



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 185 672** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **H 01 B 3/08, H 01 J 9/20**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2000124899/09, 03.10.2000
(24) Дата начала действия патента: 03.10.2000
(46) Дата публикации: 20.07.2002
(56) Ссылки: FR 2169911 B1, 27.08.1976. SU 750572 C, 23.07.1980. SU 1365982 C, 20.12.1999. RU 2025803 C1, 30.12.1994.
(98) Адрес для переписки:
390023, г.Рязань, ул. Циолковского, 24,
Открытое акционерное общество
"Научно-исследовательский институт
газоразрядных приборов "Плазма"

(71) Заявитель:
Открытое акционерное общество
"Научно-исследовательский институт
газоразрядных приборов "Плазма"
(72) Изобретатель: Данилина Н.П.,
Ивлюшкин А.Н., Самородов В.Г., Томина
О.И., Людвиговская Н.Н.
(73) Патентообладатель:
Открытое акционерное общество
"Научно-исследовательский институт
газоразрядных приборов "Плазма"

(54) **ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ КОНТРАСТНОГО ПОКРЫТИЯ НА СТЕКЛОПОДЛОЖКЕ ПОД ЛЕГКОПЛАВКИМ СТЕКЛОМ**

(57)
Изобретение относится к области электронной техники и может быть использовано при изготовлении газоразрядных индикаторных панелей постоянного и переменного тока. Технический результат - получение контрастного покрытия черного цвета на стеклоподложке, обладающего механохимической устойчивостью к легкоплавкому стеклу (ЛПС) при воздействии высоких температур $T > T_{\text{пл.ЛПС}}$. Формирование контрастного покрытия черного цвета на стеклоподложке

под легкоплавким стеклом (ЛПС), обладающего механохимической устойчивостью к ЛПС при воздействии температур выше температуры плавления ЛПС, обеспечивается за счет использования диэлектрической композиции, включающей стекло с температурой деформации t_{d1} , равной $0,9 T_{\text{деф.ст.под.}} \leq t_{d1} \leq 1,08 T_{\text{деф.ЛПС}}$, в количестве 35-45% и тугоплавкий компонент черного цвета в количестве 55-65%, где $T_{\text{деф.ЛПС}}$ - температура деформации ЛПС, $T_{\text{деф.ст.под.}}$ - температура деформации стеклоподложки. 1 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 185 672** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **H 01 B 3/08, H 01 J 9/20**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000124899/09, 03.10.2000

(24) Effective date for property rights: 03.10.2000

(46) Date of publication: 20.07.2002

(98) Mail address:
390023, g.Rjazan', ul. Tsiolkovskogo, 24,
Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Nauchno-issledovatel'skij institut
gazorazrjadnykh priborov "Plazma"

(71) Applicant:

Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Nauchno-issledovatel'skij institut
gazorazrjadnykh priborov "Plazma"

(72) Inventor: Danilina N.P.,
Ivljushkin A.N., Samorodov V.G., Tomina
O.I., Ljudvikovskaja N.N.

(73) Proprietor:

Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Nauchno-issledovatel'skij institut
gazorazrjadnykh priborov "Plazma"

(54) DIELECTRIC COMPOUND FOR CONTRAST COATING ON GLASS SUBSTRATE UNDER LOW-MELTING GLASS

(57) Abstract:

FIELD: electronic engineering; DC and AC gas panel manufacture. SUBSTANCE: black-color contrast coating is produced on glass substrate under low-melting glass possessing mechanical and chemical stability to low-melting glass when exposed to temperatures higher than melting point of low-melting glass by using dielectric compound incorporating glass with

deformation temperature t_{d1} equal to 0,9 $T_{d.gl.sub} \geq t_{d1} \geq 1,08 T_{d.l.m.g}$ in the amount of 35-45% and low-melting black-color component in the amount of 55-65%, where $T_{d.l.m.g}$ is deformation temperature of low-melting glass; $T_{d.gl.sub}$ is glass substrate deformation temperature. EFFECT: enhanced mechanical and chemical stability of coating when exposed to temperatures higher than melting point of low-melting glass. 1 tbl

Изобретение относится к области электронной техники и может быть использовано в производстве индикаторов - газоразрядных индикаторных панелей (ГИП) переменного и постоянного тока.

