



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107406305 A

(43)申请公布日 2017. 11. 28

(21)申请号 201680018714.2

(22)申请日 2016.01.28

(30)优先权数据

62/108,677 2015.01.28 US

62/157,558 2015.05.06 US

62/279,106 2016.01.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.09.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/015246 2016.01.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/123273 EN 2016.08.04

(71)申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 M·A·德拉克 J·A·杜普雷

D·K·吉尔福伊勒

S·K·哈尔斯特德 R·M·莫伦娜

A·L·鲁瑟尔

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 项丹 徐鑫

(51)Int.Cl.

C03C 8/08(2006.01)

C03C 3/21(2006.01)

C03C 8/24(2006.01)

C03C 27/06(2006.01)

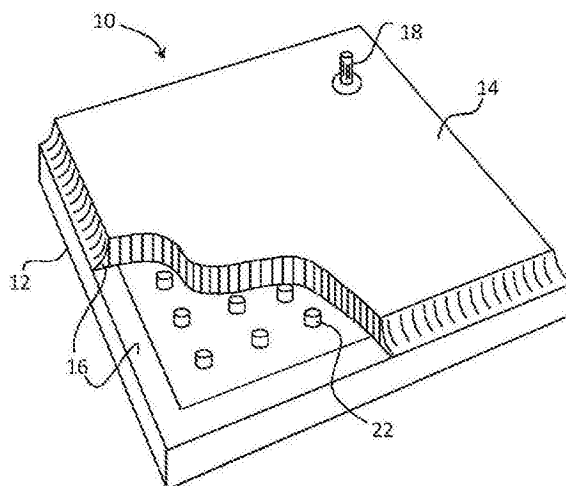
权利要求书7页 说明书33页 附图9页

(54)发明名称

玻璃料以及用该玻璃料进行密封的玻璃组件

(57)摘要

磷酸钒玻璃、玻璃料和包括用由该玻璃料形成的玻璃料密封件密封的玻璃板的玻璃组件,所述玻璃包括等于或小于约330℃的玻璃化转变温度 T_g ,例如等于或小于约310℃的 T_g 。



1. 一种不含铋的玻璃,以摩尔百分比计,所述不含铋的玻璃包括以下氧化物:

V_2O_5 40–55、

P_2O_5 5–20、

Fe_2O_3 10–20、

B_2O_3 0–10、

ZnO 0–10、

TiO_2 0–10、

TeO_2 5–20、

Bi_2O_3 0–15; 并且

其中,所述玻璃的玻璃化转变温度 T_g 等于或小于约330℃。

2. 根据权利要求1所述的玻璃,其中 $P_2O_5+TeO_2$ 在约20摩尔%至约40摩尔%的范围内。

3. 根据权利要求2所述的玻璃,其中 $P_2O_5+TeO_2$ 在约25摩尔%至约30摩尔%的范围内。

4. 根据权利要求1所述的玻璃,其中 Fe_2O_3 与 Bi_2O_3 的总和在约15摩尔%至约30摩尔%的范围内。

5. 根据权利要求4所述的玻璃,其中 Fe_2O_3 与 Bi_2O_3 的总和在约20摩尔%至约25摩尔%的范围内。

6. 根据权利要求1所述的不含铋的玻璃,基于氧化物,以摩尔%计,所述不含铋的玻璃包括:

