

(19)
(12)

(KR)
(A)

(51) . Int. Cl.⁷

H05B 33/22

H05B 33/10

H05B 3/14

C03C 8/16

(11)

10-2004-0076873

(43)

2004 09 03

(21) 10-2004-7009855

(22) 2004 06 21

2004 06 21

(86) PCT/CA2002/001932

(87)

WO 2003/056879

(86) 2002 12 16

(87)

2003 07 10

(30) 60/341,790 2001 12 21 (US)

(71) 8 3 4 10102-114

(72) 6 1 8 40

5 4 5 가 303-2100

2 2 4 , 220

6 2 2 50

5 3 9 가 #2107 325

6 3 8 489

7 2 3 27

9 1 6 1406 263

1 3 3 2030-68

(74)

:

(54) 가

a) (b) ; (b) ; (c) (

1

가 , , 가 .

) (thick dielectric electroluminescent; TDEL) (flat panel display
 . TDEL (row electrode) (thick
 film) (phosphor film) /
 (column electrode)

(firing) , 가 (sinter)
 (aspect) , (crack) (void) (pyrochlore content)
 5.5×10^{-6} / 9×10^{-6} / 4×10^{-6} / 10×10^{-6} / ,
 ,
 ,
 DEL TDEL , 가 (low cost) T
 TDEL ,
 3 , 3 TDEL
 (composition) , 2 , (precursor)
 , (smoothing composition) TDEL 650
 ,
 T , PMN PMN-NT PZT PMN PMN-NT , PZ
 (strength) , (stress)
 ,
 ;
 (a) (PMN), - (PMN-PT), ,
 ;
 (b) (PZT) / ;
 (c) (a) (b)
 ,
 ,
 ,
 ,
 85-95 % (PMN) - (PMN-PT) ;
 10 % ;
 15 % PMN PMN-PT 20% ;
 0.2 1 TDEL 가 50
 100 ,
 (vehicle)

, 20-30% 가 50 가 0.2
1 8 % 가 .

가 0.2 1 85-95 % (PMN)
 - (PMN-PT) ;

10 % - 20% 가 50nm
가 0.2 1 - ;

가 0.2 1 15 %

가 0.2 1

PZT /
, 가 , 650 (layer
ing).

550 (solid solution), 87-94 %
6-9 % 6 % 4 6%가 (pre-homogenized) PMN
.
PMN-PT 1-8% , ,
가 가 , ,

(PZT) / (pore) 650
PZT - - - - - MOD

가 0.2 1 ; 85-95 % (PMN)
 - (PMN-PT) ;

10 % - 가 0.2 1 20% - ; 가 50nm

가 0.2 1 15 %

가 0.2 1

650

85-95 % (PMN) - (PMN-PT) ;
 - 10 % ;
 - 15 % , , PMN PMN-PT
 20% 가 50 100 , ,
 가 , , ,
 a) - 85-95 % (PMN) - (PMN-PT) ;
 - 10 % ;
 - 15 % , , PMN PMN-PT
 가 0.2 1 , , 20% 가
 50 ;
 b) - 87 94% ;
 - 6 9% ;
 - 6% , , 가 0.2 1.0 ;
 c) a) ; 1 8% b)
 d) c) ;
 e) d) 650 ;
 f) e) 650
 TDEL 가 .
 , TDEL TDEL 가 .
 2 , TDEL ,
 2 , TDEL ,
 TDEL ,
 ,
 ,
 ,
 ,
 1 , ,
 (a) (PMN), - (PMN-PT), ,
 ;
 (b) (PZT) / ;
 (c) (a) (b) , ,

(16) ,
650
, , (PMN), (PMN-PT),
(PbO)

, , , , 550
, , (16)
,

N PMT-PT , 85% 95% PM

10%
8%
15%
,

(B₂O₅) (SiO₂)
87% 94%
6% 9%
6%
,

PMT-PT 550 / / PMN
ternary phase 1% 8% 2 50 100 1 30%, 0.2
50
,

(formulation) 가
(burned) 가
(milling time) 가
(fraction) 가
(micro-roughness) 가
,

, (trade-off) 가
가
가
가
,

(16)

(chemical species)

(16)

