

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H05B 33/22 (2006.01)

C03C 8/14 (2006.01)

H05B 33/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580012223.9

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100551191C

[22] 申请日 2005.4.8

[21] 申请号 200580012223.9

[30] 优先权

[32] 2004.4.9 [33] US [31] 60/560,602

[86] 国际申请 PCT/CA2005/000538 2005.4.8

[87] 国际公布 WO2005/099314 英 2005.10.20

[85] 进入国家阶段日期 2006.10.9

[73] 专利权人 伊菲雷知识产权公司

地址 加拿大艾伯塔省

[72] 发明人 基法赫·卡米尔·马哈茂德 李康钰
文森特·约瑟夫·阿尔弗雷德·普列塞

[56] 参考文献

US6699797A 2004.3.2

CN1347270A 2002.5.1

JP2003095657A 2003.4.3

CN1363199A 2002.8.7

US6042751A 2000.3.28

审查员 张念国

[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 林宇清 谢丽娜

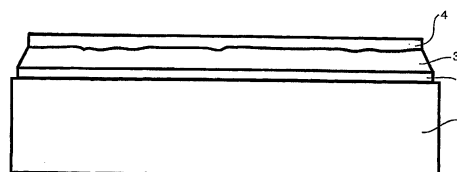
权利要求书 5 页 说明书 14 页 附图 6 页

[54] 发明名称

平滑层、厚膜介质结构与制造方法、以及电
致发光显示器

[57] 摘要

提供了一种供厚膜介质层使用的改进平滑层以及改进的复合厚膜介质结构。该平滑层是压电或铁电材料，具有减小的缺陷量。该平滑层通过添加表面活性剂到金属有机溶液或有机金属前体化合物的溶胶凝胶来形成。该复合厚膜介质结构包括其上具有 PZT 平滑层的厚膜介质成分，该平滑层通过引入表面活性剂的工序来制成。该平滑层和复合厚膜介质结构都用于电致发光显示器。



1. 一种供厚膜介质层使用的平滑层，该平滑层包括高介电常数材料，其具有每平方毫米小于100个缺陷的凹点缺陷的面密度，其中所述高介电常数材料是压电或铁电材料。
2. 根据权利要求1的平滑层，其中所述压电或铁电材料是锆酸钛酸铅（PZT）。
3. 根据权利要求1的平滑层，其中通过添加表面活性剂到随后被烧结在所述厚膜介质层上的金属有机溶液或有机的金属前体化合物的溶胶凝胶，制成所述平滑层。
4. 根据权利要求3的平滑层，其中所述表面活性剂被添加到金属有机溶液。
5. 根据权利要求4的平滑层，其中所述表面活性剂被设为所述金属有机溶液的0.1%至5%重量。
6. 根据权利要求5的平滑层，其中所述表面活性剂被设为所述金属有机溶液的1.0%至2%重量。
7. 根据权利要求1的平滑层，其中所述压电或铁电材料平滑层包括锆酸钛酸铅、钛酸钡、钛酸钡锶、钽酸钡以及氧化钽的一种或多种。
8. 根据权利要求3至6的任意一项的平滑层，其中所述表面活性剂选自由非离子型表面活性剂和阴离子型表面活性剂构成的组。
9. 根据权利要求8的平滑层，其中所述非离子型表面活性剂选自

由Surfynol™ 61、二甲基己炔醇、Surfynol™ 420、乙氧基化乙炔二醇、Triton™ X-100、p-叔辛基苯氧基聚乙基醇及其混合物构成的组。

10. 根据权利要求9的平滑层，其中所述非离子型表面活性剂是Surfynol™ 61。

11. 根据权利要求8的平滑层，其中所述阴离子表面活性剂选自由Emphos™ PS-200、烷基醚磷酸酯、溴化十六烷基三甲铵以及其混合物构成的组。

12. 根据权利要求3的平滑层，其中在高达700° C的温度下烧结所述平滑层。

13. 根据权利要求1的平滑层，其中在所述厚膜介质层上设置所述平滑层为具有高达1500nm的总厚度的两个或更多层。

14. 一种用于电致发光显示器的烧结复合厚膜介质结构，所述结构包括：

-厚膜介质层；以及

-在其上的平滑层，所述平滑层包括高介电常数材料，其具有每平方毫米小于100个缺陷的凹点缺陷的面密度，

其中所述高介电常数材料是压电或铁电材料。

15. 根据权利要求14的复合厚膜介质结构，其中所述压电或铁电材料是锆酸钛酸铅（PZT）。

16. 根据权利要求14的复合厚膜介质结构，其中所述平滑层选自由锆酸钛酸铅镧、钛酸钡、钛酸钡锶、钽酸钡以及氧化钽构成的组。

17. 根据权利要求14的复合厚膜介质结构，其中通过添加表面活

性剂到随后被烧结在所述厚膜介质层上的金属有机溶液或有机金属前体化合物的溶胶凝胶，制成所述平滑层。

18. 根据权利要求17的复合厚膜介质结构，其中所述表面活性剂被设为所述金属有机溶液的0.1%至5%重量。

19. 根据权利要求18的复合厚膜介质结构，其中所述表面活性剂被设为所述金属有机溶液的1.0%至2%重量。

20. 根据权利要求17的复合厚膜介质结构，其中所述表面活性剂选自由非离子型表面活性剂和阴离子型表面活性剂构成的组。

21. 根据权利要求20的复合厚膜介质结构，其中所述非离子型表面活性剂选自由SurfynolTM 61、二甲基己炔醇、SurfynolTM 420、乙氧基化乙炔二醇、TritonTM X-100、p-叔辛基苯氧基聚乙基醇及其混合物构成的组。

22. 根据权利要求20的复合厚膜介质结构，其中所述非离子型表面活性剂是SurfynolTM 61。

23. 根据权利要求20的复合厚膜介质结构，其中所述阴离子表面活性剂选自由EmphosTM PS-200、烷基醚磷酸酯、溴化十六烷基三甲铵以及其混合物构成的组。

24. 根据权利要求14至23的任意一项的复合厚膜介质结构，其中设置所述平滑层为具有高达1500nm的总厚度的两个或更多层。

25. 根据权利要求24的复合厚膜介质结构，其中不直接邻近所述厚膜介质层的所述平滑层由金属有机溶液或不添加表面活性剂的有机金属前体化合物的溶胶凝胶制成。

26. 根据权利要求14或25的复合厚膜介质结构，其中所述厚膜介质层由一成分形成，该成分由糊剂烧结，包括：

- (a) 铌酸铅镁（PMN）、铌酸-钛酸铅镁（PMN-PT）、钛酸铅、钛酸钡以及氧化铅的一种或多种；
- (b) 包括氧化铅、氧化硼以及氧化硅的玻璃烧结成分；
- (c) 溶剂；以及
- (d) 聚合物粘合剂。

27. 根据权利要求26的复合厚膜介质结构，其中所述烧结温度高达850° C。

28. 一种用于电致发光显示器的烧结复合厚膜介质结构，所述结构包括：

- (a) 厚膜介质成分的下层，该成分包括铌酸铅镁（PMN）、铌酸-钛酸铅镁（PMN-PT）、钛酸铅、钛酸钡以及氧化铅的一种或多种；包括氧化铅、氧化硼以及二氧化硅的玻璃烧结成分；以及
- (b) 包括至少一个锆酸钛酸铅（PZT）层的上平滑层，其中所述至少一个层直接邻近于（a），具有每平方毫米小于100个缺陷的凹点缺陷的面密度。