Известна диэлектрическая композиция для формирования черной матрицы на экране цветного кинескопа на основе коллоидно-графитового препарата [авт. св. СССР 1365982, кл. Н 01 J 9/22, опубл. 20.12.99 г.].

Недостатком этой композиции является использование в качестве компонента черного цвета коллоидно-графитового препарата, который неустойчив при термических обработках на воздухе, так как при температуре выше 300°C происходит окисление и полное выгорание графита.

Известна диэлектрическая композиция черного цвета в виде оксида Pr-Mn (празеодим-марганец), используемая в электронно-люминесцентных индикаторах для формирования диэлектрических слоев методом напыления в среде Ar или Ar+O₂ (Black Pr-Mn oxide dielectric material for AC thin-film destrolumines cent display, Matsuoka Tomiza, Kuwata Sum, Fujuta Yosuke, Abc Atsushi - S Electrochem, Soc, 1988, 135, N 7, p. 1836-1839).

Недостатком данной диэлектрической композиции является то, что для формирования из нее диэлектрических слоев требуется сложное, дорогостоящее оборудование для напыления. Процесс напыления трудоемок, малопроизводителен, экологически вреден.

Кроме того, к недостаткам относится необходимость использования в процессе напыления дорогостоящей инертной среды, а также применение редкоземельных материалов.

Известна диэлектрическая композиция на основе свинцовоборатного стекла и порошка тугоплавкого материала черного цвета на основе марганцево-силикатного соединения (авт. св. СССР 750572, Н 01 В 3/08, опубл. 23.07.80 г.).

Недостатком данной диэлектрической композиции является то, что сформированное на ее основе покрытие нельзя использовать под легкоплавким стеклом (ЛПС), так как температура деформации легкоплавкого стекла и свинцовоборатного стекла близки. Под воздействием высоких температур, а именно, при температурах больших, чем температура плавления ЛПС ($T > T_{пл.лпс}$) происходит размягчение свинцовоборатного стекла и его перемешивание с легкоплавким стеклом, при этом тугоплавкий материал черного цвета диффундирует в легкоплавкое стекло, что недопустимо при изготовлении ГИП переменного тока.

Наиболее близкой к предлагаемому изобретению является диэлектрическая композиция, содержащая стекло и тугоплавкий компонент черного цвета [заявка Франции 2169911, Н 01 J 17/00, 19.10.73 г. - прототип].

Несмотря на то, что данная диэлектрическая композиция позволяет получать контрастное покрытие темного цвета в достаточно тонком слое, она не может быть использована в производстве ГИП вследствие того, что в ее состав введено легкоплавкое стекло, которое при термических обработках,

проводимых после вжигания контрастного покрытия, приводит к его деформации и частичному расплавлению.

Задача изобретения заключается в разработке диэлектрической композиции, позволяющей получить контрастное покрытие черного цвета на стеклоподложке, обладающее механо-химической устойчивостью к легкоплавкому стеклу при воздействии высоких температур $T > T_{пл.лпс}$.

5 Указанный технический результат достигается тем, что известная диэлектрическая композиция для контрастного покрытия на стеклоподложке под легкоплавким стеклом, содержащая стекло и тугоплавкий компонент черного цвета, содержит стекло с температурой деформации $t_{д1}$ не более 0,9 температуры деформации стеклоподложки ($T_{деф.ст.под}$) и не менее 1,08 температуры деформации легкоплавкого стекла ($T_{деф.лпс}$)

10 ($0,9 T_{деф.ст.под} \geq t_{д1} \geq 1,08 T_{деф.лпс}$) при следующем соотношении компонентов, вес.%:
Стекло - 35-45

Тугоплавкий компонент черного цвета - 55-65

25 Использование в составе диэлектрической композиции стекла с температурой деформации в предложенных пределах соотношений с температурами деформаций стеклоподложки и легкоплавкого стекла обеспечивает хорошую адгезию черного тугоплавкого материала к стеклоподложке, сохраняет форму контрастирующего элемента при высокотемпературном отжиге, а также препятствует возникновению диффузии черного компонента в легкоплавкое стекло.