PMN PMN-PT

가

(22)

가

가

가

가

가 PMN

PMN-PT

PMN

PMN-PT

(20)

MOD

MOD

(16)

PCT/CA00/00561(

(PZT)

(20)

2001 1 17

09/761,971 (

PZT

)

PZT

MO

D

MOD

MOD

MOD

가

PZT

(20)

(22)

(16)

(22)

가

(22)

가

PZT

650

(22)

650

(capacitance)

MOD

2

가

(22)

가

2

가 10

1

가

가

PT

PZT

(20)

PMN

PMN-PT

(MOD)

PMN-

PZT

2

가 가

$$-6 / \quad 9 \times 10^{-6} / \quad . \quad 4 \times 10^{-6} / \quad 10 \times 10^{-6} / \quad , \quad 5.5 \times 10$$

가 가

1

1 , , ,
td.) 2001 1 17) .
x 2 x 0.5 0.5
09/540,288
(Nippon Electric Glass Co. L.
PP8C
09/761,971 ((ITO) .

8

120 200
PCT/CA00/00561(
(isostatically)
10

, MOD 2 - (PZT) PCT/C
A00/00561()
650 , 10 , 10 1 . 1 . 1 .
, MOD x 1 . 0.5 .
MOD . MOD 20 40 .
, 2 1.5 .

PZT , 50 100 PCT/CA00/
00561() 650
. ZnS:Mn , 50
20 , 32 가 240 Hz 가
3000 cd/m²,
2

가 2 6 65% 1 가
1 가 13 , 3000 cd/m² PZT 가 0.3 1.8
3

가 (Ferro Electronic Materials) CF7583 CF7567
372 가 480 , 2 CF7567 CF7583 가
CF7583 ,
4

CF7583 EG2012 EG2012 가 410 , 2
CF7583 2 가 350
5

가 2 16 , 1
1 (D50) 가 0.51
6

1 20 1 60 가 ,
7

18 27 가 , 1 1
8

가 2 , 2
9

가 1 , 20 36
2
10

가 15 36 , 2

11

PP8C (TCE)가 6.4×10^{-6} / PP8C TCE가 8.2×10^{-6} / . 1
가 . (Asahi Glass Electronic Materials) T
CE가 7.9×10^{-6} / PD200 1 가 .

12

2 TCE가 3.6×10^{-6} / , 4.0×10^{-6} / ,
 , 3 TCE가 1×10^{-6} / ,
 , 1 .
 , TCE가

13

14

PMN
PZT
PM
N
가
PMN
PZT
TDEL
1
1
5
× 5
× 1.8
PD200
09/761,971 (0.5
09/540,288 ()
2001 1 17)

(Tanaka Kikinzoku International) TR1207 0.9
 1 1 5
 720 0.63 d90 18 , , , 700
 d50 0.45
 d90 1 0.36 1.14:1
 PMN .
 1 2 16
 PZT 0.5 PZT 700 7
 1 MOD , MOD 9 15

(57)

1.

- (a) (PMN), - (PMN-PT), , ;

(b) (PZT) / ;

(c) (a) (b)

2.

1 , , ;

- 85-95 % (PMN) - (PMN-PT) ;

- 10 % ;

- 15 % PMN PMN-PT
가 0.2 1 , , 20% 가 50
100 ;

가 0.2 1 ;

3.

2 , 20-30% 가 50 100

4.

3 , 20-30% 가 50

5.

4 , 87-94 % , 6-9 % 6
%

6.

5 , 4 6 %

7.

6 , 550

8.

7 , , , ,
가

9.

2 , , ,

10.

2 , 가 0.2 1 8 %

11.

1 ,

12.

11 , 4×10^{-6} / 10×10^{-6} /

13.

12 , 5.5×10^{-6} / 9×10^{-6} /

14.

12 , , ,

15.

a) - 85-95 % (PMN) - (PMN-PT) ;
- 10 % ;

- 15 % , PMN PMN-PT
 가 0.2 ; 20% 가
 50 100 ;

b) - 87 94% ;
 - 6 9% ;
 - 6% , 가 0.2 1.0 ;

c) ; 1 8% b) a)

d) c) ;
 e) d) 650 ;
 f) e) 650

16.

