 65%、并且添加了形成钙钛矿的前体材料之后研磨时间是 6 小时而非 2 小时之外, 按照与实施例 1 相同的方式制备了电致发光器件。该器件在焙烧后的厚膜介电层厚度是 13 微米, 并且 PZT 层的厚度在 0.3-1.8 微米之间。在与实施例 1 相同的测试条件下, 测量的亮度是约  $3000.\text{cd/m}^2$  并且没有发生介电击穿。



### 实施例 3

除了将 Ferro Electronic Materials 的 CF7567 玻璃粉而非 CF7583 玻璃粉加入糊配方中之外, 按照与实施例 2 相同的方式制备了电致发光器件。CF7567 玻璃粉与 CF7583 玻璃粉的区别在于: CF7583 具有 372°C 的软化温度和 480°C 的密封温度, 而 CF7567 具有 358°C 的软化温度和 420°C 的密封温度。该器件的性能与实施例 2 得到的器件的性能相似。

### 实施例 4

除了利用 Ferro Electronic Materials 的 EG2012 玻璃粉代替 CF7583 玻璃粉之外, 按照与实施例 2 相同的方式制备了电致发光器件。EG2012 玻璃粉与 CF7583 玻璃粉的区别在于: EG2012 具有 350°C 的软化温度和 410°C 的密封温度。该器件的性能与实施例 2 得到的器件的性能相似。

### 实施例 5

除了在添加形成钙钛矿的前体材料之后研磨时间是 16 小时而非 2 小时之外, 按照与实施例 1 相同的方式制备了电致发光器件。利用 Microtrac 分析仪测量的减小的平均粒度 (D50) 是 0.51。该器件的性能与实施例 2 得到的器件的性能相似。

### 实施例 6

除了形成钙钛矿的前体材料中钛酸铅的量从 20 克增加至 60 克之外, 按照与实施例 1 相同的方式制备了电致发光器件。该器件的亮度稍低于实施例 1 的该值。

### 实施例 7

除了形成钙钛矿的前体材料中氧化铅的量从 18 克增加至 27 克之外, 按照与实施例 1 相同的方式制备了电致发光器件。该器件的亮度

稍低于实施例 1 的该值。

#### 实施例 8

除了不以形成钙钛矿的前体混合物形式添加钛酸钡之外，按照与实施例 2 相同的方式制备了电致发光器件。该器件的性能是：介电击穿电压在一定程度上低于实施例 2 的该值。

#### 实施例 9

除了加入至形成钙钛矿的前体混合物中的 1 微米尺寸的钛酸钡钙量是 36 克而非 20 克之外，按照与实施例 2 相同的方式制备了电致发光器件。该器件的亮度稍低于实施例 2 的该值。

#### 实施例 10

除了加入至糊浆液中的玻璃粉量是 36 克而非 15 克之外，按照与实施例 2 相同的方式制备了电致发光器件。该器件的亮度稍低于实施例 2 的该值。

#### 实施例 11

除了基质是热膨胀系数（TCE）为  $6.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  的玻璃陶瓷材料而非 PP8C 玻璃之外，按照与实施例 1 相同的方式制备了电致发光器件。PP8C 玻璃的热膨胀系数是  $8.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。该器件的性能与实施例 1 相似。在由 Hillsboro 的 Asahi Glass Electronic Materials 得到的 PD200 玻璃基质材料（热膨胀系数是  $7.9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ）上构造的另一个器件也具有与实施例 1 器件相似的性能。

#### 实施例 12

除了两个基质是含有硅、铝、镁、锌和钛的氧化物并且 TCE 分别是  $3.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  和  $4.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  的玻璃陶瓷材料，第三个基质是含有锂、铝和硅的氧化物并且 TCE 小于  $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  的玻璃陶瓷材料之外，按照与实施例 1 相同的方式制备了三个电致发光器件。发现在处理之

