

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 35/453 (2006.01)

H01B 3/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02810108.1

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100379704C

[22] 申请日 2002.5.14 [21] 申请号 02810108.1

[30] 优先权

[32] 2001.5.16 [33] US [31] 60/291,408

[86] 国际申请 PCT/US2002/018398 2002.5.14

[87] 国际公布 WO2002/092533 英 2002.11.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.17

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 R·J·布查德 L·-T·A·程

K·W·航 D·H·罗奇

[56] 参考文献

US 52022292A 1993.4.13

审查员 史 惠

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周慧敏 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称

电阻减小的介电组合物

[57] 摘要

本发明提供一种介电组合物，其包含一种电介质和一种导电氧化物，其中所述电介质在约 450℃ - 约 550℃ 范围内的温度下在空气中是可烧结的；所述导电氧化物选自铋掺杂的氧化锡、锡掺杂的氧化铟、具有混合价态或者在约 450 - 约 550℃ 在氮气下烧结后形成混合价态的过渡金属氧化物，以及导电贵金属氧化物如二氧化钌；其中，导电氧化物含量为电介质和导电氧化物总重量的约 0.25 重量% - 约 25 重量%。介电组合物具有减小的电阻并且用于电子场发射装置中以消除电子发射体附近电介质的充电和静电荷诱导场发射效应。

1. 一种介电组合物，其包含含有氧化物混合物的一种电介质和一种导电氧化物，其中所述电介质在 450℃-550℃范围内的温度下在空气中是可烧结的；所述导电氧化物选自锑掺杂的氧化锡、锡掺杂的氧化铟、具有混合价态或者在 450-550℃在氮气下烧结后形成混合价态的过渡金属氧化物，以及导电贵金属氧化物；其中所述导电氧化物含量为所述电介质和导电氧化物总重量的 0.25 重量%-25 重量%，其中所述电介质是一种固溶体，其包含 1-26 重量%SiO₂，0.5-6 重量%的 Al₂O₃，6-24 重量%B₂O₃，2-24 重量%的 ZnO，0.1-5 重量%的 Na₂O 和 20-75 重量%的 Bi₂O₃。

2. 权利要求 1 的介电组合物，其中导电氧化物为二氧化钨。

3. 权利要求 1 的介电组合物，其中，所述导电氧化物的存在量为所述电介质和所述导电氧化物总重量的 0.5 重量%-15 重量%。

4. 权利要求 1 的介电组合物，其中所述导电氧化物是锑掺杂的氧化锡。

5. 权利要求 1 的介电组合物，其中，所述电介质是一种固溶体，其包含 1-9 重量%SiO₂，0.6-6 重量%的 Al₂O₃，6-14 重量%B₂O₃，2-13 重量%的 ZnO，0.1-2 重量%的 Na₂O 和 65-72 重量%的 Bi₂O₃。

6. 权利要求 1-4 的任一项的介电组合物，其中，所述电介质是一种固溶体，其包含 2 重量%SiO₂，3 重量%的 Al₂O₃，13 重量%B₂O₃，9 重量%的 ZnO，1 重量%的 Na₂O 和 72 重量%的 Bi₂O₃。

7. 一种方法，包括：将权利要求 1 的组合物沉积在基材上形成沉积的电介质；在 450℃-550℃的温度下在空气中烧结该沉积的电介质；和在 450℃-550℃的温度下在氮气中烧结该沉积的电介质。

8. 一种浆料，其包含权利要求 1 的组合物、有机介质和溶剂。

9. 权利要求 8 的浆料，还包含表面活性剂。

10. 权利要求 8 的浆料，其中所述导电氧化物是锑掺杂的氧化锡。

11. 权利要求 8 的浆料，其中，所述电介质是一种固溶体，其包含 1-9 重量%SiO₂，0.6-6 重量%的 Al₂O₃，6-14 重量%B₂O₃，2-13 重量%的 ZnO，0.1-2 重量%的 Na₂O 和 65-72 重量%的 Bi₂O₃。

12. 权利要求 8-10 的任一项的浆料，其中，所述电介质是一种固溶体，其包含 2 重量%SiO₂，3 重量%的 Al₂O₃，13 重量%B₂O₃，9 重量%的 ZnO，1 重量%的 Na₂O 和 72 重量%的 Bi₂O₃。