15 , PZT

17.

,

85-95 % (PMN) (PMN-PT) ;
 10 % ;
 15 % , PMN PMN-PT
 가 0.2 ; 20% 가
 50 100 ;

18.

17 , 20-30% 가 50

19.

18 , 가 0.2 1 8 %

20.

가 0.2 1 (PMN-PT) ; 85-95 % (PMN)
 - - ;
 10 % ; 20% 가 50 100nm
 가 0.2 1 ;
 가 0.2 1 ;

21.

20 , 가 0.2 1 8 %

22.

21 , 20-30% 가 50

23.

22 , 87-94 % , 6-9 % 4-6
% .

24.

20 , PMN PMN-PT 1-8%

25.

20 , ,

26.

a) - 85-95 % (PMN) - (PMN-PT) ;
 - 10 % ;
 - 15 % , PMN PMN-PT 20% 가
 50 가 0.2 1 ; 100 ;

b) - 87 94% ;
 - 6 9% ;
 - 6% , 가 0.2 1.0 ;

c) a) 1 8% b)

27.

26 , a) b)

28.

27 , ,

29.

28 , 650

30.

29 , 4×10^{-6} / 10×10^{-6} /

31.

30 , 5.5×10^{-6} / 9×10^{-6} /

32.

30 , ,

33.

1

34.

35.

$$34 \quad , \quad 4 \times 10^{-6} / \quad 10 \times 10^{-6} /$$

36.

34 35 , 1 2

37.

36

38.

37 , 2 2 PZT

39

38 PZT 1

40.

39 , PZT

41.

40 ,

42.

48

43.

44

44.

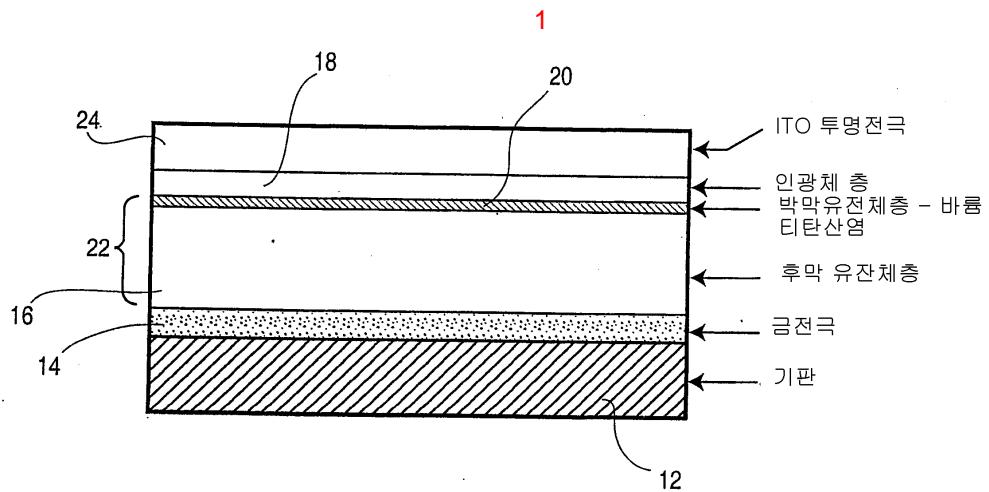
45

34 44

46.