后厚膜介电结构有裂纹，这表明玻璃的 TCE 不在合适的范围内。

### 实施例 13

除了在沉积 PZT 之前厚膜层的厚度是 17 微米、用于沉积第一和第二 PZT 层的 MOD 溶液具有 20 厘泊的粘度、第一 PZT 层的厚度是 0.8 微米并且第二 PZT 层的厚度是 0.6 微米之外，按照与实施例 1 相同的方式制备了电致发光器件。通过显微观察发现，该工艺得到的器件的复合介电结构比实施例 1 器件的复合介电结构更多孔。该器件也具有损耗因素（该复合介电层在 1000 Hz 频率下的介电衰减因子是实施例 1 器件该值的约 10 倍，并且与实施例 1 相比，当驱动电压增加时，开启亮度更平缓）。通过正好在电致发光器件的厚介电层上而非含发光材料的薄膜结构上沉积导电的电极、并且测量所得到的电容器的复数电阻抗来测量损耗因素。尽管该器件的性能比实施例 1 器件的性能差，但是用于制造该器件的 MOD 方法是有优势的，因为它便于使用在空气中更稳定的 MOD 溶液。

### 实施例 14

利用烧结的 PMN 层和溶胶凝胶或 MOD 得到的 PZT 层的交替层制造了多层复合结构，以改进由此在玻璃基质上制造的电致发光器件的强度、稳定性和操纵性能。认为该改进是由于进一步烧结 PMN 层的同时焙烧 PZT 了所导致的。多层结构提供了更紧密的接触，并且 PMN 和 PZT 前体材料之间的相互作用更强，进一步烧结 MPN 并且减少了复合介电结构的孔隙度，从而减少了裂纹的发生几率，并且当将其用于 TDEL 器件中时，改进了其抗介电击穿的能力。

参考图 1，利用申请人的 US 专利申请 09 / 540,288（本文整体参考引用该文献）所述的常规方法和本申请所述方法的结合，在由 Hillsboro, Oregon 的 Asahi Glass 得到的 5 厘米×5 厘米×1.8 毫米厚的 PD200 玻璃基质上构造了电致发光器件。该器件的厚膜介电层之间具有如申请人于 2001 年 1 月 17 日提交的共同未决的 US 专利申请序

列号 No.09 / 761,971 (本文参考引用其内容)所述的钛酸钡层和 0.5 微米厚的锰激活的硫化锌荧光膜。下电极是通过印刷含金的 TR1207 糊(得自于 Tanaka Kikinzoku International of Tokyo, Japan) 并且焙烧而形成的 0.9 微米厚的金, 并且上电极是氧化锡铟。

通过以下过程形成多层复合厚膜介电层。在已施加了下电极的基质上, 通过印刷形成了与实施例 1 相似的约 5 微米厚的第一厚膜层, 并且通过压制和在 700°C-720°C 的温度范围内焙烧约 18 分钟来使之致密化。利用 PMN 粉末的混合物制备了用于该层的厚膜糊, 所述粉末的一部分具有 d50 是 0.45 微米并且 d90 是 0.63 微米的颗粒尺寸分布特性, 而另一部分具有 d50 是 0.36 微米并且 d90 是 0.63 微米的颗粒尺寸分布特性。该粉末的重量混合比率是约 1.14: 1, 并且被用于通过实施例 1 所示的方式来配制糊。通过分别在行星式球磨混料器中研磨 2 小时和 16 小时来制备该粉末。接着, 沉积 0.5 微米厚的 PZT 层并且在约 700°C 下内焙烧约 7 分钟。除了将 MOD 溶液的粘度调节至约 9-15 厘泊的范围内之外, 利用与实施例 1 所述的 MOD 工艺来沉积 PZT。