13. 权利要求 8 的浆料, 还包含至少一种光敏引发剂、至少一种可显影的粘合剂和至少一种可光硬化的单体。

14. 权利要求 12 的浆料, 还包含至少一种光敏引发剂、至少一种可显影的粘合剂和至少一种可光硬化的单体。

15. 一种电子场发射装置, 其使用一种介电组合物, 该介电组合物包含电介质和导电氧化物, 其中所述电介质在 450℃-550℃的温度在空气中是可烧结的; 所述导电氧化物选自锑掺杂的氧化锡、锡掺杂的氧化铟、具有混合价态或者在 450-550℃在氮气下烧结后形成混合价态的过渡金属氧化物, 以及导电贵金属氧化物; 所述导电氧化物含量为所述电介质和所述导电氧化物总重量的 0.25 重量%-25 重量%, 其中所述电介质是一种固溶体, 其包含 1-26 重量%SiO₂, 0.5-6 重量%的 Al₂O₃, 6-24 重量%B₂O₃, 2-24 重量%的 ZnO, 0.1-5 重量%的 Na₂O 和 20-75 重量%的 Bi₂O₃。

16. 权利要求 15 的电子场发射装置, 其中所述导电氧化物的存在量为所述电介质和所述导电氧化物总重量的 0.5 重量%-15 重量%。

17. 权利要求 15 的电子场发射装置, 其中所述导电氧化物是锑掺杂的氧化锡。

18. 权利要求 15 的电子场发射装置, 其中, 所述电介质是一种固溶体, 其包含 1-9 重量%SiO₂, 0.6-6 重量%的 Al₂O₃, 6-14 重量%B₂O₃, 2-13 重量%的 ZnO, 0.1-2 重量%的 Na₂O 和 65-72 重量%的 Bi₂O₃。

19. 权利要求 15-17 的任一项的电子场发射装置, 其中, 所述电介质是一种固溶体, 其包含 2 重量%SiO₂, 3 重量%的 Al₂O₃, 13 重量%B₂O₃, 9 重量%的 ZnO, 1 重量%的 Na₂O 和 72 重量%的 Bi₂O₃。

20. 权利要求 15 的电子场发射装置, 其中导电氧化物为二氧化钨。

电阻减小的介电组合物

技术领域

本发明涉及一种电阻减小的介电组合物，其用于电子场发射装置中，以消除电子发射体附近介电体的带电和静电荷诱导的场发射效应。

背景技术

在场发射装置例如场发射显示器的阴极板的某些设计中，阴极表面的布置可能要求发射体导线以电绝缘介电体表面为边界或者紧密靠近电绝缘介电体表面。在场发射过程中，这些相邻的介电体表面被具有浅的入射角 (shallow angle of incidence) 的高能电子轰击。结果，可能从留下正静电荷的电介质表面发生二次电子发射。这些带正电的表面，距离发射体很近，将对发射体施加一个大的正电场，导致在电介质表面方向上甚至更强的发射。这种效应所以是自增强的并且将支配任何门或阳极控制。由于静电荷随着时间不断累积，不可控制的带电诱导发射甚至在非常低的连续阳极电压下也可能发生。这一问题严重限制了阳极电压。一个解决方案是改变阴极布置，这可能使这种带电效应最小化。一个优选的解决方案是开发单层或多层介电系统，其由于具有低的二次发射特性或者随着电场增大有效耗散电荷而不会充电。

发明内容

本发明提供了一种介电组合物，其包含一种电介质和一种导电氧化物，其中电介质在约 450℃-约 550℃在空气中是可烧结的，导电氧化物选自锑掺杂的氧化锡、锡掺杂的氧化铟、具有混合价态或者在约 450-约 550℃在氮气下烧结后形成混合价态的过渡金属氧化物，以及导电贵金属氧化物如二氧化钨。导电氧化物含量为电介质和导电氧化物总重量的约 0.25 重量%-25 重量%，优选约 0.5 重量%-约 15 重量%。介电组合物必须能够首先在空气中烧结后在氮气中烧结，以便与形成电子发射体阴极组件中所必需的处理相适应。