29. 根据权利要求28的结构，其中通过添加表面活性剂到该金属有机溶液或有机金属前体化合物的溶胶凝胶形成所述平滑层。

30. 根据权利要求29的结构，其中所述表面活性剂选自由非离子型表面活性剂和阴离子表面活性剂构成的组。

31. 根据权利要求30的结构，其中所述非离子型表面活性剂选自由SurfynolTM 61、二甲基己炔醇、SurfynolTM 420、乙氧基化乙炔二醇、TritonTM X-100、p-叔辛基苯氧基聚乙基醇及其混合物构成的组。

32. 根据权利要求31的结构，其中所述非离子型表面活性剂是 Surfynol™ 61。

33. 根据权利要求30的结构，其中所述阴离子表面活性剂选自 Emphos™ PS-200、烷基醚磷酸酯、溴化十六烷基三甲铵以及其混合物构成的组。

34. 一种用于电致发光显示器的复合厚膜介质结构的制造方法，该方法包括：

- 用包括表面活性剂的金属有机溶液覆盖厚膜介质层，以形成高介电常数材料的平滑层；以及
- 在高达700° C的温度下烧结。

35. 根据权利要求34的方法，其中所述金属有机溶液包括适当溶剂的乙酸铅、烷氧基钛以及烷氧基锆。

36. 根据权利要求34的方法，其中所述高介电常数材料是锆酸钛酸铅（PZT）。

37. 根据权利要求34、35或36的方法，其中所述平滑层具有每平方毫米小于100个缺陷的凹点缺陷的面密度。

38. 一种电致发光显示器，所述显示器包括：

- 基板；
- 在所述基板上设置的如权利要求15至35的任意一项所要求的复合厚膜介质结构；以及
- 在所述复合厚膜介质结构上设置的荧光粉成分。

39. 根据权利要求38的方法，其中所述复合厚膜介质结构包括平滑层，其具有每平方毫米小于100个缺陷的凹点缺陷的面密度。

平滑层、厚膜介质结构与制造方法、以及电致发光显示器

技术领域

本发明总体上涉及厚膜介质电致发光显示器。更具体地说，本发明是改进的新颖性复合厚膜介质结构，其制造方法以及引入这种结构的电致发光显示器。

背景技术

厚膜介质电致发光显示器典型地被制造在陶瓷、玻璃陶瓷、玻璃或其他耐热的基板上，以及对于介电击穿提供优越的抵抗性，以及与玻璃基板上制造的薄膜电致发光（TFEL）显示器相比，提供减小的工作电压。用于该显示器的制造工序要求首先在基板上淀积一组行电极。接下来，淀积厚膜介质层，此后，淀积一薄膜结构，包括夹入一个或多个薄的荧光粉薄膜的一个或多个薄膜电介质层以及一组光学透明的列电极。整个结构覆有密封层，防止保护该厚膜和薄膜结构由于湿气或其他大气污染物而退化。

用于这种显示器中的复合厚膜介质层具有高介电常数，允许在显示器中使用较厚的介质层，而不显著增加显示工作电压。因为这些材料的介电击穿强度是较低的，使用较厚的介质层，典型地约大于10微米，以阻止显示操作过程中的介电击穿。典型地，厚膜层包括烧结的钙钛矿压电或铁电材料，如具有几千介电常数的铌酸铅镁（PMN）或钛酸-锆酸铅镁（PMN-PT）。也可以是可兼容压电或铁电材料的较薄覆盖层，如使用金属有机淀积（MOD）或溶胶凝胶技术涂敷的锆酸钛酸铅（PZT），以平滑用于淀积薄膜荧光粉结构的厚膜表面。

申请人的美国专利号5,432,015（在此将其公开内容全部引入作为参考）公开了供电致发光显示器使用的厚膜电介质复合结构。该厚膜

层在高温下被烧结在适合的基板上，该基板上已经涂敷了薄膜金电极，以获得烧结的厚膜密度，剩余孔隙率足够高，特别在层的上部中，可以通过使用溶胶凝胶或MOD技术淀积的覆盖层来填充。但是，由于当溶胶凝胶或MOD前体材料被烧制来形成压电或铁电材料时，该覆盖层不完全地填充烧结材料的孔隙，它经历严重的容积减小。

申请人的PCT专利申请序列号WO00/70917（在此将其公开内容全部引入作为参考）公开了一种均衡压制工序，通过该方法，在烧结之前使用均衡压制工序机械地压制淀积的厚膜介质材料。这些起增加密度和减小厚膜材料的孔隙率的作用，以便当覆盖层被涂敷时，该层的介电常数和绝缘强度增加。电介质击穿与介质层中的随机缺陷相关以及击穿的几率随增加的显示面积而增加。因此，希望具有较高额定介电强度的层用于大面积显示器，以抵消该趋势。

申请人的国际专利申请PCT CA02/01932（在此将其公开内容全部引入作为参考）公开了一种用来制造厚膜介质层的改进厚膜糊剂（paste）配方。该改进的厚膜介质层可以在低至650° C的温度下烧结，以便于玻璃基板的使用。但是，该改进的厚膜介质层仍然包含残余孔隙。

因此希望提供一种改进的复合厚膜介质结构，该结构显示出更少的缺陷（即，微孔或孔），该缺陷可能用作用于介电击穿的位置，以及提供一种渠道，用于导致减小显示器寿命的厚膜介质层和荧光层之间不合需要的反应。

发明内容

本发明是一种改进的平滑层，被涂敷在形成复合物的厚膜介质层上。该改进的平滑层充分地减小基础厚膜介质层中的表面缺陷密度。通过在该平滑层内引入表面活性剂来实现该改进。表面活性剂增加到形成平滑层的淀积溶液，便于底下的厚膜介质层的浸湿，因此减小存

在于厚膜介质层中的微孔/孔（在此称为缺陷）。

本发明也包含改进的复合厚膜介质结构和引入这种结构的电致发光显示器。

根据本发明的一个方面，是一种供厚膜介质层使用的平滑层，通过增加表面活性剂到随后被涂敷到厚膜介质层的金属有机溶液或溶胶凝胶来制成该平滑层。在某些方面，然后在适合的温度下烧结（sinter）（即，烧制（fire））该涂敷的平滑层，形成压电或铁电材料。在更多的方面，该压电或铁电材料是锆酸钛酸铅（PZT）。

根据本发明的其它方面，是包括表面活性剂的锆酸钛酸铅（PZT）平滑层。

根据本发明的其它方面是一种用于电致发光显示器的复合厚膜介质结构，所述结构包括：

- 其上具有PZT平滑层的厚膜介质层，所述平滑层具有每平方毫米约小于100个缺陷的凹点缺陷的面密度。在某些方面，通过增加表面活性剂到包括乙酸铅、烷氧基钛、烷氧基锆的金属有机溶液或溶胶凝胶以及随后被涂敷到厚膜介质层，然后在高达约850° C的温度下烧结，制成该PZT平滑层。在更多方面，提供附加的PZT平滑层，其中这种附加层被涂敷作为不包括表面活性剂的金属有机溶液。

