

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C03C 10/00

C03C 10/04



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410003634.9

[43] 公开日 2004 年 8 月 25 日

[11] 公开号 CN 1522980A

[22] 申请日 2004.2.4

[21] 申请号 200410003634.9

[30] 优先权

[32] 2003.2.5 [33] JP [31] 2003-028830

[71] 申请人 住友金属矿山株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 森圭介 工藤康人 川久保胜弘

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

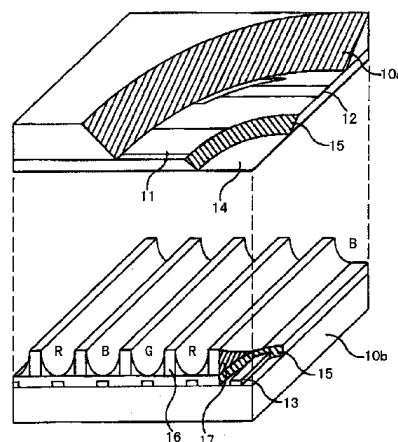
代理人 高龙鑫 杨淑媛

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 2 页

[54] 发明名称 玻璃陶瓷组合物和厚膜玻璃浆组合物

[57] 摘要

等离子显示器面板包括前板(10a)，后板(10b)以及分隔物(16)，前板(10a)上设置有覆盖绝缘膜(15)的总线电极(12)；后板(10b)上设置有覆盖绝缘膜(15)的地址电极，其中绝缘膜(15)和分隔物(16)由玻璃-陶瓷组合物制成，该玻璃-陶瓷组合物基本上由软化点介于 520℃-580℃ 温度范围内的  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{R}_2\text{O}$  体系的玻璃粉末，和选自矾土，硅石，镁橄榄石，氧化锆，锆石，二氧化钛，以及耐热无机颜料中的至少一种无机氧化物粉末组成。



1. 玻璃-陶瓷组合物，基本上由 5 到 30 wt% 的无机氧化物粉末和余量的玻璃粉末所组成，其中的无机氧化物粉末是选自矾土，硅石，镁橄榄石，氧化锆，锆石，二氧化钛，以及耐热无机颜料中的一种或多种；通过氧化物换算后，玻璃粉末基本上由 3 到 30 wt% 的  $\text{SiO}_2$ ，20 到 45 wt% 的  $\text{B}_2\text{O}_3$ ；20 到 45 wt% 的  $\text{ZnO}$ ，以及 5 到 20 wt% 的碱金属氧化物所组成，碱金属氧化物是选自  $\text{K}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  的一种或多种。

2. 权利要求 1 的玻璃-陶瓷组合物，其中通过氧化物换算后，玻璃粉末包含 10 wt% 或更少的  $\text{ZrO}_2$ 。

10 3. 权利要求 1 和 2 之一的玻璃-陶瓷组合物，其中通过氧化物换算后，玻璃粉末包含 10 wt% 或更少的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

4. 权利要求 1 到 3 之一的玻璃-陶瓷组合物，用于形成等离子显示器的绝缘体材料或分隔物中的至少一种。

15 5. 权利要求 1 到 3 之一的玻璃-陶瓷组合物，用于形成荧光显像管的绝缘体材料或分隔物中的至少一种。

6. 权利要求 1 到 3 之一的玻璃-陶瓷组合物，用于形成场致显示器的绝缘体材料或分隔物中的至少一种。

7. 厚膜玻璃浆组合物，包括玻璃-陶瓷组合物和与玻璃-陶瓷组合物相混合的赋型剂。

## 玻璃陶瓷组合物和厚膜玻璃浆组合物

### 5 发明领域

本发明涉及一种用于形成等离子-显示面板(以下称为PDP), 荧光显像管(以下称为VFD)和场致发射显示器(以下称为FED)的分隔物及其绝缘体时使用的玻璃-陶瓷组合物, 以及包括该玻璃-陶瓷组合物的厚膜浆组合物。

### 10 技术背景

PDPs 作为制造大型电视机的大屏幕平面显示器正得到公众的广泛关注。VFDs 用作文本和符号的显示设备, 特别是用作汽车、音响设备和测量装置(如数字万用表)的显示设备。FEDs 作为将要取代传统 CRT 显示器的显示设备, 获得了人们的关注。

- 15 图 1 是展示典型 AC-型 PDP 结构的局部剖面透视图。为便于说明, 该图从中部分离, 分成顶部和底部, 具有一个拐角剖面, 并且进一步具有局部剖面。

- 20 PDP 具有一对通过小间隙相向设置的玻璃板(10a)和(10b), 该 PDP 通过密封围绕形成放电空间, 图像由磷光体投影而发光, 这些磷光体由放电产生的紫外线激发。在 PDP 中, 显示图像的玻璃板(10a)称为前板, 与其相对的玻璃板(10b)称为后板。

- 25 后板(10b)上形成条形分隔物(16), 在这些分隔物(16)之间的每一沟槽的底部表面上均设有一个单电极(13)(下文简称地址电极(address electrode)), 使地址电极平行于分隔物(16), 并设置绝缘膜以覆盖地址电极(13)的表面。而且, 在这些分隔物(16)的壁面上涂有由紫外线激发的磷光体(17)。