本发明还提供一种方法，包括：将本发明的组合物沉积在基材上形成沉积的电介质；在 450℃-550℃的温度下在空气中烧结该沉积的

电介质；和在 450℃-550℃ 的温度下在氮气中烧结该沉积的电介质。

本发明还提供一种用于丝网印刷的包含电介质和导电氧化物的介电组合物浆料，其中电介质在约 450℃-约 550℃ 的温度下是可在空气中烧结的，导电氧化物选自锑掺杂的氧化锡、锡掺杂的氧化铟、具有混合价态或者在约 450-约 550℃ 在氮气氛下烧结后形成混合价态的过渡金属氧化物，以及导电贵金属氧化物如二氧化钌。导电氧化物含量为电解质和导电氧化物总重量的约 0.25 重量%-25 重量%，优选约 0.5 重量%-约 15 重量%。

这样的介电组合物已经减小了电阻并用于场发射装置中。

本发明还提供一种浆料，其包含本发明的组合物、有机介质和溶剂。还可包含至少一种光敏引发剂、至少一种可显影的粘合剂和至少一种可光硬化的单体。

还提供了用于本发明介电组合物中的优选的电介质。该电介质是一种固溶体，包含约 1-约 26 重量% SiO_2 、约 0.5-约 6 重量% Al_2O_3 、约 6-约 24 重量% B_2O_3 、约 2-约 24 重量% ZnO 、约 0.1-约 5 重量% Na_2O 和约 20-约 75 重量% Bi_2O_3 。优选该固溶体包含约 1-约 9 重量% SiO_2 、约 0.6-约 6 重量% Al_2O_3 、约 6-约 14 重量% B_2O_3 、约 2-约 13 重量% ZnO 、约 0.1-约 2 重量% Na_2O 和约 65-约 72 重量% Bi_2O_3 。更优选该固溶体包含约 2 重量% SiO_2 、约 3 重量% Al_2O_3 、约 13 重量% B_2O_3 、约 9 重量% ZnO 、约 1 重量% Na_2O 和约 72 重量% Bi_2O_3 。

优选的导电氧化物是锑掺杂的氧化锡。

附图说明

图 1 是在实施例 5-1 和对比实验 A-C 中所用的电子发射体结构的示意图。

图 2 表示用对比实验 A 的样品获得的发射结果。

图 3 表示用实施例 5 的样品获得的发射结果。

发明详述

本发明通过引入少量半导性或金属材料提供了电阻减小的介电组合物，以减小或消除电介质上的带电。在某种浓度的半导性或金属材料下，电阻将下降到足够低的范围，以允许在高电场下有效进行静电荷耗散并仍然提供要求的绝缘性能，以防止相邻发射体导线或点之间的短路。这样的介电组合物可以用作整个电介质，或也可以用作多层

介电系统中的顶层，其提供良好的层的横向(cross)的绝缘和有效的表面电荷耗散。

本发明提供的介电组合物包含在约 450℃-约 550℃温度下可以烧结的电介质和一种导电氧化物，该导电氧化物选自锑掺杂的氧化锡、锡掺杂的氧化铟、具有混合价态或者在约 450-约 550℃在氮气氛下烧结后形成混合价态的过渡金属氧化物，以及通常的导电贵金属氧化物

如二氧化钨。导电氧化物含量为介电和导电氧化物总重量的约 0.25 重量%-25 重量%，优选约 0.5 重量%-约 15 重量%。获得希望电阻率所需的导电氧化物最佳用量随着所用的特定导体及其分散状态而变化。介电组合物的希望电阻率取决于发射体的特定结构，即发射体布线或点的尺寸以及发射体布线或点的分隔。可以针对所用的特定结构调节导电氧化物用量。