30 Проведенный заявителем анализ уровня техники, включающий поиск по патентным и научно-техническим источникам информации, и выявление источников, содержащих сведения об аналогах заявленного изобретения, позволяет установить, что заявителем не обнаружен аналог, характеризующийся признаками, идентичными признакам заявленного изобретения, а определение из перечня выявленных аналогов прототипа, как наиболее близкого по совокупности признаков аналога, позволил выявить совокупность существенных по отношению к усматриваемому заявителем техническому результату отличительных признаков в заявленном объекте, изложенных в формуле изобретения.

40 Следовательно, заявленное изобретение соответствует требованию "новизна".

Для проверки соответствия заявленного изобретения требованию изобретательского уровня был проведен дополнительный поиск известных решений, с целью выявления признаков, совпадающих с отличительными от прототипа признаками заявленного изобретения, результаты которого показывают, что заявленное изобретение не следует для специалиста явным образом из известного уровня техники, так как не выявлена диэлектрическая композиция для формирования контрастного покрытия на стеклоподложке под легкоплавким стеклом, позволяющая получать контрастный (черный) слой с высокими диэлектрическими свойствами, совместимый с диэлектрическими непроводящими слоями, а

также имеющий устойчивую структуру покрытия, исключаящую механо-химическое воздействие между упомянутыми слоями в процессе отжига при температурах, больших температуры плавления легкоплавкого стекла.

Таким образом, заявленная диэлектрическая композиция соответствует требованию "Изобретательский уровень".

Диэлектрическую композицию для формирования контрастного покрытия на стеклоподложке готовят следующим образом. Порошок стекла с температурой деформации $t_{д1}$, равной $0,9 T_{деф.ст.под.} \geq t_{д1} \geq 1,08 T_{деф.лпс.}$, в количестве 35-45 вес. % и порошок черного тугоплавкого компонента в количестве 55-65 вес.% перемешивают в керамическом барабане со стеклянными шарами в течение 2 ч. Затем смесь освобождают от шаров и на ее основе готовят диэлектрическую контрастирующую пасту. Методом трафаретной печати на стеклоподложке ($T_{деф.ст.под.} = 600^{\circ}\text{C}$) формируют элементы контрастного покрытия. Стеклоподложку с контрастным покрытием подвергают термообработке при $T = 580 \pm 10^{\circ}\text{C}$.

В процессе следующей операции на контрастном покрытии формируется слой диэлектрика на основе легкоплавкого стекла с $T_{деф.лпс.} = 425 \pm 10^{\circ}\text{C}$. Стеклопластина с контрастным покрытием и слоем диэлектрика вжигается при $T = 580 \pm 10^{\circ}\text{C}$. При изготовлении ГИП переменного тока элементы контрастного покрытия на пластине индикации формируют между электродами. При нанесении контрастного покрытия на основе диэлектрической композиции предложенного состава сопротивление межэлектродной изоляции на пластинах составляет свыше $10 \cdot 10^9$ Ом, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия диэлектрической композиции с электродами на стеклоподложке. При дальнейшем формировании диэлектрического покрытия на основе легкоплавкого стекла на контрастные элементы согласно технологического цикла изготовления стеклоподложек с электродами ГИП переменного тока и их отжиге при температурах $T > T_{пл.лпс}$ также не происходит механо-химического взаимодействия между покрытиями, при этом электрофизические свойства контрастного покрытия не изменяются.

Известно, что при изготовлении ГИП переменного тока выбор температурного режима вжигания электродов, барьеров, диэлектрика в большой степени зависит от температуры деформации стеклоподложки. Кроме того, выбор стекла для диэлектрических покрытий также зависит от температуры деформации стеклоподложки. Так при температуре деформации выбранного стекла равной $t_{д1} \leq 0,9 T_{деф.ст.под.}$ при вжигании при $T > T_{пл.лпс}$ стеклоподложки с контрастным покрытием стекло подплавляется и закрепляет в устойчивой форме черный тугоплавкий наполнитель. При последующем нанесении легкоплавкого стекла с температурным соотношением со стеклом в составе контрастной композиции $t_{д1} \geq 1,08 T_{деф.лпс}$ из-за разной вязкости стекол при температуре отжига не происходит

их взаимопроникновение и тугоплавкий черный компонент не диффундирует в легкоплавкое стекло.