- 在前板(10a)上由 ITO 等形成条形透明电极(11), 并在透明电极的顶部形成由银等制成的总线电极(12)(bus electrode)。形成对可见光透明的绝缘膜(15)如玻璃, 使其覆盖在该总线电极(12)上。进一步地, 由汽相沉积法形成 MgO 膜, 使其覆盖在绝缘膜(15)上。

- 30 在制造具有上述结构的 PDP 的方法中, 采用常规的厚膜技术来形成银制

电极、绝缘体和分隔物。

图 2 是展示 VFD 结构的局部剖面透视图。为便于说明，在局部进行了切割。

典型的 VFD 具有由玻璃面(21)和玻璃基片(22)形成的真空容器，从真空  
5 容器内的灯丝(26)所发射的电子由栅极(23)控制，这些电子撞击段电极(24)，  
激发段电极上的磷光体，使其发光，从而显示出文字或符号。在玻璃基片(22)  
上设置从终端(28)传输信号到段电极(24)的导线(27)，以及使导线(27)和段电  
极(24)之间保持绝缘的绝缘层(25)，以使段电极(24)成为显示器。

在制造具有上述结构的 VFD 的方法中，常规的厚膜技术被广泛用于形成  
10 电极和绝缘层。连接段电极(24)的导线(27)通常由厚膜银浆制成，而覆盖该导  
线(27)的绝缘层(25)则是由厚膜玻璃浆制成的绝缘材料。段电极(24)由以石墨  
为主要成分的厚膜玻璃浆制成。为了保持段电极(24)和导线(27)的导电性，对  
绝缘层(25)进行印刷以便于在绝缘层(25)中能够形成通孔。

图 3 是 FED 结构的横截面图。图 3 仅展示了在左右方向上连续的内侧局  
15 部。

在 FED 中，玻璃片(31a), (31b)以相互面对的方式提供了一个真空容器，  
与，在玻璃基片(31b)上形成与两个玻璃片(31a), (31b)共同存在的发射电子的  
电子发射元件(36)，以使发射的电子撞击玻璃基片(31a)上的磷光体(33)，激发  
磷光体(33)发光。在设有电子发射元件(36)的玻璃基片(31b)上，设置传输信  
20 号到电子发射元件(36)的导线(38)、覆盖在导线(38)上的绝缘材料(37)、和位  
于衬垫(35)上的门电极(34)。电子发射元件(36)设置在设有衬垫(35)的位置。

薄膜技术在 FED 组成元件的形成方法中经常被采用，然而绝缘材料却是  
使用厚膜技术形成的。

在 PDPs, VFDs 和 FEDs 中，采用高应变玻璃(如 Asia Glass Co. 制造的  
25 PD-200)或碳酸钠-石灰质(Soda-lime)玻璃作为玻璃基片，从设备的尺寸稳定  
性方面考虑，厚膜的烧结温度应不高于 600℃，优选低于 580℃或更低。

而且，为制造 PDPs、VFDs 和 FEDs，需要对经过制造和加工过的玻璃  
基片进行密封以形成真空容器这一工序。在该工序中，玻璃基片被加热至 450  
℃，使用于密封的玻璃-陶瓷材料熔化，从而进行密封。然而，从保持设备尺  
30 寸稳定性的观点出发，不允许存在因分隔物和绝缘材料的软化而造成的变形。

因而,使厚膜的玻璃组分的玻璃转化温度为 450℃或更高,优选为 470℃或更,将有可能避免因分隔物和/或绝缘材料的软化而造成的变形。然而,除非包含具有那种玻璃转化温度的玻璃组分的厚膜的烧结温度为 500℃或更高,优选为 520℃或更高,否则不可能获得精细而且精密的烧结膜。

- 5 因而,厚膜的烧结温度在 500℃至 600℃之间,优选在 520℃至 580℃之间,除非厚膜中玻璃组分的转化点温度落在该温度范围内,否则不可能获得适于分隔物和绝缘材料的精细而且精密的烧结膜。

通常,厚膜中含有有害物质铅、铋、或钡,可以使软化点温度落在前面提到的温度范围内。例如,在日本专利公开号为 Tokukai Hei 8-119725 的文献中所公开的玻璃-陶瓷组合物中、在日本专利公开号为 Tokukai Hei 11-60273 的文献中所公开的用于等离子显示面板且构成分隔物的材料中、或在日本专利公开号为 Tokukai Hei 2000-001334 的文献中所公开的玻璃浆组合物中均含有铅。而且,在日本专利公开号为 Tokukai Hei 9-268026 的文献中所公开的绝缘用玻璃组合物中、和在日本专利公开号为 Tokukai Hei 9-283035 的文献中所公开的等离子显示器中都含有铋。

存在于玻璃组合物中的有害物质不仅在包含玻璃组合物的显示设备被废弃时,而且在制造这些显示设备的时候都会作为废弃物排入环境,从而导致环境问题,例如土壤、地下水、河流等的污染。