用于丝网印刷本发明介电组合物的浆料通常含有电介质粉末、导电氧化物、有机介质、溶剂和表面活性剂。介质和溶剂的作用是在浆料中悬浮和分散微粒组分，即固体，使其具有典型形成图案过程中如丝网印刷所需的合适的流变性。存在许多现有技术中已知的此类介质。可以使用的树脂的实例是纤维素树脂如乙基纤维素和各种分子量的醇酸树脂。丁基卡必醇、乙酸丁基卡必醇酯、二丁基卡必醇、邻苯二甲酸二丁酯和松油醇是有用的溶剂的实例。配制这些和其它溶剂以获得希望的粘度和挥发性要求。表面活性剂可以用来改善颗粒的分散。有机酸如油酸和硬脂酸以及有机磷酸酯如卵磷脂或 Gafac[®]磷酸酯是典型的表面活性剂。如果丝网印刷的浆料是用光图案化的 (photopatterned)，则浆料中含有光引发剂、可显影粘合剂和可光硬化的单体，例如包括至少一种可加聚的烯键式不饱和化合物，至少一种丝网印刷浆料通常含有电介质熔块和导电氧化物、有机介质、溶剂和表面活性剂。

在丝网印刷电介质浆料中所用的熔块通常是合适的氧化物混合物。正如本领域技术人员熟知的，惰性填料可以加入到熔块中以改进某些性质，例如熔块的流动特性、烧结组合物的强度、膨胀的温度系数等。所有这样的浆料和所得的烧结介电组合物可以含有 0-35 重量%的无机填料。这样的填料的典型实例是氧化铝、二氧化硅、锆酸钙和锆英石。对于本发明的目的，电介质是指所有的电介质，包括存在的任何填料。

用于丝网印刷本发明介电组合物的浆料中的优选电介质熔块包含约 1-约 26 重量%SiO₂、约 0.5-约 6 重量%Al₂O₃、约 6-约 24 重量%B₂O₃、约 2-约 24 重量%ZnO、约 0.1-约 5 重量%Na₂O 和约 20-约 75 重量%Bi₂O₃。更优选该电介质熔块含约 1-约 9 重量%SiO₂、约 0.6-约 6 重量%Al₂O₃、约 6-约 14 重量%B₂O₃、约 2-约 13 重量%ZnO、约 0.1-约 2 重量%Na₂O

和约 65-约 72 重量% Bi_2O_3 。最优选该电介质熔块包含约 2 重量% SiO_2 、约 3 重量% Al_2O_3 、约 13 重量% B_2O_3 、约 9 重量% ZnO 、约 1 重量% Na_2O 和约 72 重量% Bi_2O_3 。

在烧成后，该浆料提供一种电介质，该电介质是具有以上重量比的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 ZnO 、 Na_2O 和 Bi_2O_3 的固溶体。

实施例

实施例 1-4

这些实施例的目的是比较用于介电组合物的各种导电氧化物。

使用铋基电介质熔块和 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 V_2O_3 和 SnO_2 :Sb 制备了四种浆料。前三种氧化物是标准的粉末试剂。锑掺杂的氧化锡 SnO_2 :Sb 是 Zelec® ECP 3010-XC，其可以得自 E. I. du Pont de Nemours and company, Wilmington, DE。

在这些实施例中使用的铋基熔块 Bi-熔块具有表 I 所示的组成：

表I	
成分	重量%
Bi_2O_3	71.8
B_2O_3	13.2
ZnO	9.0
Al_2O_3	3.0
SiO_2	2.0
Na_2O	1.0

用表 II 所示组成制备四种浆料：

表 II

	实施例 1	实施例 2	实施例 3.	实施例 4
成分	重量%	重量%	重量%	重量%
Bi-熔块	66.0	66.0	66.0	66.0
SnO ₂ :Sb	16.5	无	无	无
Cr ₂ O ₃	无	16.5	无	无
V ₂ O ₅	无	无	16.5	无
V ₂ O ₃	无	无	无	16.5
载体	16.4	16.4	16.4	16.4
表面活性剂	0.6	0.6	0.6	0.6
颜料	0.5	0.5	0.5	0.5

载体是标准厚膜浆料成分，由在β松油醇溶剂中的 10%乙基纤维素混合物组成。表面活性剂是一种有机磷酸酯，Gafac RE-610。颜料是标准颜料级铝酸钴。

把四种浆料中的每一种以 0.25 英寸 (0.6 cm) × 1 英寸 (2.5 cm) 的垫形式印刷在载玻片上。每个垫约 10 微米厚。使用得自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE. 的银浆组合物 7095 在每个垫上丝网印刷银电极，以测定电阻。在其间测量电阻的银电极之间的间隙为约 1 mm。在 525℃ 空气中烧结后然后在 510℃ 氮气中烧结后测量每个样品的电阻。四种烧成后浆料的电性能表示在下表 III 中：