根据本发明的另一方面是一种用于电致发光显示器的烧结复合厚膜介质，所述结构包括：

- 下厚膜介质层；以及
- 上平滑层，其中所述平滑层减小所述下厚膜介质层中的缺陷，通过添加表面活性剂到随后涂敷到厚膜介质层的金属有机溶液或溶胶凝胶并烧结，制成所述平滑层。

根据本发明的再一方面是一种用于电致发光显示器的烧结复合厚膜介质，所述结构包括：

(a) 厚膜介质成分的下层，该成分包括铌酸铅镁 (PMN)、铌酸-钛酸铅镁 (PMN-PT)、钛酸铅、钛酸钡以及氧化铅的一种或多种；包括氧化铅、氧化硼以及二氧化硅的玻璃烧结成分；以及

(b) 包括至少一个锆酸钛酸铅 (PZT) 层的上平滑层，其中所述至少一个层直接邻近于 (a)，具有每平方毫米约小于100个缺陷的凹点缺陷的面密度。

根据本发明的再一方面是一种用于电致发光显示器的复合厚膜介质结构的制造方法，该方法包括：

—利用涂敷作为金属有机溶液或溶胶凝胶的平滑层覆盖厚膜介质层，该金属有机溶液或溶胶凝胶包括表面活性剂；以及

—在高达约850° C的温度下烧结。

在某些方面，在复合厚膜介质结构上可以覆盖不包括表面活性剂的附加平滑层并烧结。在其他方面，通过金属有机淀积 (MOD) 或溶胶凝胶技术执行平滑层的覆盖。

根据本发明的另一方面是一种电致发光显示器，所述显示器包括：

-基板；

-在所述基板上设置的复合厚膜介质结构；以及

-在所述复合厚膜介质结构上设置的荧光粉成分。在某些方面，该复合厚膜介质结构包括具有每平方毫米约小于100个缺陷的凹点缺陷的面密度。该电致发光显示器附加地包括薄的介质层。

从下列详细描述将明白本发明的其他特点和优点。但是，应该理解，由于对于所属领域的技术人员来说由所述详细描述将明白本发明的精神和范围内的各种改变和改进，仅仅通过图例给出表示本发明实施例的详细描述和特定例子。

附图说明

由在此给出的详细描述和附图将更完全理解本发明，该详细描述和附图仅仅通过例示给出并不限制本发明的预期范围。

图1示出了电致发光测试像素的示意性平面图；

图2示出了厚膜电致发光元件的截面，表示厚膜介质层的位置和本发明的平滑层；

图3示出了使用本发明的方法形成的厚介质层上的平滑层表面的显微照片；

图4示出了使用现有技术的方法形成的厚介质层上的平滑层表面的显微照片；

图5示出了根据现有技术的方法和根据本发明的方法制造的厚介质层中的表面缺陷的面密度；以及

图6是43厘米对角线面板的俯视图，表示图5的样品面积。

具体实施方式

本发明是一种供电致发光显示器使用的改进复合厚膜电介质结构。该改进的复合厚膜介质结构包括其上覆盖新颖性平滑层的底部厚膜介质层。该新颖性平滑层与先前设计的平滑层相比具有更少的凹点缺陷。

厚膜介质层典型地被丝网印刷、烧制和用平滑层覆盖，以使之适合于荧光粉淀积。但是，先前使用的平滑层制备的厚膜的大部分表面，没有充分地填充厚膜介质层中出奇地大的微孔或孔（即缺陷），在平滑层中留下一定数目的孔。通过改进厚膜介质层可以减小这些孔的面密度，以便有较小数目的非常大的微孔，但是这是困难的，以及涉及费时和昂贵的研磨用来制造厚膜层的厚膜糊剂中的颗粒，在厚膜介质层的烧制之前，在极其高压下，广泛地均化由该颗粒制备的厚膜糊剂和/或均衡压制厚膜层，需要非常大的和昂贵的设备。

本发明通过引入适合的表面活性剂到形成平滑层的金属有机溶液或溶胶凝胶中克服这些问题，该平滑层用来覆盖该厚膜介质层。这对于获得减小微孔或孔的面密度的结果是低成本和改进的方法。该表面活性剂充分地提高作为MOD溶液或溶胶凝胶覆盖在厚膜介质层上的平滑层的渗透性和相互作用，以有效地消除大多数微孔/孔。该表面活性剂不仅改进涂敷膜和被涂敷的基板之间的表面张力，而且必须与在高温下烧结平滑层（即，烧制）时发生的高温化学现象相兼容，而不损害平滑层的高介电常数或减小平滑层给予整个厚介质层的高介电强度。

表面活性剂用于固化的聚合物层也是公知的（美国5,306,756，5,874,516，美国5,891,825，6,406,803和6,613,455）。表面活性剂也预期用于某些低介电常数陶瓷（US2003/0219906）或厚膜糊剂内，用于促进用高分辨率图形淀积它们，该图形用于限定电子电路（US2003/02111406），但是，它们从来没有预期用于高电介质厚膜成分用的平滑层内，也没有预期与高电介质厚膜组分结合使用，用来纠正平滑层内的缺陷。

本发明的改进平滑层可以被提供作为溶胶溶液并使用MOD工序涂敷在厚膜介质层上，显著地减小所得的复合厚膜介质层表面上的缺陷密度。另外，该溶胶溶液可以使用所属技术领域的技术人员公知的溶胶凝胶技术来涂敷。该溶胶凝胶或MOD层被配制来提供高介电常数材料，在某些方面是可兼容压电或铁电材料如锆酸钛酸铅（PZT）平滑层，如申请人的WO00/70917和PCT CA02/01932（在此将其公开内容全部引入作为参考）所述。简要地，如果PZT平滑层是希望的，那么MOD溶液包括适合溶剂的乙酸铅、烷氧基钛以及烷氧基锆。表面活性剂被添加到该混合物。对于玻璃基板，用来淀积平滑层的MOD溶液的性能显著地不同于用于现有技术中描述的氧化铝基板。这些差异部分地由于不同基板材料用的不同厚膜烧制温度。对于不同的基板材料最佳

MOD溶液粘滞度是不同的。

由MOD溶液层形成的平滑层可以包括除PZT以外的材料。对于平滑层材料要求它们与厚膜介质层化学上和物理上相兼容，以便该组合层具有需要的平滑度、介电强度和介电常数。其他适合的平滑层材料的例子可以选自钛酸锆酸镧铅、钛酸钡、钛酸锶钡、钽酸钡以及氧化钽。

供平滑层使用的表面活性剂可以选自任意表面活性剂，其与在高温下烧制MOD溶液时发生的高温化学现象相兼容，以形成平滑层，而不实质上损害平滑层本身的高介电常数或减小平滑层给予整个厚电介质结构的高介电强度。该表面活性剂在某些方面是非离子的，以及应该完全与MOD溶剂混合，MOD溶剂在某些方面是乙二醇。表面活性剂应该完全分解，以便在当它在约500° C下烧制时在平滑层内不留下固体残渣。供本发明使用的合适非离子型表面活性剂包括但是不局限于Surfynol™ 61，二甲基己炔醇、Surfynol™ 420、乙氧基炔二醇、Triton™ X-100、p-叔辛基苯氧基聚乙基醇及其混合物。阴离子表面活性剂也适合于使用并提供缺陷密度的一定减小，但是不如非离子型表面活性剂。适合的阴离子表面活性剂包括但是不局限于Emphos™ PS-200、烷基醚磷酸酯、溴化十六烷基三甲铵及其混合物。在本发明的某些方面，使用Surfynol™ 61。供平滑层的MOD溶液使用的表面活性剂的量在0.1%至5%重量的范围内，优选在1.0%至2.0%重量范围内。所属技术领域的技术人员应当理解表面活性剂的范围可以是0.1%至5%重量之间的任意子区域。