而且,由玻璃-陶瓷材料制成的玻璃基片还被广泛用作绝缘材料,然而当其被放置在电极间时,也具有作为电容器的介电材料的功能。

在 PDP 中,绝缘材料中使用玻璃-陶瓷材料的地方可能会主动堆积电荷,然而,仅仅有少量这种类型的区域,堆积在大多数其他绝缘材料上的电荷对于发光没有任何贡献,而只是无用地消耗能量。因而,从设备能量消耗的方面出发,优选使不承担运载电荷目的的区域绝缘材料的带电荷保持最小值。这

25 这对于 VFD 和 FED 材料也是同样的。

此外,绝缘材料上堆积的电荷量增加,绝缘材料的介电常数增大。如上所述,玻璃-陶瓷材料是公知的绝缘材料,特别是含有铅、铋、或钡的玻璃-陶瓷材料因铅、铋、或钡的存在而具有较高的介电常数,传统的含有铅、铋、或钡的玻璃-陶瓷材料的介电常数很容易超过 10。通常,这个较高的介电常数不可能降低,因此存在显示设备的功耗增加这一问题。

30

为了解决这个问题，在日本专利公开号为 Tokukai Hei 8-301631 和日本专利公开号为 Tokukai 2000-12857 的文献中公开了一种不含铅和铋的玻璃-陶瓷组合物  $P_2O_5$ - $SiO_2$ - $ZnO$ -型玻璃，然而，这种玻璃的耐水性和耐化学性较低，因此存在并不适于实际应用的问题。

5 在日本专利公开号为 Tokukai Hei 9-283035 的文献中也公开了一种不含铅和铋，且介电常数减小的玻璃即  $SiO_2$ - $B_2O_3$ - $ZnO$ -型玻璃，然而，在公开的组合物范围中有部分范围的耐水性特别差，因此其问题是它并不适于实际应用。

10 在日本专利公开号为 Tokukai 2000-226232 的文献中也公开了  $SiO_2$ - $B_2O_3$ - $ZnO$ -型玻璃，然而，由于其含有太多的  $ZnO$ ，以致难于获得均匀的玻璃。不能获得均匀的玻璃就不可能为显示设备提供均匀的组合物材料，因此其问题是显示设备不正常工作。

此外，在日本专利公开号为 Tokukai 2000-313635 的文献中公开的  $SiO_2$ - $B_2O_3$ - $ZnO$ -型玻璃的组合物范围中有部分范围的耐水性特别差，因此其问题是它并不适于实际应用。

而且，在日本专利公开号为 Tokukai 2001-163635 的文献中公开了  $SiO_2$ - $B_2O_3$ - $ZnO$ -型玻璃的应用，然而，由于范围未被明确公开，因此其问题是难于获得预期的玻璃。

20 在日本专利公开号为 Tokukai 2000-327367 的文献中公开的  $SiO_2$ - $B_2O_3$ - $ZnO$ -型玻璃是一种不含铅和铋，也不含碱金属氧化物的玻璃，然而，该玻璃的软化点温度太高，因此其问题是它并不适于在 PDP 中使用。

在日本专利公开号为 Tokukai 2000-001334 的文献中公开了适于分隔物材料的无机氧化物的量，然而，与其一起使用的玻璃含有铅，而并未公开与不含铅和铋的玻璃共同使用的最合适组合方式。

25 在日本专利公开号为 Tokukai 2002-190255 的文献中公开了适用于不含铅和铋的玻璃中的无机氧化物，以及该无机氧化物的混合量，其中  $\alpha$ -石英和方石英是这种无机氧化物的必要组分。方石英的热膨胀系数比玻璃基片的热膨胀系数要高出一位数(digit)。而且， $\alpha$ -石英和方石英之间存在相转变，众所周知，相转变会伴随热膨胀系数的突变。因此，分隔物和/或绝缘材料的热膨胀系数不可能跟随基片的热膨胀系数，其结果会使显示设备中产生诸如裂

30

纹等缺陷，因而它们并不适于使用。

## 发明内容

- 本发明的目的之一是提供一种玻璃-陶瓷组合物，该组合物使在碳酸钠-石灰质玻璃的顶部获得精密的烧结膜成为可能，且该组合物不包含任何有害的铅和铋，本发明还提供了一种不包含有害材料的厚膜玻璃浆组合物。

## 附图说明

- 图 1 是显示典型 AC-型 PDP 的结构，特别是前板和后板的局部剖面透视图。

图 2 显示 VFD 结构的局部剖面透视图。

图 3 是 FED 部分结构的横截面视图。

## 具体实施方式

- 在本发明的一种实施方式中，玻璃-陶瓷组合物包括 5 到 30wt%的无机氧化物粉末，其余的为玻璃粉末，其中的无机氧化物粉末是选自矾土，硅石，镁橄榄石，氧化锆，锆石，二氧化钛，以及耐热无机颜料中的一种或多种；通过氧化物换算后，玻璃粉末基本上含有：3 到 30 wt%的  $\text{SiO}_2$ ，20 到 45 wt%的  $\text{B}_2\text{O}_3$ ；20 到 45 wt%的  $\text{ZnO}$ ，以及 5 到 20 wt%的碱金属氧化物。碱金属氧化物是选自  $\text{K}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  的一种或多种。