表 III

	空气烧结	氮烧结
实施例 1	1.2 MΩ	0.9 MΩ
实施例 2	>1 GΩ	>1 GΩ
实施例 3	540 MΩ	7 MΩ
实施例 4	15 MΩ	23 MΩ

所有的导电氧化物降低了电介质的电阻。SnO₂:Sb 在空气中烧结后表现出最大的减小，和在氮气中二次烧结后最小的变化。

实施例 5-11，对比实验 A-C

这些实施例和对比实验表示各种含量的导电氧化物 SnO₂:Sb 在消

除电介质充电和所产生的不希望电子发射方面的作用。

把实施例 1 的浆料与具有表 IV 所示组成的浆料共混：

表IV

成分	重量%
Bi-熔块	70.0
SnO ₂ :Sb	无
载体	29.0
表面活性剂	0.5
颜料	0.5

其中 Bi-熔块、载体、表面活性剂和颜料与实施例 1 所用的浆料相同。按浆料总重量计，用 0-10 重量%的 SnO₂:Sb 含量形成 10 种不同的浆料。每个实施例和对比实验表示在下表 V 中：

表V

成分 实施例或 对比实施例	重量% SnO ₂ :Sb	电阻	充电
A	0	>200 GΩ	大量
B	2	>200 GΩ	大量
C	3	~200 GΩ	一些
5	3.5	152 GΩ	无 @3kV
6	3.75	52 GΩ	无 @3kV
7	4	3.3 GΩ	无 @3kV
8	4.25	236 MΩ	无 @3kV
9	4.5	79 MΩ	无 @3kV
10	5	33 MΩ	无 @3kV
11	10	136 kΩ	无 @3kV

如图 1 所示，把每一个实施例和对比实验中的介电组合物在载玻璃片 2 上印成 0.75" (1.9 cm) 方形垫 1。然后把介电组合物在空气中在 525℃ 烧结。由 15 个 20 密耳 (0.51 mm) 宽和 20 密耳 (0.51 mm) 间

距的条 3 组成的图案 (pattern) 被丝网印刷在介电组合物上。银浆组成的条丝网印刷后在空气中在 525℃ 温度下烧结, 随后把发射体浆料丝网印刷在银线上面并在氮气中在 510℃ 下烧结。银浆是得自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 的组合物 7095。用于这些实施例的发射体浆料通过混合三种组分制备: 一种是含有单壁碳纳米管的悬浮液, 一种是含有 10% 乙基纤维素和 90% β -松油醇的一般有机介质, 一种是典型的含银浆料。激光烧蚀生长单壁碳纳米管得自 Tubes@Rice, Rice University, Houston, TX, 是一种用激光烧蚀生产的未提纯粉末。纳米管悬浮液通过超声作用即超声混合一种含有 1 重量% 纳米管粉末和 99 重量% 三甲基苯的混合物来制备。所用的超声混合机是 Dukane Model 92196, 其具有 1/4 英寸喇叭形辐射体, 在 40 kHz 和 20 瓦操作。发射体浆料通过把纳米管悬浮液/有机介质/银浆按 27/40/33 的重量比组合来制备。这种组合在三辊磨机中混合 10 次, 以形成发射体浆料。

如 4 所示, 电连接交替的条。介电组合物的电阻值可以使用用于此特殊线图案的静电计 5 测定。数据显示当导电氧化物在浆料中的浓度达到 ~ 3% 时, 导电氧化物开始对此结构起作用, 电阻下降至 ~ 200G Ω 。所有实施例和对比实施例的电阻表示在表 V 中。