При вжигании стеклопластин, температура отжига должна быть ниже температуры деформации стеклоподложки. Однако, если использовать стекло в составе диэлектрической композиции с $t_{д1} \leq 0,9 T_{деф.ст.под.}$ то температура отжига $T > T_{пл.лпс}$ будет недостаточной для подплавления стекла и образования прочной формы с тугоплавким компонентом. Кроме того, адгезия диэлектрического контрастного покрытия к стеклоподложке будет недостаточной и при вжигании слоя ЛПС нарушится целостность контрастного покрытия, что приведет к его перемещению в слое легкоплавкого стекла и изменению электрофизических характеристик прибора.

Если стекло в составе диэлектрической контрастной композиции имеет $t_{д1} < 1,08 T_{деф.лпс.}$ в процессе температурных обработок из-за сопоставимых значений вязкостей стекол будет происходить взаимопроникновение стекол, а следовательно, тугоплавкий черный компонент будет диффундировать в легкоплавкое стекло, что недопустимо при изготовлении ГИП переменного тока.

Весовое соотношение компонентов в диэлектрической контрастной композиции подобрано таким образом, чтобы обеспечивалась хорошая адгезия контрастного покрытия к стеклоподложке, сохранялась целостность контрастного покрытия при оплавлении легкоплавкого стекла, а также создавался достаточно высокий контраст на пластине индикации ГИП переменного тока.

Если количество стекла в диэлектрической композиции взять больше 45%, то содержание тугоплавкого черного компонента станет меньше 55%, что не позволит получить контрастное покрытие достаточно плотным, без пор и проколов, из-за чего контраст ГИП переменного тока будет плохим.

При содержании стекла в диэлектрической контрастной композиции менее 35% содержание тугоплавкого компонента будет больше 65%, что приведет к нарушению прочности контрастного элемента при вжигании, т.к. количество стеклосвязки будет недостаточным для обеспечения хорошей адгезии частиц тугоплавкого наполнителя в контрастном покрытии. В результате, после оплавления легкоплавкого стекла частицы тугоплавкого наполнителя будут диффундировать в легкоплавкое стекло, нарушится целостность покрытия, изменятся электрофизические характеристики прибора.

Исследование свойств предлагаемой диэлектрической контрастной композиции проводилось на ГИП переменного тока.

Для формирования контрастного покрытия на стеклоподложку с температурой деформации 600°C в ГИП переменного тока вышеописанным способом было приготовлено несколько составов диэлектрических паст. При нанесении контрастного покрытия методом трафаретной печати использовался один и тот же трафарет. Покрытие вжигалось при $T = 580 \pm 10^{\circ}\text{C}$ с выдержкой 2,5 часа. Затем формировали слой ЛПС - С82-3, который

вжигался в том же температурном режиме.

Варианты диэлектрической композиции, используемые при приготовлении паст:

Пример 1.

Стекло С71-3 - 45%

Тугоплавкий компонент черного цвета ВК-74 - 55%

Температура деформации стекла С71-3 - 480°C

Температура деформации стекла ЛПС С82-3 - 425°C

Температура деформации стекла С71-3 соответствует соотношению 0,9

$T_{\text{деф.ст.под.}} \geq t_{\text{д1}} \geq 1,08 T_{\text{деф.ЛПС}}$, а именно: $600 > 480 > 425^\circ\text{C}$.

Контрастное покрытие, сформированное на основе данной диэлектрической композиции, имеет черный цвет, плотное, без посечек и проколов, инертно, устойчиво под легкоплавким стеклом, имеет хорошую адгезию по стеклоподложке.

Пример 2.

Стекло С71-3 - 35%

Тугоплавкий компонент черного цвета ВК-74 - 65%

Качество покрытия соответствует качеству покрытия, описанному в примере 1.

Пример 3.

Стекло С71-3 - 30%

Тугоплавкий компонент черного цвета ВК-74 - 70%

Контрастное покрытие, полученное на основе указанной диэлектрической композиции, не обладает достаточной механо-химической устойчивостью, разрушается под воздействием легкоплавкого стекла, цвет контраста плохой, нарушены электрофизические характеристики прибора.

Таким образом, предложенная диэлектрическая композиция позволяет сформировать контрастное покрытие черного цвета с высокими диэлектрическими свойствами, обладающее механо-химической устойчивостью по отношению к конструктивным элементам ГИП переменного тока при воздействии легкоплавкого стекла в процессе термических обработок (см. таблицу).