进一步地，通过氧化物换算后，优选玻璃粉末含有 10wt%或更少的  $\text{ZrO}_2$ 。

更进一步地，通过氧化物换算后，优选玻璃粉末含有 10wt%或更少的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

- 采用本发明的玻璃-陶瓷组合物，可形成用于等离子显示器的绝缘材料或分隔物，或绝缘材料和分隔物两者；形成用于荧光显像管的绝缘材料或分隔物，或绝缘材料和分隔物两者；或形成用于场致显示器的绝缘材料或分隔物，或绝缘材料和分隔物两者。

通过在赋形剂中混合入玻璃-陶瓷组合物，即可获得本发明的厚膜玻璃浆组合物。

- 用于显示设备的分隔物和绝缘材料要求具有非常高的精度，而在分隔物

中有多个空隙，出现了显示器的空气密封性和机械强度问题。通过对构成分隔物和绝缘材料的玻璃-陶瓷材料的热心研究，发明人发现获得精细而且精密的分隔物和绝缘材料是可能的，从而提出了本发明。

5 在该玻璃粉末组合物中， $\text{SiO}_2$  是一种必要组分，且是玻璃-陶瓷组合物的网络形成物。当  $\text{SiO}_2$  的含量低于 3 wt% 时，玻璃-陶瓷组合物的耐水性和耐化学性低下，而当其含量超过 30 wt% 时，玻璃-陶瓷组合物的软化点变得很高，从而不可能获得需要的软化点。

10 在玻璃粉末组合物中，必要成分  $\text{B}_2\text{O}_3$  具有降低软化点，提高流动性和稳定玻璃-陶瓷组合物的作用。当  $\text{B}_2\text{O}_3$  的量低于 20 wt% 时，玻璃-陶瓷组合物的软化点变高而不可能获得所需要的软化点，而当其含量高于 45 wt% 时，玻璃-陶瓷组合物的软化点变低，不可能获得所需要的软化点，且玻璃-陶瓷组合物的耐水性和耐化学性变差。

15 在玻璃粉末组合物中，必要组分  $\text{ZnO}$  具有降低软化点和适度调整热膨胀系数的作用。当  $\text{ZnO}$  的含量低于 20 wt% 时，不能获得所需的软化点，而当其含量高于 45 wt% 时，很难得到均匀的玻璃。

20 在玻璃粉末组合物中，必要成分碱金属氧化物具有增加热膨胀系数和降低软化点以及增加流动性的作用。当碱金属氧化物的含量低于 5 wt% 时，软化点变高，不可能得到所需要的软化点，而当其含量高于 20 wt% 时，热膨胀系数变大，这样的含量不仅不适合于在碳酸钠-石灰质玻璃等基片上制造玻璃-陶瓷组合物，还使得玻璃转化点和软化点温度变低，不可能获得所需要的玻璃-陶瓷组合物。

在玻璃粉末组合物中， $\text{ZrO}_2$  不是必要组分，然而它却具有增加耐水性和耐化学性的作用。但是，当  $\text{ZrO}_2$  的含量超过 10 wt% 时，会导致软化点温度增高，不可能获得所需要的软化点。

25 在玻璃粉末组合物中，碱土金属氧化物( $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ )具有降低软化点、增加流动性和适度调整热膨胀系数的作用。当碱土金属氧化物的含量低于 3 wt% 时，则显示不出上述的作用，且不可能获得所需的软化点，而当其含量超过 40 wt% 时，热膨胀系数增加。在碱土金属氧化物中， $\text{BaO}$  具有增加介电常数的作用，然而由于它是一种有害的材料，因而优选在组合物中不含有  
30  $\text{BaO}$ 。



在玻璃粉末组合物中， $\text{Al}_2\text{O}_3$  不是一种必要组分，然而，它具有提高耐水性和耐化学性的作用。但是，当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量高于 10 wt% 时，软化点温度变高而不能获得所需的软化点。

优选以  $D_{50}$  表示的玻璃粉末的颗粒尺寸为  $10\ \mu\text{m}$  或更小，更优选  $5\ \mu\text{m}$  或更小。当颗粒尺寸  $D_{50}$  大于  $10\ \mu\text{m}$  时，不可能获得精密的分隔物和/或绝缘体。为了获得具有所需颗粒尺寸的玻璃颗粒，可采用通过例如球磨机或喷气磨机而进行的公知研磨方法。采用公知的颗粒尺寸分析器（如 Microtrack (注册商标)）检测玻璃粉末的颗粒尺寸。 $D_{50}$  是指在累计颗粒尺寸频率分布和颗粒尺寸之间关系中，当累计颗粒尺寸频率为 50% 时的颗粒尺寸，为颗粒尺寸  
10 中值。