使用由两个电极组成的平板发射测量单元对于所有的实施例和对比实验进行场发射, 一个作为阳极或集电体, 另一个作为阴极。所述阴极由安装在聚四氟乙烯 (PTFE) 夹具中的铜块组成。该铜块放在 PTFE 的 1 英寸 $\times$ 1 英寸 (2.5cm $\times$ 2.5cm) 的凹入区域中, 并把样品基底安装在铜块上, 在铜块和样品基底之间利用铜带进行导电连接。把高压引线连接到该铜块上。阳极与样品按一定距离与样品保持平行, 该距离可以变化, 但是一旦选定, 则对于样品的一组测量保持恒定。使用 1.25 mm 的间距。阳极由通过化学气相沉积涂敷氧化铟锡的玻璃板组成。然后涂敷标准 ZnS-基磷光体, 磷光体 P-31, Type 139, 得自 Electronic Space Products International。把电极连接到氧化铟锡涂层。测试设备插入到真空系统, 然后把系统抽真空到低于 1×10^{-5} 托 (1.3×10^{-3} Pa) 的基础压力。可以向阴极施加频率为 60Hz、典型脉冲宽度为 3 微秒的负压脉冲, 也可以施加恒定的电压。由于发射电流由磷光体发射的图像用照相机记录。

在场发射过程中产生的带电问题和本发明的介电组合物的明显改善可以使用这些样品来证明。作为对比,用脉冲电压和恒定阳极电压研究不含 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 填料的对比实施例 A 的发射体单元。图 2a 表示在阳极-阴极间隙上以 60Hz 施加持续 3 微秒的高压脉冲时的二极管发射图像。在 2kV 下观察带电诱导发射的开始,其可以在图 2a 中可以以亮斑形式看到。这些亮斑随时间迅速扩展,并且在其开始数秒内带电诱导的发射变得不可控制。当施加连续的阳极电压时,带电诱导发射在 1kV 的阳极电压下发生,如图 2b 所示。图 3a 和 3b 证明使用本发明的介电组合物消除场发射过程中的带电现象的效果。当用实施例 5 的发射体单元进行相同的二极管发射试验,所述发射体单元含有 3.5% 的 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$,在 3kV 的脉冲阳极电压和 1.5 kV 的连续阳极电压下观察到没有带电诱导的发射,分别如图 3a 和 3b 所示。