Формула изобретения:

Диэлектрическая композиция для контрастного покрытия на стеклоподложке под легкоплавким стеклом, содержащая стекло и тугоплавкий компонент черного цвета, отличающаяся тем, что диэлектрическая композиция содержит стекло с температурой деформации $t_{\text{д1}}$ не более 0,9 температуры деформации стеклоподложки и не менее 1,08 температуры деформации легкоплавкого стекла при следующем соотношении компонентов, вес. %:

Стекло - 35 - 45

Тугоплавкий компонент черного цвета - 55 - 65

№ п/п	стекло марки С71-3 $t_{\text{деф.}}=480 \pm 10^{\circ}\text{C}, \%$	стекло марки С55-1 $t_{\text{деф.}}=528 \pm 10^{\circ}\text{C}, \%$	стекло марки С98-1 $t_{\text{деф.}}=400 \pm 10^{\circ}\text{C}, \%$	стекло марки С77-4 $t_{\text{деф.}}=435 \pm 10^{\circ}\text{C}, \%$	Тугоплавкий компонент черного цвета, ВК-74, %	Цвет покрытия	Соотношение между $T_{\text{деф.}}^{\text{ст. под}}$ подложкой, ЛПС и испыт. стеклом	Результаты испытаний	Примечание
1.	40				60	черный	$0,9 T_{\text{деф. ст. под}}$ $1,08 T_{\text{деф. ЛПС}}$	покрытие плотное без пор, разрывов инертно по отнош. к ЛПС, адгезия к подложке-удовлетв	+
2.		40			60	черный	$0,88 T_{\text{деф. ст. под}}$ $1,24 T_{\text{деф. ЛПС}}$	адгезия-неудовл., всплывшие покрытия под ЛПС при термообработке, диффузия тугопл. комп. в ЛПС	-
3.			40		60	черный	$0,66 T_{\text{деф. ст. под}}$ $0,94 T_{\text{деф. ЛПС}}$	покрытие рыхлое, сквозные поры, диффузия тугопл. компонента в ЛПС	-
4.				40	60	черный	$0,725 T_{\text{деф. ст. под}}$ $1,02 T_{\text{деф. ЛПС}}$	диффузия тугопл. компонента в ЛПС, сквозные поры	-
5.	34				66	черный	$0,9 T_{\text{деф. ст. под}}$ $1,08 T_{\text{деф. ЛПС}}$	адгезия-неудовл., всплывшие покрытия по ЛПС при термообработках	-
6.	38				62	черный	$0,9 T_{\text{деф. ст. под}}$ $1,08 T_{\text{деф. ЛПС}}$	покрытие плотное без пор, разрывов инертно по отнош. к ЛПС, адгезия к подложке-удовлетв	+
7.	42				58	черный	$0,9 T_{\text{деф. ст. под}}$ $1,08 T_{\text{деф. ЛПС}}$	покрытие плотное без пор, разрывов инертно по отнош. к ЛПС, адгезия к подложке-удовлетв	+

Продолжение табл.

№ п/п	стекло марки С71-3 $t_{\text{деф.}}=480 \pm 10^\circ\text{C}, \%$	стекло марки С55-1 $t_{\text{деф.}}=528 \pm 10^\circ\text{C}, \%$	стекло марки С98-1 $t_{\text{деф.}}=400 \pm 10^\circ\text{C}, \%$	стекло марки С77-4 $t_{\text{деф.}}=435 \pm 10^\circ\text{C}, \%$	Тугоплавкий компонент черного цвета, ВК-74, %	Цвет покрытия	Соотношение между $T_{\text{деф.}}$ подложкой, ЛПС и испыт. стеклом	Результаты испытаний	Примечание
8.	46				54	серый	$0,9 \frac{T_{\text{деф.ст.под}}}{T_{\text{деф.ЛПС}}}$	снижение контрастного покрытия	-
9.	44				56	черный	$0,9 \frac{T_{\text{деф.ст.под}}}{T_{\text{деф.ЛПС}}}$	покрытие плотное, без пор, разрывов, инертно по отношению к ЛПС, адгезия-удовлетворительная	+