用来形成厚膜介质层的厚膜糊剂的成分包括选自铌酸铅镁（PMN）、铌酸-钛酸铅镁（PMN-PT）、钛酸铅以及钛酸钡的一种或多种形成钙钛矿的前体粉末，以及选择性地氧化铅，以补偿在后续烧结或热处理步骤过程中从粉末蒸发的氧化铅。它还包括玻璃烧结成分，包括氧化铅、氧化硼和氧化硅以及具有低于约550° C的熔化温度；以

及包括溶剂的、聚合物粘合剂的染料，以在烧结之前将淀积膜保持在一起，以及包括选择性的粘滞度和表面张力改性剂，以允许淀积所需厚度的薄膜以及使用所选淀积方法的厚度均匀性。淀积方法包括但是不局限于筛网印刷、模版印刷和辊式涂敷。用于淀积的最佳粘滞度取决于所选的淀积方法。

在本发明的非限制实施例中，在厚膜介质成分中可以包括不同比例的钙钛矿的前体粉末。主相优选是PMN或PMT-PT并存在于总厚膜介质成分重量的约85%和95%之间。剩下的钙钛矿-形成前体粉末可以以以下重量百分比存在：钛酸钡，高达约10%；氧化铅，高达约8%；以及钛酸铅，高达约15%。玻璃烧结成分可以存在为包括氧化铅、氧化硼（ B_2O_5 ）以及氧化硅（ SiO_2 ）的预均匀化或混合粉末，接近以下重量百分比：氧化铅，约87%至94%；氧化硼，约6%至9%；以及二氧化硅，高达约6%。氧化铅、氧化硼和二氧化硅粉末形成超过约550° C的固体溶液。玻璃烧结成分的总重量可以为PMN或PMT-PT重量的约1%至8%。

形成钙钛矿的前体粉末和玻璃烧结成分粉末的颗粒尺寸平均起来可约为一微米或以下以及大于约0.2微米，具有例外，钛酸钡的大约20至30%的颗粒尺寸应该约50至100纳米，以及在某些方面，约高达50纳米，以保证它在烧结的厚膜介质层内充分地分散。

该染料（vehicle）被配制来提供适当的淀积性能，以及对于烧结的厚膜介质层的性能不有显著的影响，只要在烧结之前组成元件被烧制或加热挥发掉作为淀积薄膜。但是，在实现无缺陷层的淀积中，染料的性能是重要的，因为糊剂的碾磨时间，以减小糊剂中的颗粒尺寸。在决定用于无缺陷印刷或淀积的最佳糊剂中，糊剂的粘滞度以及固液比是重要的参数。对于在玻璃材料基板上的淀积，最佳粘滞度和固液组成不同于它们用于陶瓷基板上的淀积，可能因为它们的微粗糙度的区别。

在本发明的实施例中，通过首先淀积并烧结PMN或PMN-PT基糊剂，以形成厚膜然后涂敷包括使用金属有机淀积（MOD）工序淀积的表面活性剂的平滑PZT层，制造本改进复合厚膜介质结构。其与基板的交界处附近的该结构成分源于最初淀积的PMN或PMN-PT以及接近其上表面的成分主要是PZT。在插入区段中，这两种材料混合并反应以形成复合结构。介质层的介电击穿强度涉及该层的详细化学和物理结构。介电击穿典型地在薄膜中的缺陷或异常结构处开始。介电击穿事件的可能性取决于存在缺陷的数目，因此部分地取决于显示器面积。它可能被立即接近介质层的层性质在该层内的应力分布以及环境影响，特别包含介质层的显示器经受的水分含量。本发明的一方面是通过使用具有在其中引入的表面活性剂的平滑层，减小介质层中的缺陷密度。

在配制介质层的厚膜成分中，考虑大量平衡（trade-off）。随着烧结温度被降低，由于由完成的烧结工序，烧结层的孔隙率增加。本发明允许实现一种复合厚膜介质结构，没有或具有最小的机械缺陷如微孔、孔、断裂和空隙，也具有可接受的低羟锰矿（pyrochlore）含量，以分别实现适当的介电击穿强度和高介电常数。这些通过用来形成复合介质层的厚膜部分的厚膜糊剂的化学成分和物理性能以及用于平滑层的表面活性剂MOD溶液的化学成分和物理性能的明智选择。

使用本发明构成的电场致发光器件的机械完整性取决于基板的物理性能，特别是基板的热膨胀系数。该热膨胀系数应该在约 4×10^{-6} 和 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 的范围内，以及在某些方面，在约 5.5×10^{-6} 和 $9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 的范围内。如果基板材料的热膨胀系数相对于复合厚膜介质层的热膨胀系数过低，那么它可能断裂。

该复合厚膜介质结构被引入电致发光显示器以及被设置在这种显示器内，在玻璃或玻璃/陶瓷或陶瓷基板上，可以包括铌酸铅镁、钛酸铅和/或钛酸钡。本发明特别应用于复合厚膜介质结构，包括涂敷的铌

酸铅镁以及使用具有表面活性剂的MOD溶液热处理，以形成包括钛酸锆铅的平滑覆层。

在本发明的代表性实施例中，用于电致发光显示器的复合厚膜介质结构包括通过印刷、压缩和烧结包含高介电常数介质粉末的糊剂形成的厚膜介质层，以及利用通过淀积并烧制金属有机溶液（MOD）形成的高介电常数材料的至少一个平滑层覆盖，如PCT专利申请序列号WO00/70917（在此将其公开内容全部引入作为参考）所例示，其中MOD溶液包括形成适当的溶剂中溶解的平滑层需要的有机金属前体化合物的MOD溶液和表面活性剂，以减小MOD溶液和该烧结厚膜介质层之间的面间表面张力，以便于MOD溶液和厚膜介质成分的实质性层间渗入，因为覆盖的MOD层被加热并烧制，以形成具有光滑表面的充分无孔复合层。

在本发明的另一实施例中，在刚性基板上构成用于电致发光显示器的复合厚膜介质结构，其中上表面具有平滑层，具有每平方毫米约小于100个缺陷的凹点缺陷的面密度。凹点缺陷被定义为表面中的孔或凹坑，其深度超过0.5微米深度。

在本发明的另一实施例中，用于电致发光显示器的复合厚膜介质结构包括通过印刷形成的铌酸铅镁厚膜层，压缩并烧结包含高介电常数介质粉末的糊剂并利用通过淀积并烧制MOD溶液的工序形成的高介电常数材料的至少一个平滑层覆盖它，其中该溶液包括形成平滑层所需的有机金属前体化合物，包括铅锆酸钛以及表面活性剂，以减小MOD溶液和该烧结的厚膜层之间的面间表面张力，以便于MOD材料和厚膜材料如被加热和烧制的MOD层的实质性相互渗透。

在本发明的再一实施例中，用于电致发光显示器的复合厚膜介质结构包括通过印刷形成的铌酸铅镁厚膜层，压缩并烧结包含高介电常数介质粉末的糊剂并利用通过淀积并烧制MOD溶液的工序形成的锆酸