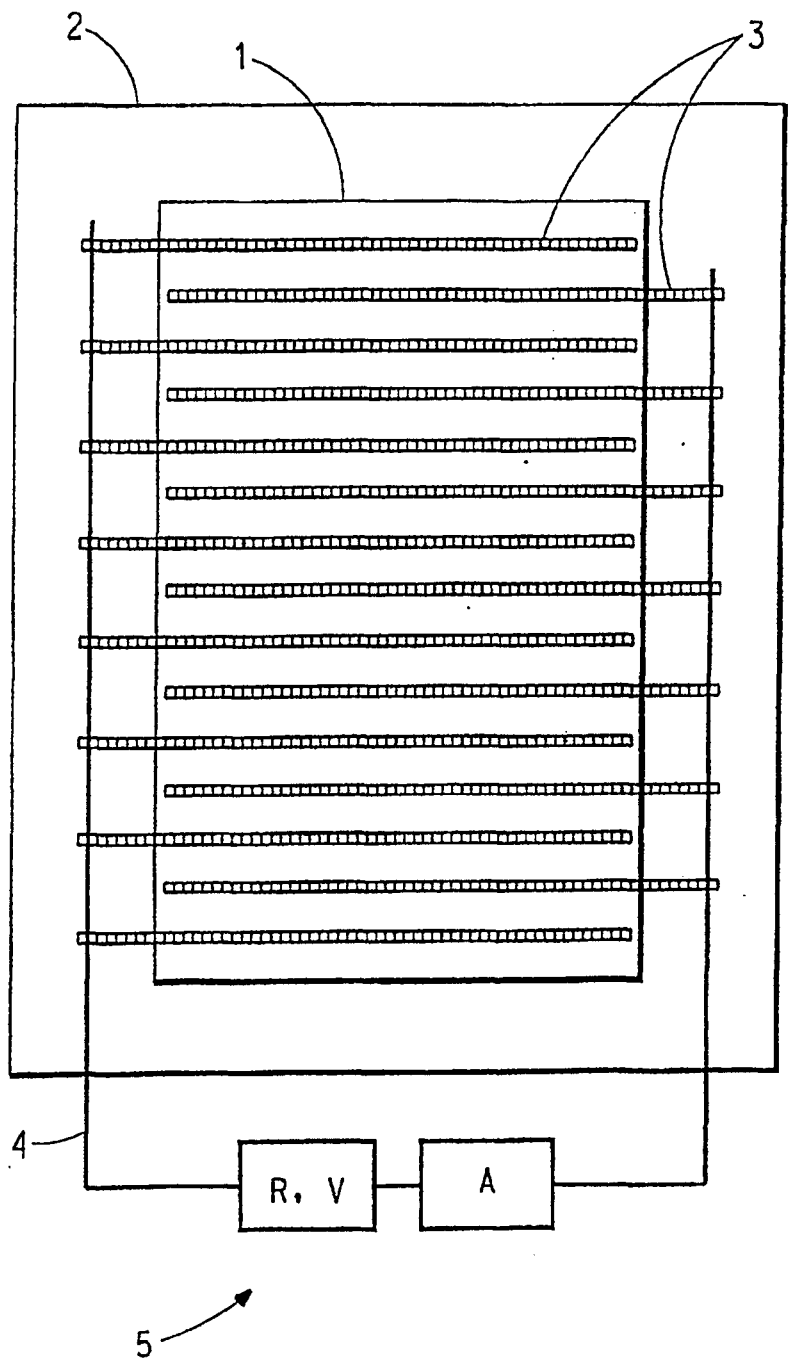


图 1

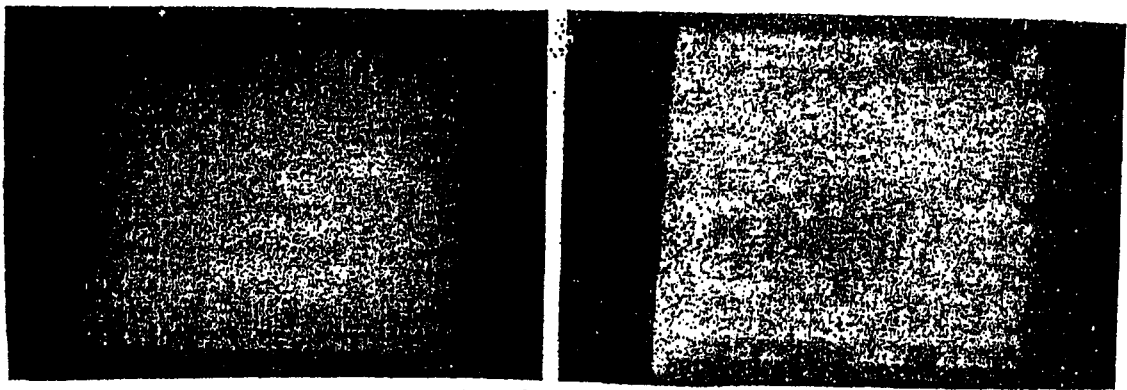


图 2a

图 2b

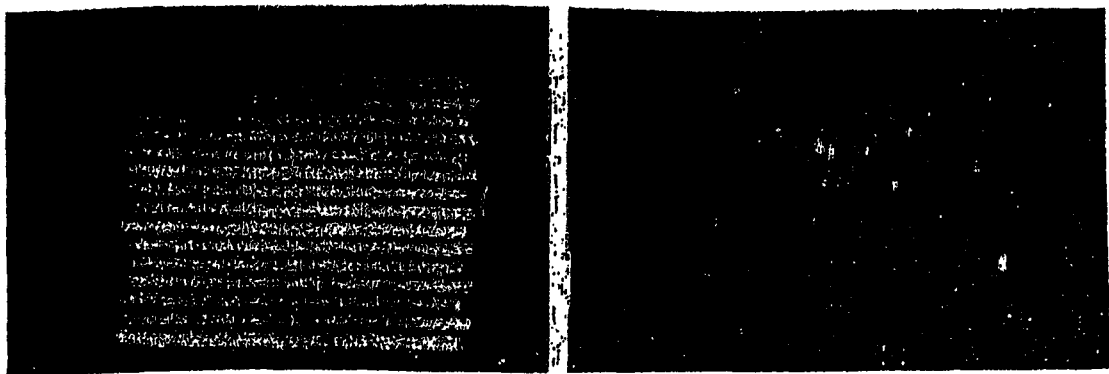


图 3a

图 3b