V_2O_5 45–55、

P_2O_5 12.5–15、

Fe_2O_3 10–15、

B_2O_3 0–5、

ZnO 0–5、

TiO_2 0–5、

TeO_2 10–15、

Bi_2O_3 0–15; 并且

其中,所述玻璃的玻璃化转变温度 T_g 等于或小于310℃。

7. 根据权利要求6所述的玻璃,其中 T_g 在约295℃至约305℃的范围内。

8. 根据权利要求6所述的玻璃,其中以摩尔%计, P_2O_5 与 TeO_2 的总和在约25摩尔%至约35摩尔%的范围内。

9. 根据权利要求8所述的玻璃,其中以摩尔%计, P_2O_5 与 TeO_2 的总和在约25摩尔%至约32.5摩尔%的范围内。

10. 根据权利要求6所述的玻璃,其中以摩尔%计, Fe_2O_3 与 Bi_2O_3 的总和在约15摩尔%至约25摩尔%的范围内。

11. 根据权利要求10所述的玻璃,其中以摩尔%计, Fe_2O_3 与 Bi_2O_3 的总和在约17.5摩尔%

至约25摩尔%的范围内。

12. 根据权利要求11所述的玻璃,其中以摩尔%计, Fe_2O_3 与 Bi_2O_3 的总和在约17.5摩尔%至约20摩尔%的范围内。

13. 根据权利要求6所述的玻璃,其中以摩尔%计的 $\text{V}_2\text{O}_5+\text{P}_2\text{O}_5+\text{B}_2\text{O}_3$ 的总和除以以摩尔%计的 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的总和等于或小于约4.33。

14. 根据权利要求6所述的玻璃,其中以摩尔%计的 $\text{V}_2\text{O}_5+\text{P}_2\text{O}_5+\text{B}_2\text{O}_3$ 的总和除以以摩尔%计的 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的总和等于或小于约3.6。

15. 根据权利要求14所述的玻璃,其中以摩尔%计的 $\text{V}_2\text{O}_5+\text{P}_2\text{O}_5+\text{B}_2\text{O}_3$ 的总和除以以摩尔%计的 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的总和在约2.5至约3.25的范围内。

16. 一种玻璃料,其包括如权利要求1所述的玻璃。

17. 一种玻璃料糊料,其包括如权利要求1所述的玻璃。

18. 一种玻璃料糊料,其包括由一种玻璃形成的玻璃料,基于氧化物以摩尔%计,所述玻璃包括:

V_2O_5 45–55、

P_2O_5 12.5–15、

Fe_2O_3 10–15、

B_2O_3 0–5、

ZnO 0–5、

TiO_2 0–5、

TeO_2 10–15、

Bi_2O_3 0–15; 并且

其中,所述玻璃的玻璃化转变温度 T_g 等于或小于 310°C ,所述玻璃料包括 D_{50} 在约 $10\mu\text{m}$ 至约 $15\mu\text{m}$ 范围内的粒度分布。

19. 根据权利要求18所述的玻璃料糊料,其中所述玻璃料糊料包括粘合剂材料,其量为约0.48重量%至约0.63重量%。

20. 根据权利要求18所述的玻璃料糊料,其中,经在空气中于 375°C 下烧结一小时以形成烧结的玻璃料后,烧结的玻璃料未显示出裂纹。

21. 一种玻璃组件,其包括:

第一玻璃板和第二玻璃板,二者用玻璃料密封件密封以形成内部空间,其中玻璃料密封件的玻璃为不含铅和铋的玻璃,基于氧化物的摩尔%计,所述玻璃包括:

V_2O_5 45 – 55、

P_2O_5 12.5 – 15、

Fe_2O_3 10 – 15、

B_2O_3 0 – 5、

ZnO 0 – 5、

TiO_2 0 – 5、

TeO_2 10 – 15、

Bi_2O_3 0 – 15; 并且

其中,所述玻璃料密封件的玻璃还包括等于或小于约310℃的玻璃化转变温度 T_g 。

22. 根据权利要求21所述的玻璃组件,其中第一和第二玻璃板的至少一者包括钠钙玻璃。

23. 根据权利要求21所述的玻璃组件,其中所述玻璃组件在内部空间内包括压力,所述压力小于玻璃组件外的环境压力的压力。

24. 根据权利要求23所述的玻璃组件,其中所述玻璃组件包括真空绝热装配玻璃。

25. 根据权利要求24所述的玻璃组件,其中所述玻璃组件被设置在建筑结构的墙壁内。

26. 一种玻璃,以摩尔百分比计,所述玻璃包括以下氧化物:

V_2O_5 45 – 55、

P_2O_5 5 – 20、

Fe_2O_3 10 – 20、

B_2O_3 0 – 10、

ZnO 0 – 10、

TiO_2 0 – 10、

TeO_2 10 – 20、

Bi_2O_3 0 – 5; 并且

其中所述玻璃的 T_g 等于或小于约330℃。

27. 根据权利要求26所述的玻璃,基于氧化物,以摩尔百分比计,所述玻璃包括:

V_2O_5 50 – 52.5、

P_2O_5 12.5 – 17.5、

Fe_2O_3 10 – 17.5、

B_2O_3 0 – 5、

ZnO 0 – 7.5、

TiO_2 0 – 5、

TeO_2 10 – 20、

Bi_2O_3 0 – 5；并且

其中所述玻璃的 T_g 等于或小于约307℃。

28. 根据权利要求27所述的玻璃，其中 T_g 在约295℃至约307℃的范围内。

29. 根据权利要求27所述的玻璃，其中以摩尔%计， P_2O_5 与 TeO_2 的总和在约25摩尔%至约35摩尔%的范围内。

30. 根据权利要求29所述的玻璃，其中以摩尔%计， P_2O_5 与 TeO_2 的总和在约25摩尔%至约32.5摩尔%的范围内。

31. 根据权利要求27所述的玻璃，其中以摩尔%计， Fe_2O_3 与 Bi_2O_3 的总和在约15摩尔%至约17.5摩尔%的范围内。

32. 根据权利要求27所述的玻璃，其中以摩尔%计的 $V_2O_5+P_2O_5+B_2O_3$ 的总和除以以摩尔%计的 $Fe_2O_3+Bi_2O_3$ 的总和等于或小于约5.00。

33. 根据权利要求32所述的玻璃，其中以摩尔%计的 $V_2O_5+P_2O_5+B_2O_3$ 的总和除以以摩尔%计的 $Fe_2O_3+Bi_2O_3$ 的总和等于或小于约4.00。

34. 根据权利要求33所述的玻璃，其中以摩尔%计的 $V_2O_5+P_2O_5+B_2O_3$ 的总和除以以摩尔%计的 $Fe_2O_3+Bi_2O_3$ 的总和在约3.00至约4.00的范围内。

35. 一种玻璃料糊料，其包括根据权利要求26所述的玻璃，其中所述玻璃为一种玻璃料，所述玻璃料包括 D_{50} 在约1 μm 至约3 μm 范围内的粒度分布。

36. 一种玻璃，以摩尔百分比计，所述玻璃包括以下氧化物：

V_2O_5 45 – 55、

P_2O_5 0 – 15、

Fe_2O_3 5 – 15、

B_2O_3 0 – 10、

ZnO 0 – 10、

TiO_2 0 – 10、

TeO_2 5 – 27.5、

Bi_2O_3 5 – 20；并且

其中所述玻璃的 T_g 等于或小于305℃。

37. 根据权利要求36所述的玻璃，基于氧化物，以摩尔%计，所述玻璃包括：

V_2O_5 45 – 55、

P_2O_5 5 – 17.5、

Fe_2O_3 5 – 15、

B_2O_3 0 – 5、

ZnO 0 – 7.5、

TiO_2 0 – 5、

TeO_2 5 – 27.5、

Bi_2O_3 5 – 10；并且

其中所述玻璃的 T_g 等于或小于约305℃。

38. 根据权利要求37所述的玻璃，其中 T_g 在约294℃至约305℃的范围内。

39. 根据权利要求37所述的玻璃，其中以摩尔%计， P_2O_5 与 TeO_2 的总和在约20摩尔%至约30摩尔%的范围内。

40. 根据权利要求37所述的玻璃，其中以摩尔%计， P_2O_5 与 TeO_2 的总和在约25摩尔%至约30摩尔%的范围内。

41. 根据权利要求37所述的玻璃，其中以摩尔%计， Fe_2O_3 与 Bi_2O_3 的总和在约15摩尔%至约25摩尔%的范围内。

42. 根据权利要求41所述的玻璃，其中以摩尔%计， Fe_2O_3 与 Bi_2O_3 的总和在约17.5摩尔%至约20摩尔%的范围内。

43. 根据权利要求37所述的玻璃，其中以摩尔%计的 $V_2O_5+P_2O_5+B_2O_3$ 的总和除以以摩尔%计的 $Fe_2O_3+Bi_2O_3$ 的总和等于或小于约4.67。