接着, 将厚度也为约 5 微米的第二厚膜层沉积在第一厚膜层上, 以形成多层复合厚膜介电层。利用与第二步骤相同的工艺、在第二厚膜层上沉积 0.5 微米厚的第二 PZT 厚膜层。利用相同的工艺施加第三 PZT 层, 以使最上层的 PZT 层增加至约 1 微米的厚度。在该工艺的重复焙烧过程中, 发生了 PMN 和 PZT 层的互相混合和互相扩散。在显微镜下观察时, 发现完成的介电结构没有裂纹。

除了测量的该器件的电压幅值比 154V 的阈值电压高 60V 之外, 利用实施例 1 所定义的测试过程来测试完成的 TDEL 器件。亮度是 3900 坎德拉 / 平方米并且具有高的均匀性。

## 实施例 15

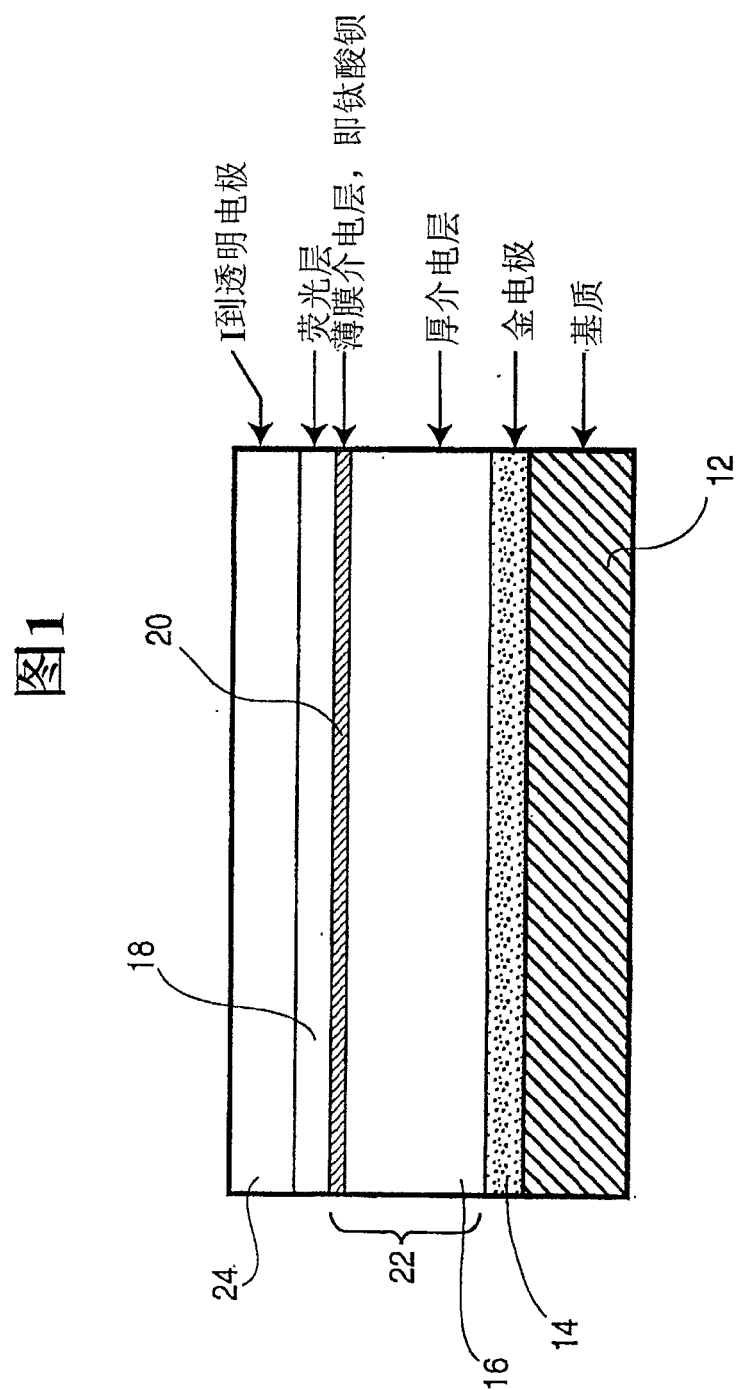
以下的实施例将解释本发明可赋予在陶瓷基质以及玻璃基质上加工成的 TDEL 显示器介电裂纹减少这一优点。在实施例 14 的器件中，形成的多层复合厚膜介电层包括两个厚膜层。第一层的焙烧温度比第二层的低，以避免因为历经多次焙烧而被过多烧结。对于用于低温焙烧的厚膜糊配方而言，应指出的是，在高温下焙烧过长的时间会导致介电层的有效介电常数的降低，由此导致器件的性能降低。