无机氧化物粉末是选自矾土，硅石，镁橄榄石，氧化锆，锆石，二氧化钛，以及耐热无机颜料中的一种或多种。添加无机氧化物材料改善了玻璃-陶瓷组合物的机械强度。

在烧结过程中，在高于形成精细精密的烧结膜的温度的某个温度下进行  
15 烧结时，将导致过度烧结，很容易出气泡(空隙)。空隙的出现是由于玻璃粉末的熔化而造成的粘度降低所导致的。所添加的无机氧化物倾向于防止烧结过程中玻璃粉末发生烧结，这有可能会抑制空隙诸如气泡的产生，即使玻璃粉末然后发生烧结过度。然而，可能进行烧结而不出现空隙的温度范围很窄。

特别地，本发明的玻璃-陶瓷玻璃组合物中含有  $\text{B}_2\text{O}_3$  或碱金属氧化物比  
20 含有铅或铋更能降低其粘度，当本发明的组合物含有大量的  $\text{B}_2\text{O}_3$  或碱金属氧化物时，则可能进行烧结而不出现空隙的温度范围变得更加狭窄。

此外，在制造大型显示面板如 PDP 或 FED 的火炉中，很难使火炉内部的温度完全均匀。因此，当采用该类火炉烘烤(firing)材料时，烧结温度的最佳区域非常狭窄，最佳烧结只是一个细点(pin point)，将会出现烧结过度的部位，也会出现烧结不充分的部位。因此，烧结膜中会存在许多因过度烧结造成的空隙的部位，也会存在许多因烧结不充分造成的空隙的部位，因而通常  
25 不可能获得精细而且精密的烧结膜。

如上所述，采用本发明可能提供烧结能达到精细精密的分隔物材料和绝缘材料，采用本发明也能获得不产生空隙的较宽的温度范围，因此适合于改  
30 进显示设备的生产率。此外，通过抑制空隙的发生和提高机械强度，本发明

具有提高绝缘体耐压特性的作用。

在玻璃-陶瓷组合物中,当无机氧化物粉末的含量低于 5 wt%时,则不能达到前述的效果。当其含量超过 30 wt%时,玻璃的烧结过多地被无机氧化物所阻止,出现了许多空隙,不可能获得精细精密的分隔物或绝缘体。

- 5        硅石和镁橄榄石以低介电常数而著称,通过添加这些材料,能提高材料的特性和降低介电常数。

可以采用黑色颜料如 Fe-Co-Cr 化合物作为耐热颜料。

- 优选以  $D_{50}$  表示的无机氧化物粉末的颗粒尺寸为  $10\mu\text{m}$  或更小,更优选为  $5\mu\text{m}$  或更小。当无机氧化物粉末的颗粒尺寸大于  $10\mu\text{m}$  时,不可能获得  
10    精细而且精密的分隔物和绝缘体。

- 玻璃-陶瓷组合物的热膨胀系数是根据玻璃粉末和无机氧化物粉末的组合比例而确定的。优选玻璃-陶瓷组合物的热膨胀系数在  $50 \times 10^{-7}$  到  $87 \times 10^{-7}$  的范围之间。基片如碳酸钠-石灰质玻璃的热膨胀系数为  $83 \times 10^{-7}$  到  $87 \times 10^{-7}$  之间。如果玻璃-陶瓷组合物的热膨胀系数值不在该范围附近,在烘烤时将会  
15    发生显示设备的翘曲现象。而且,使玻璃-陶瓷组合物的热膨胀系数值低于该范围,则在有压力施加于基片上时,基片很难破裂。

- 通过使玻璃粉末和无机氧化物粉末相结合,可控制玻璃-陶瓷组合物的热膨胀系数。硅石的热膨胀系数为  $55 \times 10^{-7}$ ,且其具有降低玻璃-陶瓷组合物热膨胀系数的作用。另一方面,镁橄榄石的热膨胀系数为  $95 \times 10^{-7}$ ,且其具有  
20    提高玻璃-陶瓷组合物热膨胀系数的作用。

- 可能采用石英玻璃粉末作为硅石。在硅石中,已知  $\alpha$ -石英能进行相转变,当其发生相转变成为方英石等时,热膨胀系数迅速改变,因热膨胀系数的改变而在分隔物和绝缘体处产生了裂纹。然而石英玻璃粉末并不会发生这种情形。即使采用石英玻璃粉末,也具有和采用其他本发明的无机氧化物粉末的  
25    相同作用,且石英玻璃粉末对热膨胀系数和介电常数的作用与硅石( $\alpha$ -石英)的作用并无不同。

无机氧化物粉末并不限于只选择一种,而是有可能许多种类结合使用。当需要使分隔物和绝缘体的颜色成为白色时,可添加  $\text{TiO}_2$ 。此外,当需要增大介电常数时,添加  $\text{TiO}_2$  是有效的。

- 30        当需要保持介电常数低于 10,并使分隔物和绝缘体的颜色为白色时,玻

璃-陶瓷组合物中  $\text{TiO}_2$  的添加量应该为 3 wt%或更低，并可结合使用无机氧化物粉末如硅石或和镁橄榄石。在这种情况下，本发明的目的可通过保持玻璃-陶瓷组合物中无机氧化物粉末的总量为 30 wt%或更低而得以实现。