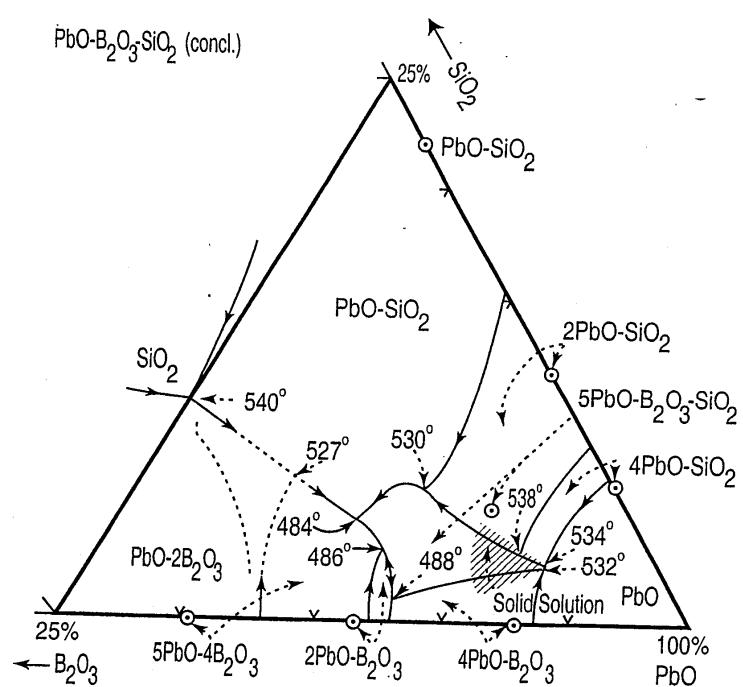
1

2



1

2



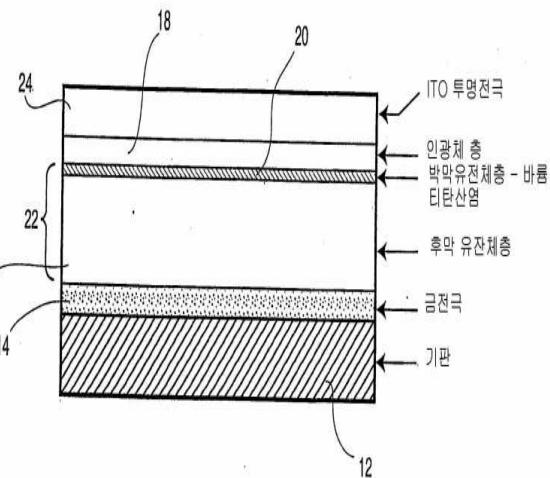
专利名称(译)	用于具有低烘烤温度的电致发光显示装置的膜介电层		
公开(公告)号	KR1020040076873A	公开(公告)日	2004-09-03
申请号	KR1020047009855	申请日	2002-12-16
[标]申请(专利权)人(译)	IFIRE IP CORP		
申请(专利权)人(译)	异化了的孩子皮细胞操作		
当前申请(专利权)人(译)	异化了的孩子皮细胞操作		
[标]发明人	LI WU 리우 AHN SUNGIL 안성일 YANG MAIZHI 양마이지 WU XINGWEI 우싱웨이 LEE SEONGEUI 세일 데니얼 제이 SMY WILLIAM M 스미 윌리엄 엠 YUFENG YE 유펑에 ZAHNG HUI 장후이		
发明人	리우 안성일 양마이지 우싱웨이 이성위 실레다니엘제이 스미윌리엄엠 유펑에 장후이		
IPC分类号	H05B33/22 H05B3/14 H05B33/10 C03C8/20 C03C17/36 C03C8/16 C03C8/14 H05B33/14		
CPC分类号	H05B33/10 H05B33/22 C03C2217/475 C03C2217/948 C03C8/14 Y10S428/917 C03C17/36 C03C8/16 C03C17/3671 C03C2217/452 H05B33/145 C03C8/20 Y10T428/25 Y10T428/265		
代理人(译)	LEE , JAE MIN		
优先权	60/341790 2001-12-21 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提高可靠性。另外，节约成本能够降低厚膜电介质层的厚度，并且提供实现更高的显示亮度使用施加的电压电位施加到荧光体层的浓度的能力。前面的描述已经概括地描述了本发明。通过参考下面的具体实施方案可以获得更具体的理解。这些实施方案仅用于说明目的，并不意图限制本发明的范围。由于可以建议或认为各种情况是有利的，因此预期形式和等同性的变化。尽管这里使用了特定术语，但是它们在意义上是描述性的而不是限制性的。例子 以下实施例详细说明了具有本发明的复合厚膜电介质组合物的电致发光元件的制造和试验结果。例1 使用的通用方法，由日本电气硝子，大阪，日本位于伴侣有限公司（日本电气硝子株式会社制）