44. 根据权利要求43所述的玻璃，其中以摩尔%计的 $V_2O_5+P_2O_5+B_2O_3$ 的总和除以以摩尔%计的 $Fe_2O_3+Bi_2O_3$ 的总和等于或小于约3.35。

45. 根据权利要求43所述的玻璃，其中以摩尔%计的 $V_2O_5+P_2O_5+B_2O_3$ 的总和除以以摩尔%计的 $Fe_2O_3+Bi_2O_3$ 的总和在约2.4至约4.67的范围内。

46. 根据权利要求43所述的玻璃，其中以摩尔%计的 $V_2O_5+P_2O_5+B_2O_3$ 的总和除以以摩尔%计的 $Fe_2O_3+Bi_2O_3$ 的总和在约2.4至约3.25的范围内。

47. 一种玻璃料糊料，其包括根据权利要求36所述的玻璃，其中所述玻璃为一种玻璃料，所述玻璃料包括 D_{50} 在约1 μm 至约3 μm 范围内的粒度分布。

48. 一种玻璃组件，其包括：

第一玻璃板和第二玻璃板，二者用玻璃料密封件密封以形成内部空间，其中玻璃料密封件的玻璃为不含铅的玻璃，基于氧化物的摩尔%计，所述玻璃料密封件包括：

V_2O_5 45 – 55,

P_2O_5 5 – 17.5,

Fe_2O_3 5 – 15,

B_2O_3 0 – 5,

ZnO 0 – 7.5,

TiO_2 0 – 5,

TeO_2 5 – 27.5,

Bi_2O_3 5 – 10; 并且

其中所述玻璃的 T_g 等于或小于约307℃。

49. 根据权利要求48所述的玻璃组件, 其中所述玻璃组件包括有机发光二极管。

50. 一种不含铋的玻璃, 以摩尔百分比计, 所述不含铋的玻璃包括以下氧化物:

V_2O_5 40 – 55、

P_2O_5 5 – 20、

Fe_2O_3 10 – 20、

B_2O_3 0 – 10、

ZnO 0 – 10、

TiO_2 0 – 10、

TeO_2 5 – 20、

Bi_2O_3 0 – 15; 并且

其中, TeO_2 除以 P_2O_5 在约0.6至约1.6的范围内, 并且 Bi_2O_3 除以 Fe_2O_3 在约0.3至约1.5的范围内。

51. 根据权利要求50所述的不含铋的玻璃, 其中所述玻璃的玻璃化转变温度 T_g 等于或小于330℃。

52. 根据权利要求51所述的不含铋的玻璃, 基于氧化物, 以摩尔%计, 所述不含铋的玻璃包括:

V_2O_5 45 – 55、

P_2O_5 12.5 – 15、

Fe_2O_3 10 – 15、

B_2O_3 0 – 5、

ZnO 0 – 5、

TiO_2 0 – 5、

TeO_2 10 – 15、

Bi_2O_3 0 – 15; 并且

其中,所述玻璃的玻璃化转变温度 T_g 等于或小于 310°C 。

玻璃料以及用该玻璃料进行密封的玻璃组件

[0001] 本申请根据35 U.S.C. §119要求2015年1月28日提交的序列号为62/108677的美国临时申请,2015年5月6日提交的序列号为62/157558的美国临时申请和2016年1月15日提交的序列号为62/279106的美国临时申请的优先权的权益,其内容作为本申请的基础,并通过引用全文纳入本文。

[0002] 背景

技术领域

[0003] 本公开涉及适于作为玻璃料中的组分的玻璃、基于玻璃的玻璃料以及使用该基于玻璃的玻璃料密封的玻璃组件。

背景技术

[0004] 用基于玻璃的玻璃料密封玻璃部件是公知的。然而,被密封的部件的物理特性,以及密封部件被应用的用途可指定极不相同的玻璃料组合物以保证密封方法是可接受的,并且保证令人满意的部件的密封性能。而且,虽然在一些情况下,非常分散的玻璃料组合物的配制和使用可能是适当的,但是利用从特定种类的玻璃料组合物得到的相似玻璃料组合物的能力可以减少昂贵的开发工作的需要。