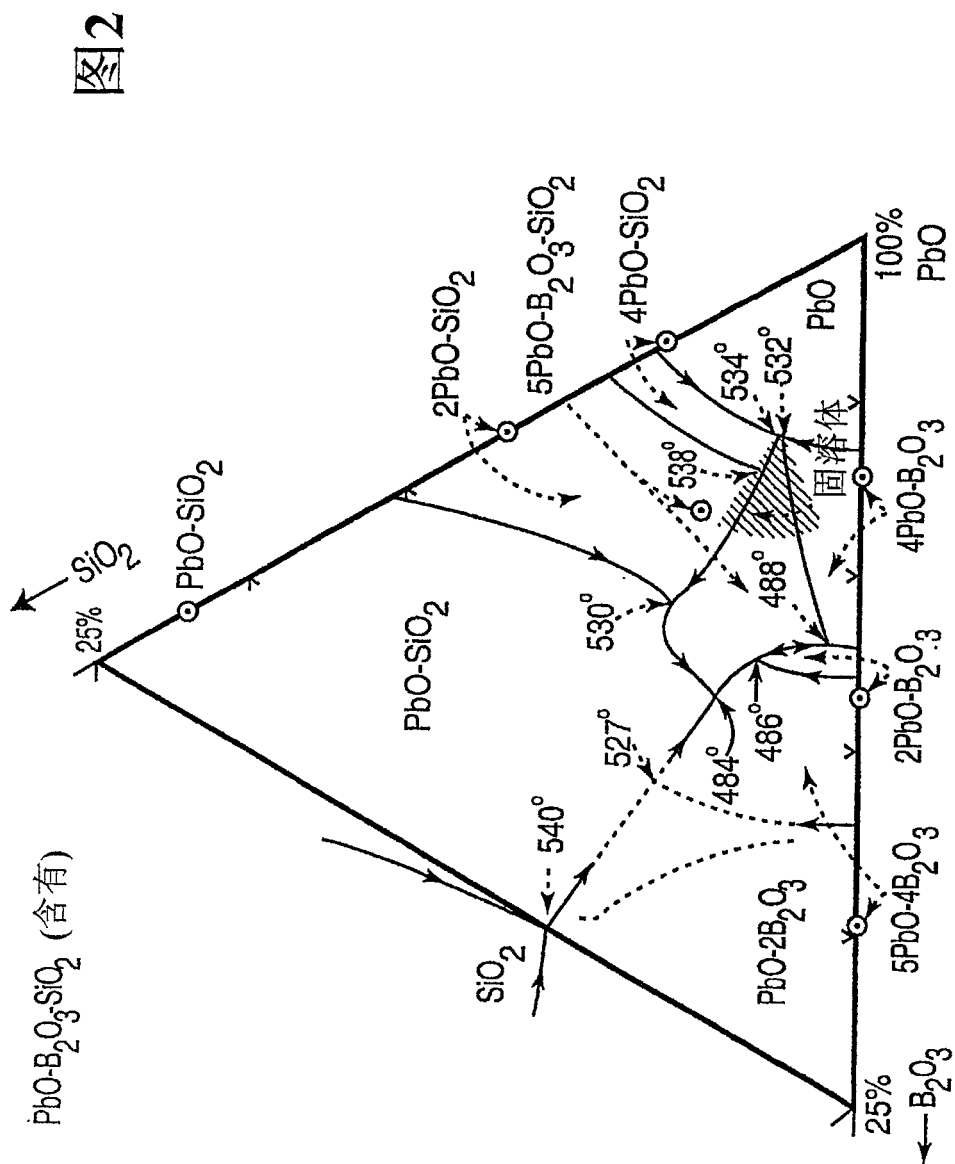
该 TDEL 器件被形成于 5 厘米×5 厘米×1 毫米厚并且利用金形成的下电极图形化的铝基质上。利用与实施例 14 相似的工艺在图形化的基质上形成了多层复合厚介电层。利用得自于 Heraeus Incorporated of Conshohocken, PA 的 CL90-7239 印刷了第一厚膜层，并且其厚度是约 9 微米。通过 600°C 下焙烧约 15 分钟来使之致密化。接着，利用 MOD 溶液的粘度被调节至约 20 厘泊的 MOD 工艺来施加 PZT 层。通过 X-射线荧光分析可知，沉积于玻璃基质上但是没有被干燥的该相似层的额定厚度是约 1 微米。接着印刷第二厚膜层，在 850°C 下进行约 15 分钟的焙烧和致密化。接着按照实施例 14 的方式施加两层以上的 PZT。在显微镜下观察时，发现完成的介电结构没有裂纹。