×2英寸×厘米制造的形成为2英寸PP8C厘米的玻璃基板×厚从获得0.5厘米上。本申请人的未决设备年1月17日提交的，2001年的美国专利申请09/761 971号呼叫（该专利申请的内容通过引用并入本文）的厚电介质层和在0.5微米厚度中的硫化物被描述在磷化锌层之间提供钛酸钡阻挡层。下电极是金，上透明电极是氧化铟锡（ITO）。厚膜电介质糊剂铁的（纽约州尼亚加拉瀑布）（铁），则600克PMN之一，18 geuraem氧化铅，20g的钛酸铅和20克的钛酸钡的从获得的-所有这些都是典型的颗粒大小（粒径）为约1微米为-，并且加入作为钙钛矿形成从TPL（US nM的阿尔伯克基夸克）得到的粉末前体和包括约6g粒径的钛酸的约50纳米钡<<前体材料是（从witko休斯敦的（Witco的），德克萨斯获得的一个） α -萜品醇（ α -萜品醇），…，M-POS PS-2205克丙酮，4克和脱4克140克日元-是混合到由邻苯二甲酸丁酯，其在这里从15克CF7589的玻璃料（纽约州尼亚加拉瀑布，海德公园大道铁电默里层材料（铁电材料在4511该材料）中得到的溶液中的浆液）加入并研磨约2小时，直至玻璃料粒度减小至约1微米。将添加前体材料的所得浆料进一步