[0005] 本文公开了适用于使用极不同的密封方法的极不相同的应用的基于玻璃的玻璃料。本公开的基于玻璃的玻璃料具有非常相似的组成并且表现出相似的物理性质和流变性质。

[0006] 为了提高能源效率,颁布了越来越严格的建筑规范以使办公楼和其它结构的能源损失最小。符合这些新的建筑规范的一种方法包括使用高效热窗,这是因为传统上窗户是任何结构的热损失的主要来源。这些热窗显示出热损失值显著低于现有的标准双层窗格装配玻璃。实现最低热损失(通过U值表示)的窗户组件是真空绝热装配玻璃(VIG),其中已经证明U值低至 $0.2\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ 。这与其它节能窗户组件形成了对比,所述其它节能窗户组件例如用氩气填充的三层窗格装配玻璃,其U值在 0.5 至约 $0.6\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ 的范围内。

[0007] 通常的VIG设计包括两个密封的钠钙玻璃片,其间设置有支撑间隔件。支撑间隔件的直径可大致为约100至约200微米(μm)。VIG热效率的基础依赖于在两块玻璃片之间建立的约 10^{-4} 托(Torr)的真空。然而,需要长期的气密才能维持这一真空,从而确保在窗户的整个预期使用寿命(至多20年或更长时间)中具有持续低的U值。这意味着密封件必须表现出优异的耐腐蚀性(例如水性耐久性(aqueous durability))以承受得住环境试剂(例如水或盐),以及提供优异的粘合强度和机械强度从而承受得住长期的机械应力。

[0008] 为了节省重量,用于VIG组件的玻璃可以比其它非VIG窗户组件薄,例如在约2毫米至约3毫米的范围内。为了满足窗户的标准机械规格(耐冲击性、热循环、热梯度等),用于VIG组件的较薄玻璃厚度可能要求钠钙玻璃片进行热回火。这进而要求在通常不超过约 400°C 的温度下实现玻璃片的密封,以避免回火组件中的应力消除。还要求密封材料的热膨胀系数(CTE)与玻璃片的CTE紧密匹配,例如,对于钠钙玻璃来说,CTE在约 $75 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 至约

$85 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

[0009] 应注意,VIG组件通常不包含热敏部件,因此可以作为整体组件被密封。也即,VIG亚组件包含玻璃基材,其与设置在该玻璃基材之间的玻璃料密封材料接触,该VIG亚组件可在炉中加热,例如,在合适的密封温度下加热充足的时间以通过玻璃料密封玻璃基材而不用担心损坏敏感部件。

[0010] 相比之下,虽然有机发光二极管(OLED)显示器可以利用类似于VIG组件的密封玻璃封装件,尽管尺寸规模差异极大,但是OLED装置的密封方法可能与适于VIG密封的密封方法基本上不相同。包括OLED材料的电致发光部件的有机材料,其温度敏感性将工艺温度限制到小于约 125°C ,并且更谨慎地,不超过 100°C 的温度。因此,用于密封OLED装置的玻璃料通常用只照射位于玻璃基之间的玻璃料的激光密封,而不会将有机电致发光材料加热到损伤阈值以上。因此,关于用于OLED装置的玻璃料的工作集中在开发低温玻璃料(即,具有低 T_g 的玻璃料),以确保封装件内的温度升高最小,所述温度升高来自用于密封的局部激光能量。除了使OLED装置(例如OLED显示器装置)的有机部件的损坏的可能性较少之外,低温(低 T_g)玻璃料还具有表现出另外的优点:预烧结温度更低(因此确保了失透的机会和物质(例如钽)的氧化的机会较少),用于预烧结的工艺循环更短,以及在激光密封期间对引线 and 电极的损坏的可能性更小。如本文中所使用的,预烧结是指在对沉积在玻璃基材上的玻璃料进行初始加热以将该玻璃料粘附至基材,例如在预烧结后,将相对的玻璃基材放置在预烧结步骤中形成的玻璃料壁上的适当的位置,并且通过将经预烧结的玻璃料壁暴露于处于合适波长且具有足够光学功率的激光束而将各基材密封在一起。由于可在有机材料被包含到玻璃封装件之前进行预烧结,因此,预烧结可在炉中进行,即使用于OLED装置的最终制造也是如此。