-钛酸铅的至少一个平滑层覆盖它，其中该溶液形成平滑层所需的有机金属前体化合物和表面活性剂，包括降低MOD溶液和厚膜介质层之间的面间表面张力。

在再一实施例中，一种用于电致发光显示器的复合厚膜介质结构包括通过印刷形成的铌酸铅镁厚膜层，压缩并烧结包含高介电常数介质粉末的糊剂，并用具有化学式 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 的锆酸钛酸铅的平滑层覆盖它，其中 $0.5 \leq x \leq 0.55$ ，通过淀积并烧制MOD溶液的工序来形成，包括乙酸铅三水合物、甲氧基乙醇、锆丙醇、钛丙醇、乙二醇以及包括Surfynol61™的表面活性剂。

在基板上淀积的厚膜介质层上可以覆盖一个或多个平滑层。在某些方面，该平滑层直接邻近包括表面活性剂的厚膜介质层。随后增加的平滑层不需要表面活性剂。在烧结之后，涂敷到厚膜介质成分的平滑层的总厚度高达约1500nm（以及如所属技术领域的技术人员所理解的任意范围）。平滑层被涂敷，以实现希望的表面平滑度，该平滑度定义为沿显示像素尺寸的顺序的组合复合介质层表面，在横向距离上，缺少离散的凹点缺陷的表面起伏，小于0.5微米。实现所需平滑度的所需层的数目和厚度取决于底下厚膜层的厚度、孔隙率以及表面粗糙度，如所属技术领域的技术人员所理解。本发明的改进平滑层和改进复合厚膜介质结构用于电致发光显示器内，如申请人的U.S.5,432,015（在此将其公开内容全部引入作为参考）所描述的电致发光显示器。

上述公开总体上描述了本发明。通过参考以下特定的例子可以获得更完全的理解。这些例子仅仅是例示并不打算限制本发明的范围。根据环境可以提出或方便进行所预期的形式上的改变和等效替换。尽管在此采用了特定的术语，但是这种术语用于描述性的并不是为了限制。

例子

例1

参考图1和图2的示意图，在由日本大阪的Nippon Glass Co. Ltd.获得的PP8C玻璃基板1上构成一组金行电极2和介质层3，用于43厘米对角线的电致发光显示器。用于淀积行电极和厚度介质层的方法类似于美国专利申请序列号09/326,777所述，与在此叙述的方法结合。在厚膜介质层的淀积之前，在基板上淀积金电极层。厚膜介质层由两个顺序地形成的层形成，利用用于淀积每个层的工序，其由印刷厚膜糊剂、干燥该印刷层、使用均衡压制使该印刷层致密以及最后烧结该致密层所构成。使用冷均衡压制进行该致密化工序，如美国专利申请09/540,288（在此将其公开内容全部引入作为参考）所教导。在700° C的峰值温度下，在直通炉（belt furnace）中，在空气下进行烧结。通过直通炉的总经过时间是75分钟。用钙钛矿形成粉末前体材料配制该厚膜糊剂，包括由Ferro Corporation of Niagara Falls, NY USA获得的600克PMN、18克氧化铅、20克钛酸铅以及20克钛酸钡，所有具有约一微米的典型颗粒直径以及由TPL of Albuquerque, NM, USA获得的附加6克钛酸钡，具有约50的颗粒直径。前体材料被混合到由293克 α -萘品醇、5克丙酮、4克由Witco of Houston, TX获得的Emphos PS-220以及4克双-正丁基酞酸盐的溶液构成的浆料中，其中添加15克由Ferro Electronic Materials of 4511 Hyde Park Blvd. Niagara Falls, NY USA获得的CF7589玻璃烧结并碾磨约两个小时，直到烧结颗粒尺寸被减小至约一微米。在添加前体材料时，所得的浆料被进一步碾磨附加的两个小时，然后通过10微米过滤器，以除去大的颗粒。使用氧化锆3mm球磨机进行该碾磨，以使杂质最小。为了增加由1至3%乙基纤维素构成的染料到过滤的浆料，在 α -萘品醇，以调整粘滞度为30和5000厘泊之间。如由碾磨浆料中的Microtrac颗粒尺寸分析器测量的颗粒（D50）的平均尺寸是0.63微米。

厚膜层的随后淀积，使用如下制备的MOD溶液淀积如图2所示平滑层4。850克的甲氧基乙醇被添加到562克的乙酸铅三水合物以及在加热板上搅拌该混合物，直到乙酸铅被溶解。该溶液被蒸馏，以除去200毫升液体并冷却至90° C。然后增加322克丙醇锆，以及搅拌以帮助溶

解，以及增加167克丙醇钛溶液。所得的溶液被蒸馏，以从该溶液除去540毫升液体。此后，通过漏斗，256克无水乙二醇和23克Surfynol 61表面活性剂被添加到该溶液。所得的溶液被冷却至环境温度并被过滤。使用球式粘度计测量溶液的粘滞度是25厘泊，使用Ultrospec 1000UV/可见光分光光度计在400纳米下测量到溶液的光学吸收率在0.05至0.2的范围之内，以及使用Karl Fisher分析测得水含量为0.5至1.2%的范围。在氩气下存储该MOD溶液，直到它被旋涂在早先叙述的厚膜介质层上，使用350rpm的自旋速率。然后在700° C的峰值温度下，在空气下，在直通炉中烧制该涂敷的基板75分钟。烧制之后，使用类似于用于第一层的MOD溶液制备第二MOD溶液，但是不添加表面活性剂。该溶液的粘滞度被调整为9cps以及被旋涂在第一MOD层上，在与第一MOD层相同的条件下，以形成完全的复合厚度介质结构。两个MOD 衍生层的组合厚度约为1500纳米。

在显微镜下检查完成的复合介质层的表面。在图3中所示了表面的显微照相。在显微照相中，表面中仅仅以凹点或压痕的形式少量缺陷是明显的。凹点缺陷的面密度约为每平方毫米50个缺陷。进一步使用扫描电子显微镜法分析该表面的相同区域的更小部分，揭示仅仅这些缺陷的约10%表示凹点透过MOD衍生的平滑层到底下的厚膜层中以及剩下的90%表示平滑层中的凹坑具有典型地小于0.5微米的深度。

例2

除了MOD溶液没有添加的表面活性剂以及使用15至40厘泊的粘滞度代替用于如例1所述的第一MOD层的MOD溶液之外，在类似于例子1叙述的基板上构成复合厚介质结构。

在显微镜下检查完成的复合介质层的表面。在图4中示出了表面的显微照相。凹点缺陷的面密度约为每平方厘米3500个缺陷。与图3所示的表面相比，MOD层的表面示出大量缺陷（凹点和压痕），在显微照片中明显的，示出包含例1叙述了MOD溶液的表面活性剂的实用性显著

地减小表面缺陷的数目。图5示出了根据现有技术的方法制造的厚介质层的几个0.15平方毫米部分的缺陷数目，与根据本发明方法制造的相同面积的类似厚介质层的几个部分的缺陷数目相比较，在用来形成平滑层的MOD溶液中没有使用表面活性剂。该部分选自例1和2的43厘米对角线基板上淀积的厚膜的可比较面积。在图6中示出了有和没有表面活性剂被加到MOD溶液制造的面板的所选面积的近似位置。图6中的标记位置对应于图5的水平轴标识的位置。如由该数据可以看到，使用本发明的方法，缺陷密度被减小约5的系数。此外，基板上的不同位置处的缺陷密度的可变性被充分地减小，表明本发明提高表面质量的均匀性，超过利用现有技术的方法可达到均匀性。