5 本发明的厚膜玻璃浆组合物包含赋形剂，该赋形剂包括有树脂、溶剂和其它添加到本发明玻璃-陶瓷组合物中的公知添加剂。

选自乙基纤维素、丙烯和聚乙烯丁缩醛的一种或多种树脂，以及选自双缩松油醇，二氢双缩松油醇，丁基卡必醇醋酸酯和丁基卡必醇，2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单丁酸酯中的一种或多种溶剂是赋形剂的必要成分。

10 可采用公知的方法如丝网印刷、染涂或辊涂法进行 PDP, VFD 或 FED 的浆印刷（涂覆）。

厚膜玻璃浆的粘度应该适合于这些印刷（涂覆）设备，且可通过树脂和溶剂的量加以调节。

厚膜玻璃浆组合物中可添加用于厚膜玻璃浆的公知添加剂例如消泡剂或分散剂。

15 可采用公知的方法如利用辊磨机或球磨机制造厚膜玻璃浆组合物。  
实施例

下面将对本发明的实施例和比较实施例展开描述，然而，本发明并不限于任何一个实施例。

实施例 1 到 10，比较实施例 1 到 4

## 20 玻璃组合物

将具有表 1 中所示组分的玻璃粉末 A 到 F 在  $1300^\circ\text{C}$  下熔化，快速冷却后用球磨机进行研磨。用注册商标为 Microtrack 的 9320-X100 型设备测量所得的玻璃粉末的颗粒尺寸，用 TG-DTA(Seiko Electronics, TG/DTA320 型)测定玻璃转化点和软化点。

25 得到的玻璃粉末的玻璃转化点，软化点，热膨胀系数和颗粒尺寸如表 1 所示。

30

表 1  
玻璃粉末

组分	A	B	C	D	E	F
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29	38	39	42	49	19
SiO <sub>2</sub>	24	14	9	9	2	36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	2	1	4
ZnO	36	36	34	37	35	22
ZrO <sub>2</sub>	-	2	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-	12
CaO	-	-	9	-	-	1
K <sub>2</sub> O	9	8	6	8	8	2
Li <sub>2</sub> O	2	2	3	2	5	4

玻璃粉末

特性	A	B	C	D	E	F
玻璃转	470℃	470℃	475℃	460℃	420℃	530℃
化点						
软化点	540℃	540℃	550℃	560℃	490℃	630℃
热膨胀	75 × 10 <sup>-7</sup>	75 × 10 <sup>-7</sup>	70 × 10 <sup>-7</sup>	74 × 10 <sup>-7</sup>	70 × 10 <sup>-7</sup>	70 × 10 <sup>-7</sup>
系数						
颗粒尺	3.2 μm	2.9 μm	3.1 μm	2.8 μm	2.8 μm	3.5 μm
寸 D <sub>50</sub>						

制造玻璃浆

5 通过混合作为树脂的 10 wt%乙基纤维素（平均分子量 80, 000），作为溶剂的 50 wt%双缩松油醇和 30 wt%丁基卡必醇醋酸酯，以及作为增塑剂的 10wt%己二酸二辛酯，并在 60℃下加热得到赋型剂。

进一步地，将玻璃粉末和无机氧化物粉末混合到表 2 所示的组合物中，并以 100：40 的重量比将赋形剂添加到所得到的玻璃-陶瓷组合物中，然后使  
10 它们在球磨机中混合得到厚膜玻璃浆组合物。

对分隔物烧结膜的精度测定

用间隙-700 μm 的施涂器将厚膜玻璃浆组合物涂覆到碳酸钠-石灰质玻璃基片上，然后在带-式干燥器中于 120℃下干燥 30 分钟，得到 150 μm 厚的干膜。该干膜被 200 μm 的宽光刻胶遮盖，以采用 CaCO<sub>3</sub> 作为研磨材料的喷  
15 砂机（Fuji Manufacturing Co 制造的喷砂机）进行磨削。然后在带-型火炉中，峰值温度为 520℃，540℃，560℃和 580℃下进行烧结达 30 分钟，然后用 SEM 观察横截面，以测定烧结膜的精度。测量结果如表 2 所示。

介电常数的测定

用丝网印刷法将厚膜玻璃浆印刷到预先用银电极印刷并干燥过的碳酸钠-石灰质玻璃基片上，重复该工序四次，得到 150 μm 厚的干膜。在带-型火炉中，峰值温度为 520℃，540℃，560℃和 580℃下烧结该干膜达 30 分钟，然后在带-型火炉中，于 500℃下进一步烧结银浆达 5 分钟。得到的样品中包括银电极和位于银电极之间的玻璃浆烧结膜。用 Q 表（Yokogawa-Hewlett Packard Co., 4278A 型）法测定样品的介电常数。测定结果如表 2 所示。

耐压性测定

用丝网印刷法将厚膜玻璃浆印刷到预先用银电极印刷并干燥过的碳酸钠-石灰质玻璃基片上，在带-型火炉中，峰值温度为 560℃下进行烧结达 30 分钟，得到 20 μm 厚的玻璃浆烧结膜。然后进一步在带-型火炉中，于 500℃下烘焙银浆达 5 分钟。得到的样品中包括银电极和位于银电极之间的玻璃浆烧结膜。用稳压电源施加电载荷到样品上，在电压升高的过程中，测定发生绝缘体击穿的电压。测定结果如表 2 所示。