粉碎另外2小时，然后通过10微米过滤器以除去大颗粒。使用氧化锆3mm球磨机进行研磨以使污染最小化。通过加入由1至3%乙基纤维素在 α -萜品醇中组成的Bechle将过滤的浆料的粘度调节至30至5000厘泊。通过微跟踪粒度分析仪在粉碎的浆料中测量的颗粒的平均尺寸（D50）为0.63微米。将厚膜电介质浆料丝网印刷在金图案化的玻璃基板上。将印刷基板在120°C至200°C下干燥。第二层是根据在打印中描述并干燥接下来，沉积膜未决的专利申请PCT本申请人的/CA00/00561的方法平衡感知（该专利申请的内容是并入本文参考）（等压）压缩冷，然后使用带式炉进行约30分钟烘焙，对在650°C的最高烧结温度下形成约10微米厚的厚膜层。接着，对第二层的锆酸铅，以产生MOD的解决方案-钛酸铅（PZT）也在共同未决的专利申请PCT本申请人的/CA00/00561（该专利申请的内容是并入本文参考）使用所述方法，在厚膜层上施加旋涂并在650°C下烘烤，以在烘烤后形成厚度为0.3-1.8微米的层。调节第一层MOD溶液的组成，使粘度为10厘泊。第一层的厚度为0.5微米。厚度测量结果相对于沉积并烘烤，通过使用X射线荧光进行的玻璃基板上的MOD样品，厚膜层的实际厚度，发现变化，由于表面粗糙度的孔隙率和后帘。该溶液的MOD粘度调节为20~40厘米的范围内泊，使用相同的测量技术测量所述第二层的厚度为大约1.5微米。淀积PZT层，从申请人碳酸盐薄PCT使用中所描述的方法中的厚度/CA00/00561的50至100纳米钡茶专利申请之后（该专利申请的内容是并入本文参考）然后在650°C下烘烤。的ZnS:Mn荧光粉层由钛酸钡的沉积层上，包括在氧化铝层的50纳米的厚度和膜中的上薄膜电介质层为氧化铟锡透明导体是在该顺序以形成元件层压。元件的振幅是通过应用220伏测试，32微秒的脉冲持续时间和交替极性的脉冲电压波形的脉冲重复率是240赫兹。测量器件的亮度为3000cd/m²，并且没有发生介电击穿。例2电场为是实施例1中，除了使用 α -萜品醇与其它组分在研磨的浆液在研磨时间的百分比增加至大约65%，此外，钙钛矿形成前体材料的两个小时，而不是6小时后从而构成发光元件。在该装置中烘烤后的厚膜层厚度为13微米，PZT层的厚度为0.3-1.8微米。在与实施例1相同的测试条件下，亮度约为3000cd/m²，并且没有发生介电击穿。例3类似于实施例2构造电致发光器件，不同之处在于将CF7567玻璃料添加到糊剂配方中而不是来自Ferro Electronic Materials的CF7583玻璃料。CF7583是软化点和密封温度372°C/480°C，CF7567 CF7567是玻璃料和玻璃料在CF7583 358°C，该软化温度和密封温度为420°C是彼此不同的。该装置的性能类似于实施例2的装置的性能。例4除了使用来自Ferroelectronic Materials的EG2012玻璃料代替CF7583玻璃料之外，如实施例2中那样构造电致发光器件。EG2012与EG2012玻璃料和CF7583玻璃料的不同之处在于软化温度为350°C，密封温度为410°C。该装置的性能类似于实施例2的装置的性能。例5除了将加入钙钛矿的前体材料后的浆料粉碎16小时而不是2小时之外，如实施例1中那样构造电致发光器件。这通过Microtach分析仪测量的平均粒度（D50）降低至0.51。该装置的性能类似于实施例1的性能。例6如实施例1中那样构造电致发光器件，不同之处在于钙钛矿形成前体混合物中钛酸铅的量从20克增加到60克。该器件的亮度略低于实施例1中器件的亮度。例7除了将形成钙钛矿的前体混合物中的氧化铅的量从18克增加到27克之外，如实施例1中那样构造电致发光器件。该器件的亮度略低于实施例1中器件的亮度。例8除了不添加钛酸钡作为形成钙钛矿的前体混合物之外，如实施例2中那样构造电致发光器件。该器件的性能略低于实施例2的介电击穿电压。例9如实施例2中那样构造电致发光器件，不同之处在于将添加到形成钙钛矿的前体混合物中的1微米钛酸钡粉末的量改变为36克而不是20克。该器件的亮度略低于实施例2中器件的亮度。例10如实施例2中那样构造电致发光器件，不同之处在于将添加到浆料浆料中的玻璃料的量改变为36克而不是15克。该器件的亮度略低于实施例2中器件的亮度。例11不同之处在于与玻璃-陶瓷材料基片具有代替玻璃PP8C 6.4×10 -6 /°C，将其配置成将所述EL器件与第一实施例中的热膨胀系数（TCE）。PP8C的TCE为8.2×10 -6 /°C。该装置具有与实施例1的装置类似的性能。自Asahi Glass电子默里层材料希尔斯伯勒的（旭硝子电子材料有限公司），并且还具有类似于实施例1的装置的性能。可用的，其他设备被配置为TCE的PD200的玻璃基板是7.9×10 -6 /°C。例12如图2所示，各基板3.6×10 -6 /°C的TCE的，4.0的铝与硅，镁，锌，和玻璃-陶瓷材料包含氧化钛×10 -6 /°C，和根据权利要求31的基片的TCE除了使用含有锂，铝和氧化硅的玻璃陶瓷材料之外，以与实施例1相同的方式构造发光器件。观察到厚膜介电结构在处理后破裂，表明玻璃的TCE不在正确的范围内。例13用于沉积第一和第二PZT层的MOD膜的粘度为20厘泊，第一PZT层的厚度为0.8微米，2> PZT层为0.6微米，电致发光器件如实施例1中那样构建。根据显微镜检查，该处理为复合介电结构中的器件提供了比实施例1更多的孔。该装置也比逐渐约10倍的亮度更时的增加与在高复杂的介电层的一个1000赫兹频率（介电损耗因子）的损耗角正切的装置相比，实施例1的驱动电压比实施例1的装置的情况下开启特性。的损耗角正切通过用对含荧光体结构，而不是用于EL器件直接，和所得电容器的厚膜电介质的顶部上沉积一导电薄膜测量电极的复电阻抗（复电阻抗）来确定。尽管所述装置的实施例1的器件的性能的性能，但差，MOD法用于制造该装置的优点在于：使用稳定的空气（空气稳定的）是更高MOD溶液容易。例14为了提高强度，可靠性和在玻璃基板上制作的电致发光器件的性能，使用由烧结溶胶凝胶或MOD层和PMN制备的多层混合结构形成PZT层的交替层。据信这种改进是由于在PZT层烘烤过程中PMN层的额外烧结。通过提供更紧密的接触和PMN和PZT前