在此详细地描述了本发明的优选实施例，但是所属领域的技术人员应当理解在不脱离本发明的精神或附加权利要求的范围的条件下可以进行各种改变。

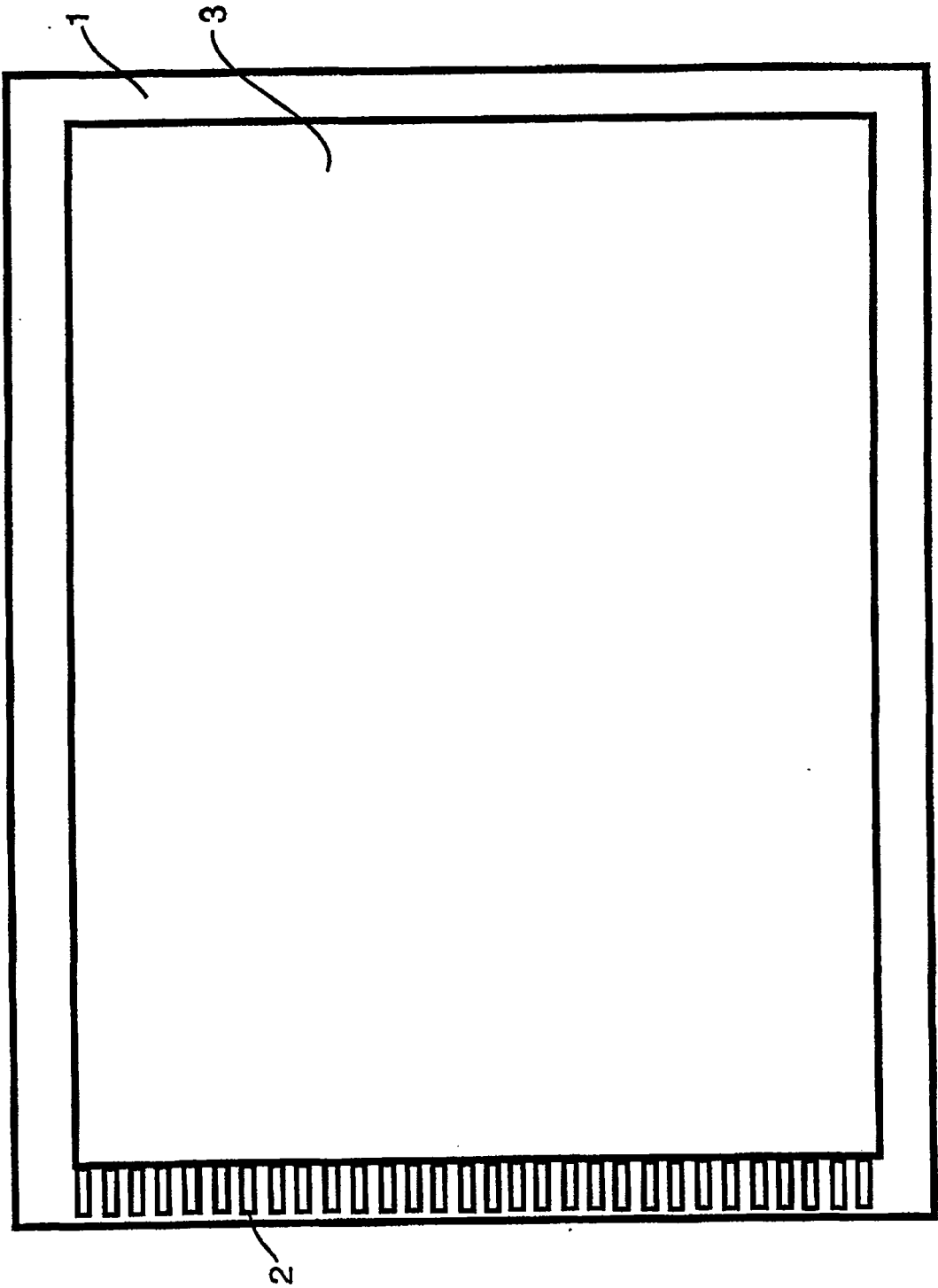


图1