热膨胀系数的测定

只混合厚膜玻璃浆组合物的无机组分，并用模具压缩形成生压块，然后在箱型火炉中，于 570℃下烧结该生压块，得到直径为 4mm，长度为 10mm 的圆柱体。用 TMA（Seiko Electronics, Co. TMA320 型）测定该圆柱体的热膨胀系数（温度 50 到 350℃，升温速率为 10℃/分钟）。

测定结果如表 2 所示。

表 2

		玻璃 粉末	无机氧化 物粉末	玻璃粉末/无机 氧化物的混合 量		在各个烧结温度的分隔物状况			
		(g-p)	(i-o-p)	g-p	i-o-p	520	540	560	580
E-1	1	A	矾土	80	20	X	⊙	⊙	⊙
	2	A	硅石	80	20	X	⊙	⊙	⊙
	3	A	镁橄榄石	80	20	X	⊙	⊙	⊙
	4	A	氧化锆	80	20	X	⊙	⊙	⊙
	5	A	锆石	80	20	X	⊙	⊙	⊙
	6	A	二氧化钛	90	10	X	⊙	⊙	⊙
	7	A	Fe-Co-Cr 氧化物	95	5	X	⊙	⊙	⊙

8	B	硅石	80	20	X	⊙	⊙	⊙
9	C	硅石	80	20	X	⊙	⊙	⊙
10	D	硅石	80	20	X	⊙	⊙	⊙
玻璃粉末			无机氧化物粉末	玻璃粉末/无机氧化物的混合量	在各个烧结温度的分隔物条件			
			g-p	i-o-p	520	540	560	580
CE-2	1	A	矾土	98	2	▲	X	X
	2	A	矾土	60	40	▲	▲	▲
	3	E	矾土	80	20	X	X	X X
	4	F	矾土	80	20	▲	▲	▲

			热膨胀系数 X 10 <sup>-7</sup>	介电常数率	耐压值 (V)
E-1	1A	矾土	75	9.0	1000
	2A	硅石	65	7.5	1000
	3A	镁橄榄石	82	8.5	1000
	4A	氧化锆	75	9.3	1000
	5A	锆石	70	9.2	1000
	6A	二氧化钛	75	9.9	1000
	7A	Fe-Co-Cr 氧化物	75	9.0	1000
	8B	硅石	65	7.5	1000
	9C	硅石	60	7.5	1000
	10D	硅石	62	7.8	1000

			热膨胀系数 X 10 <sup>-7</sup>	介电常数率	耐压值 (V)
CE-1	1A	矾土	75	8.7	300
	2A	矾土	-	-	-
	3E	矾土	70	9.2	200
	4F	矾土	-	-	-

E=实施例，CE=比较实施例

表注：⊙=精细精密的烧结体和极好的分隔物

5 X=过度烧结，孔(间隙)多

X X=破裂的分隔物

▲=未烧结，孔多，保持分隔物的形状

在实施例 1 到 10 中，玻璃粉末 A 到 D 软化点的温度范围在 540℃到 580℃之间，通过烘烤，可能会获得具有精细精密的烧结体的优异分隔物，所得

10 烧结膜的介电常数小于 10，且可能保持耐压值为 1000V。

另一方面，在比较实施例 1 中，无机氧化物粉末的含量太小，以至于未能找到合适的烧结温度，同时耐压值也非常低。在比较实施例 2 中，无机氧化物粉末的含量太高，以至于不能进行精细精密的烧结。在比较实施例 3 和 4 中，玻璃粉末 E 和 F 的组合物不适合，不能获得精细而且精密的烧结膜。