按照实施例 14 的方式在介电层上沉积 100-200 纳米厚的钛酸钡层，接着利用 US 专利申请 09 / 798,203（本文整体参考引用其内容）所述的方法来施加 400 纳米厚度的铕激活的硫代铝酸钡荧光膜。在该荧光膜上，沉积 50 纳米厚的铝层和氧化铟锡上电极层，从而完成了该器件的制造。

利用实施例 1 的方法测试该器件并且测量的亮度是 146 坎德拉 / 平方米。而且，当施加高达至少 300V 的电压时，器件没有发生击穿。

尽管已详细地描述了本发明的优选实施方式，但应理解为本领域技术人员可在不背离本发明实质的情况下可作出改变，本发明的范围由所附的权利要求书来限定。





专利名称(译)	用于电致发光显示器的低焙烧温度的厚膜介电层		
公开(公告)号	<a href="#">CN100589672C</a>	公开(公告)日	2010-02-10
申请号	CN02825726.X	申请日	2002-12-16
[标]申请(专利权)人(译)	伊菲雷技术公司		
申请(专利权)人(译)	伊菲雷技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	伊菲雷知识产权公司		
[标]发明人	李武 吴承熙 杨迈之 吴兴炜 李成义 丹尼尔J西尔 威廉M斯迈 叶羽丰 张辉		
发明人	李武 吴承熙 杨迈之 吴兴炜 李成义 丹尼尔·J·西尔 威廉·M·斯迈 叶羽丰 张辉		
IPC分类号	H05B33/10 H05B33/14 C03C8/16 C03C8/14 C03C8/20 C03C17/36 H05B33/22		
CPC分类号	H05B33/10 C03C2217/475 H05B33/22 C03C8/14 C03C2217/948 Y10S428/917 C03C17/36 C03C8/16 C03C17/3671 C03C2217/452 H05B33/145 C03C8/20 Y10T428/25 Y10T428/265		
代理人(译)	郭国清		
优先权	60/341790 2001-12-21 US		
其他公开文献	CN1606897A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及一种用于电致发光显示器的低焙烧温度的复合厚膜介电层。该复合厚膜介电层包括：(a)厚膜组合物的下部区域层，它包括：铌镁酸铅(PMN)、铌镁酸铅-钛酸铅(PMN-PT)、钛酸铅、钛酸钡和氧化铅中的一种或多种；含有氧化铅、氧化硼以及二氧化硅的玻璃粉组合物；(b)上部区域，它包括锆钛酸铅(PZT)和/或钛酸钡的至少一层，以及(c)含有(a)和(b)复合层的中间复合区域。