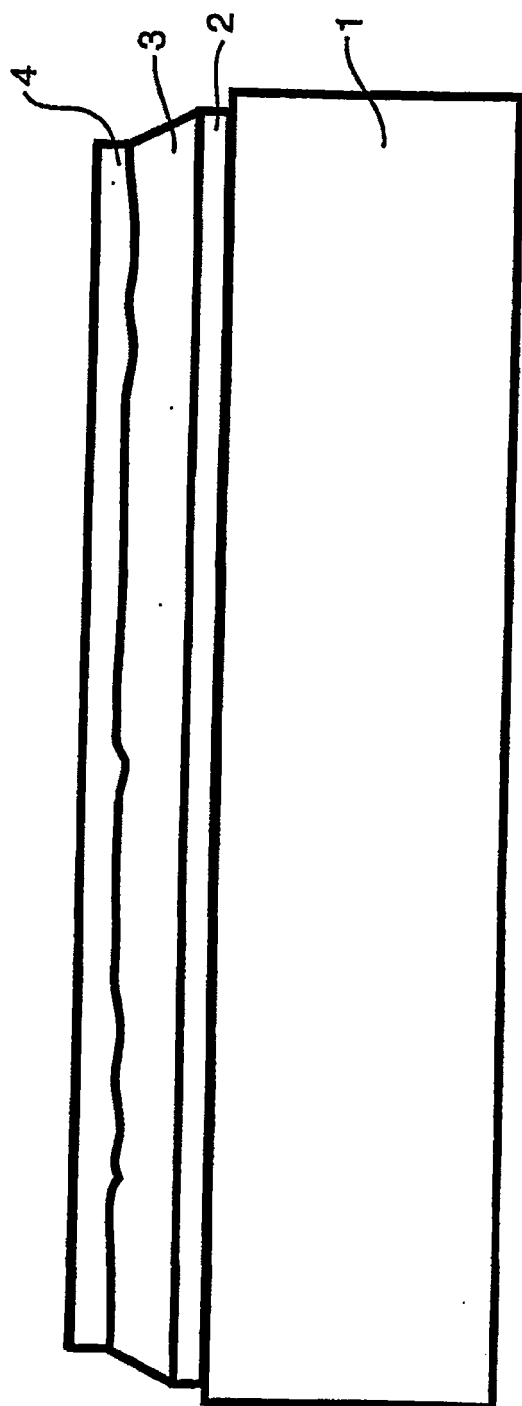
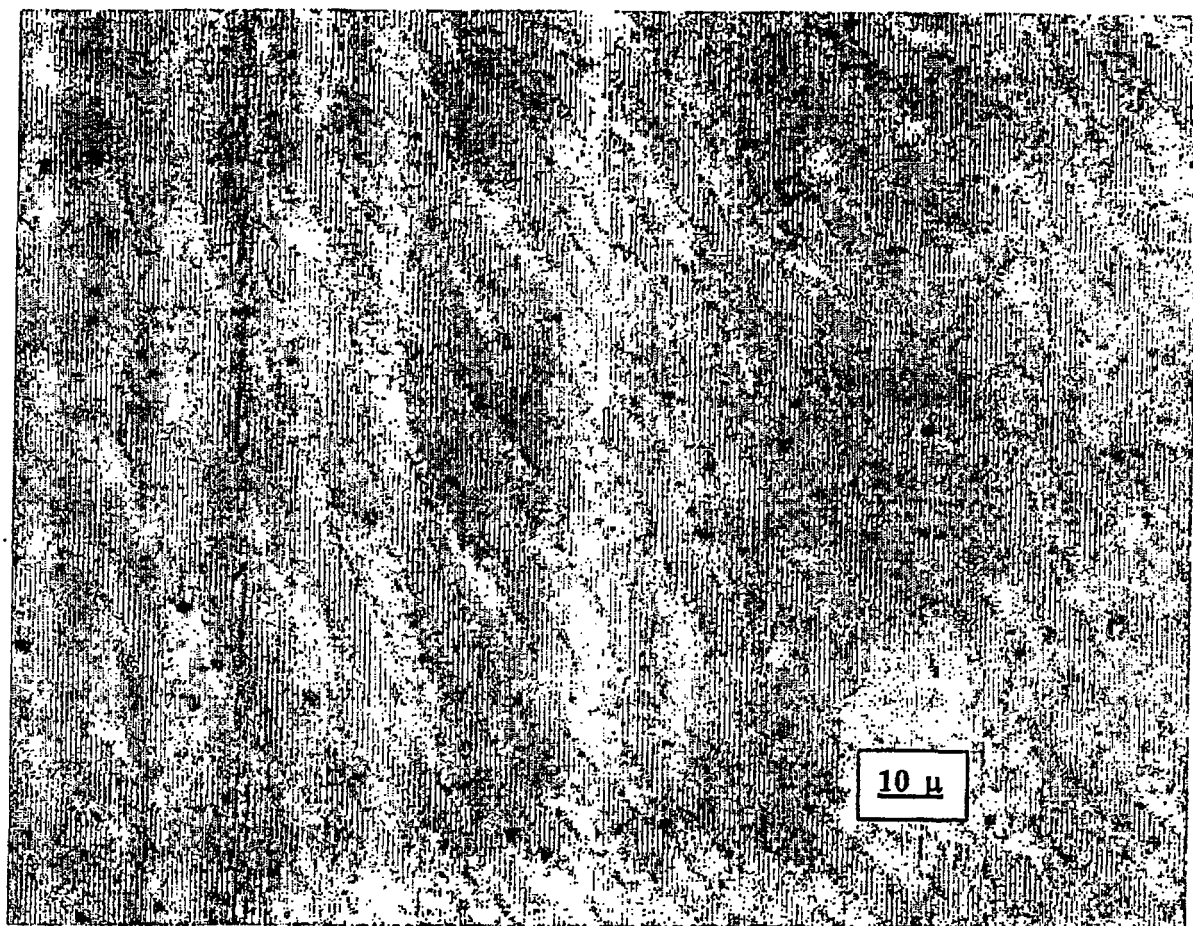
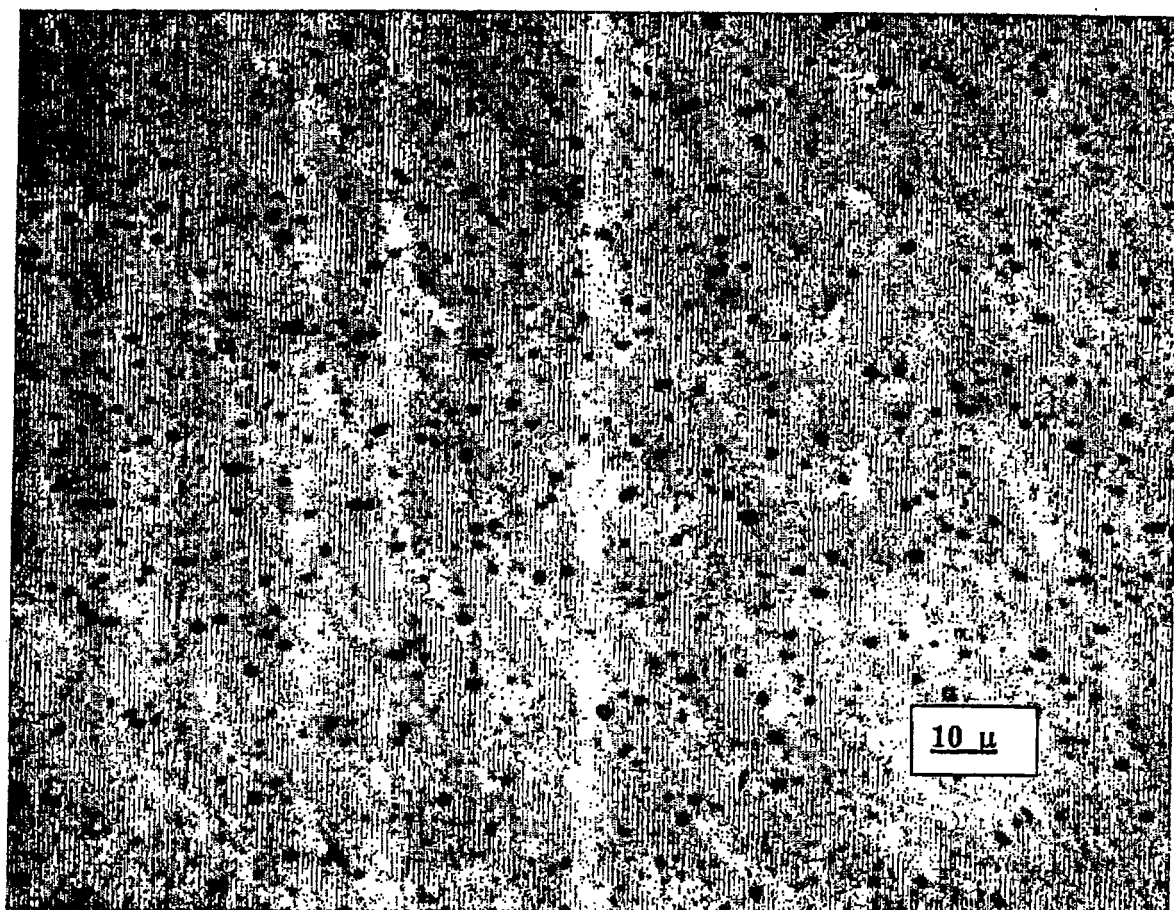