- 5 即使在并不包含作为玻璃组分的有害物质如铅或铋的情况下，本发明的玻璃-陶瓷组合物也使在碳酸钠-石灰质玻璃基片上获得精细和精密的膜成为可能。

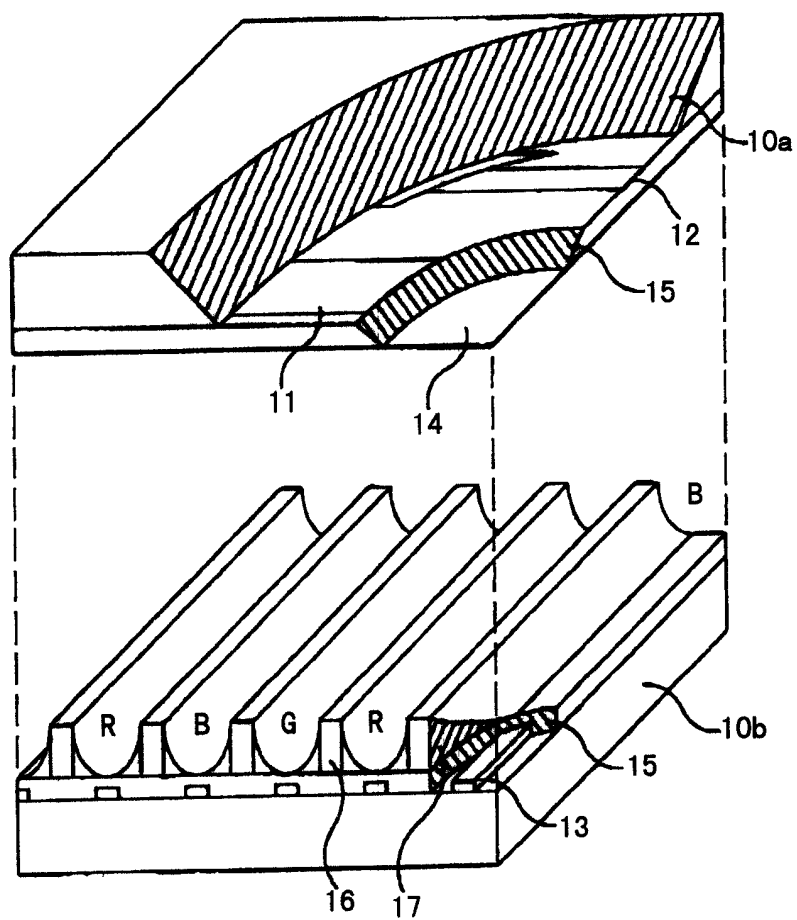


图 1



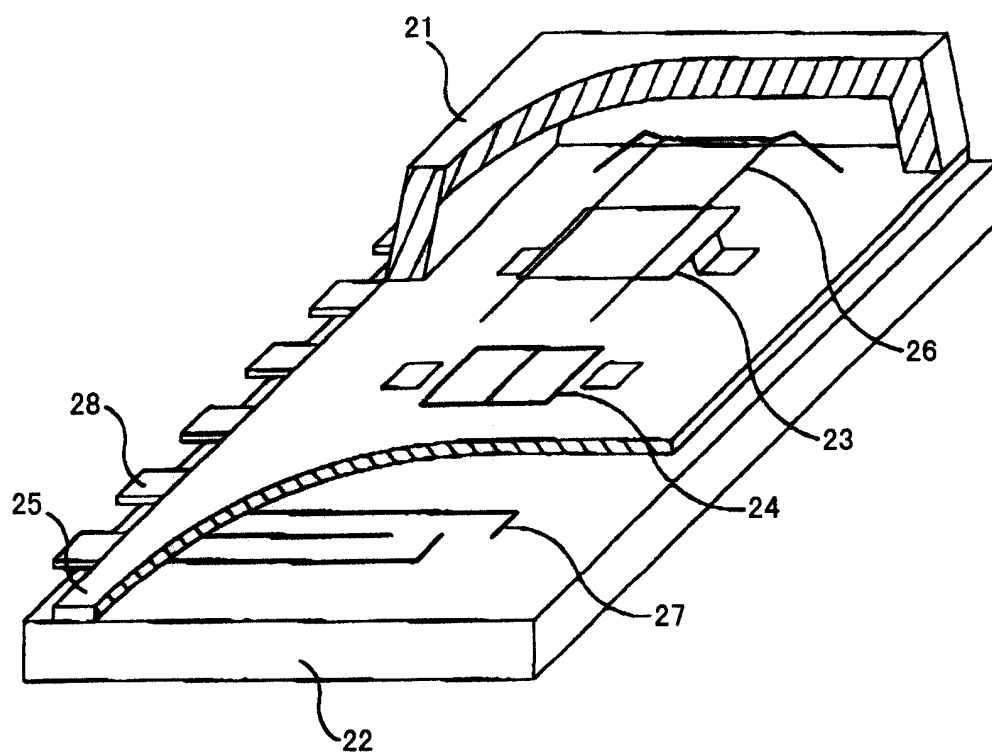


图 2

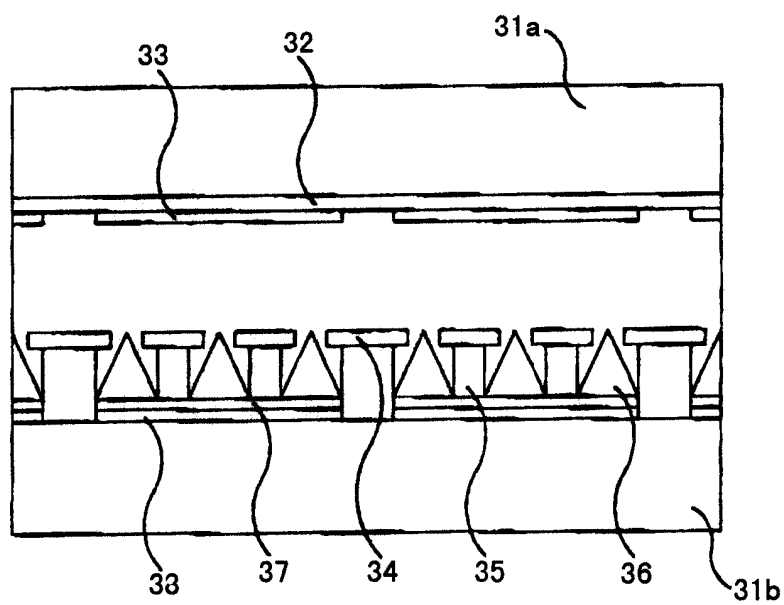


图 3