体材料之间的更大相互作用，当烧结进一步PMN和减小在复合电介质结构中的孔的多层结构，其结果是已安装了TDEL设备上的所述多层结构减少裂缝的发生率并提高对介电击穿的耐受性。该专利申请的内容已经在报价被配置，通过并入本文中），一般过程，5厘米×5cm的×1.8 milrimiteo PD200的玻璃厚度在俄勒冈希尔斯伯勒位于使用来自Asahi Glass获得的基板的所公开的。该装置在2001年1月17日提交的美国专利申请No.09 / 761,971中公开，其内容通过引用结合在此，并且厚度为0.5微米。在锰活化的硫化锌磷光体层之间的Lt; RTI ID = 0.0>钛酸钡阻挡层。下电极是一田中kikin joku国际（田中贵金属国际）和金0.9微米厚印刷TR1207含金浆料烘焙以形成可从日本东京的上电极中的一个，被氧化铟锡。通过下述方法形成多层复合厚膜介电层。实施例类似于至约5微米具有如在第一被印刷在基板上，并在其上的下电极涂层中记载的厚度的第一厚膜层，和致密化通过压缩，在700°C至720°C范围内约18分钟烤了一会儿。该层PMN，其特征在于具有0.45微米的粒度分布和通过具有D50的d90和0.63，另一0.36微米D50的粒度分布和0.63 D90的特征的厚膜糊制备粉末。将粉末以约1.14：1的重量比混合，并如实施例1所述用于配制糊剂。通过在差示球磨机中分别研磨2小时和16小时来制备粉末。接下来，沉积0.5微米厚的PZT层并在约700°C下烘烤约7分钟。使用实施例1中描述的MOD方法沉积PZT，但调节MOD溶液使其粘度在约9至15厘泊的范围内。然后在第一厚膜层上沉积第二厚膜层，再次约5微米厚，以形成多层复合厚膜电介质。使用与第二步骤相同的工艺将第二0.5微米厚的PZT层沉积在第二厚膜层上。使用相同的工艺施加第三PZT层，以将顶部PZT层的厚度增加至约1微米。在该过程中的重复烘焙过程中，发生PMN层和PZT层的混合和相互扩散。当在显微镜下检查时，完成的介电结构没有裂缝。使用实施例1中描述的测试程序测试完成的TDEL装置，但使用比装置中测量的154伏的阈值电压高60伏的电压幅度。亮度约为3900cd / m²，均匀度高。例15以下实施例说明本发明提供了减少在玻璃基板上加工的TDEL显示器件以及陶瓷基板中的介电裂缝的优点。与实施例14的器件类似，提供两个厚膜层以形成多层复合厚膜介电层。由于第一层经受大量烘焙处理，因此烘焙在低于第二层的温度下进行，以避免第一层的过度烘烤。由于配制用作低温烘焙厚膜浆料，将其在高温下的长时间烘烤过度发现它降低了装置的性能的电介质层和劣化有效介电常数。TDEL器件在5cm×5cm×1mm厚的氧化铝基板上制造，该基板用金底电极构图。使用类似于实施例14中所述的方法在图案化的基板上形成多层复合厚膜介电层。第一厚膜层用来自宾夕法尼亚州Konsoboro的Heraeus Incorporated的CL90-7239印刷，厚度约为9微米。将第一厚膜层致密化，然后在600°C下烘烤约15分钟。接下来，使用MOD处理施加PZT层，并将MOD溶液的粘度调节至约20厘泊。通过在沉积在玻璃基板上但未干燥的类似层上的x射线荧光测量，该层的标称厚度为约1微米。接下来，将第二厚膜层印刷，致密化，并在850°C的温度下烘烤15分钟。然后，如实施例14中那样施加另外两个PZT层。当在显微镜下观察时，观察到介电层没有裂缝。它被沉积为从100至200纳米的钛酸钡层的厚度是实施例14中在电介质层的顶部上，然后，美国专利申请09/798 203号的全部内容（在本专利申请在此通过引用描述沉积400nm厚的铕活化的硫代铝酸钡磷光体层。除此之外，沉积50nm厚的氧化铝层和氧化铟锡上电极层以完成该器件。使用实施例1的方法测试该器件，并在146cd / m²下测量亮度。而且，当向器件施加约300伏的电压时，不会发生击穿。