图2



具有表面活性剂的MOD层的图像

图3



不具有表面活性剂的MOD层的图像

图4

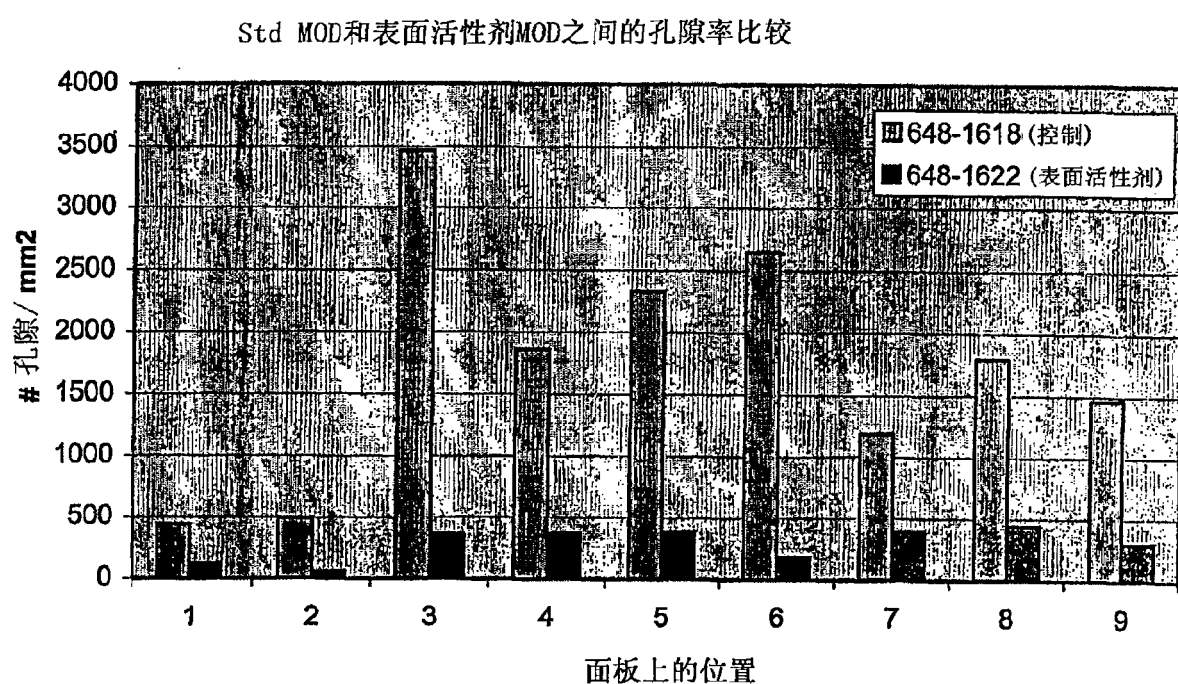


图5

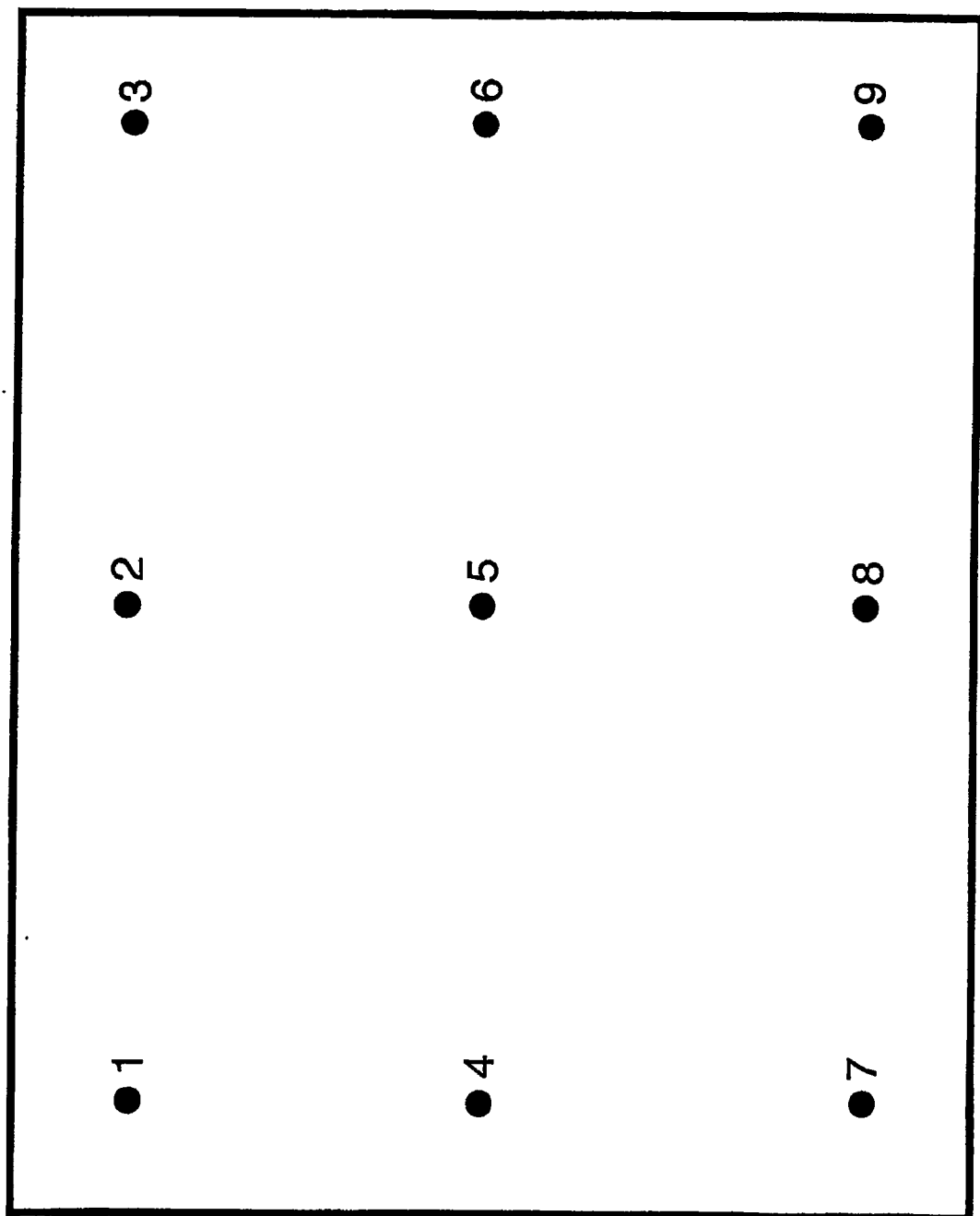


图6

专利名称(译)	平滑层、厚膜介质结构与制造方法、以及电致发光显示器		
公开(公告)号	CN100551191C	公开(公告)日	2009-10-14
申请号	CN200580012223.9	申请日	2005-04-08
[标]申请(专利权)人(译)	伊菲雷技术公司		
申请(专利权)人(译)	伊菲雷技术公司		
当前申请(专利权)人(译)	伊菲雷知识产权公司		
[标]发明人	基法赫卡米尔马哈茂德 李康钰 文森特约瑟夫阿尔弗雷德普列塞		
发明人	基法赫·卡米尔·马哈茂德 李康钰 文森特·约瑟夫·阿尔弗雷德·普列塞		
IPC分类号	H05B33/22 C03C8/14 H05B33/10 C03C17/36 H01L21/469		
CPC分类号	H05B33/10 C03C17/3649 C03C17/36 H05B33/22 C03C2217/40 C03C17/3655 C03C2218/119 C03C17/3657 C03C17/3642 C03C2218/116 C03C17/3671		
代理人(译)	林宇清 谢丽娜		
审查员(译)	张念国		
优先权	60/560602 2004-04-09 US		
其他公开文献	CN1947467A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

提供了一种供厚膜介质层使用的改进平滑层以及改进的复合厚膜介质结构。该平滑层是压电或铁电材料，具有减小的缺陷量。该平滑层通过添加表面活性剂到金属有机溶液或有机金属前体化合物的溶胶凝胶来形成。该复合厚膜介质结构包括其上具有PZT平滑层的厚膜介质成分，该平滑层通过引入表面活性剂的工序来制成。该平滑层和复合厚膜介质结构都用于电致发光显示器。