[0011] 玻璃料的密封温度的预测值是玻璃化转变温度(T_g),其为在加热期间,玻璃结构首先变得能够以原子水平进行移动和松弛的玻璃的温度。因此,用于密封OLED装置的基于玻璃的玻璃料的开发已经指向实现一致的较低的玻璃化转变温度,同时将其其它关键属性(特别是水性耐久性)保持在可接受的水平。

[0012] 虽然对VIG和OLED组件的玻璃封装件进行密封是完全不同的,但是两种应用都可以得益于 T_g 低且水性耐久性优良的基于玻璃的玻璃料。

发明内容

[0013] 本文公开了适于用作玻璃料中的组分的玻璃,以及使用该玻璃料密封的玻璃组件。所述玻璃属于磷酸钒玻璃种类,并且在各个实施方式中可以是不含铅和/或锑和/或钡的玻璃。用途包括但不限于用于密封真空绝热装配玻璃,例如热窗、或者有机发光二极管装置(例如显示器装置)的密封材料。还公开了玻璃料糊料。

[0014] 在一个实施方式中,公开了一种不含锑的玻璃,以摩尔百分比计,该不含锑的玻璃包括以下氧化物:

- V_2O_5 40 – 55、
 P_2O_5 5 – 20、
 Fe_2O_3 10 – 20、
[0015] B_2O_3 0 – 10、
 ZnO 0 – 10、
 TiO_2 0 – 10、
 TeO_2 5 – 20、
[0016] Bi_2O_3 0 – 15, 并且
[0017] 玻璃化转变温度 T_g 等于或小于330℃。
[0018] $P_2O_5+TeO_2$ 的总和可以在约20摩尔%至约40摩尔%的范围内,例如在约25摩尔%至约30摩尔%的范围内。
[0019] Fe_2O_3 和 Bi_2O_3 的总和可以在约15摩尔%至约30摩尔%的范围内,例如在约20摩尔%至约25摩尔%的范围内。
[0020] 该玻璃的结晶起始温度 T_x 可在约440℃至约455℃的范围内。
[0021] 在一些实施方式中,基于氧化物的摩尔%计,该不含铋的玻璃可以包括:
 V_2O_5 45 – 55、
 P_2O_5 12.5 – 15、
 Fe_2O_3 10 – 15、
[0022] B_2O_3 0 – 5、
 ZnO 0 – 5、
 TiO_2 0 – 5、
 TeO_2 10 – 15、
 Bi_2O_3 0 – 15, 并且
[0023] 玻璃化转变温度 T_g 等于或小于310℃,例如, T_g 可以在约295℃至约305℃的范围内。
[0024] 在一些实施方式中,以摩尔%计, $P_2O_5+TeO_2$ 的总和可在约25摩尔%至约35摩尔%的范围内,例如在约25摩尔%至约32.5摩尔%的范围内。
[0025] 在一些实施方式中,以摩尔%计, Fe_2O_3 与 Bi_2O_3 的总和可在约15摩尔%至约25摩尔%的范围内,例如在约17.5摩尔%至约25摩尔%的范围内,例如在约17.5摩尔%至约20摩尔%的范围内。
[0026] 在某些实施方式中,该玻璃的结晶起始温度 T_x 可在约443℃至约452℃的范围内。
[0027] 在一些实施方式中,以摩尔%计的 $V_2O_5+P_2O_5+B_2O_3$ 的总和除以以摩尔%计的 $Fe_2O_3+Bi_2O_3$ 的总和等于或小于约4.33,例如,等于或小于约3.6,例如在约2.5至约3.25的范围内。
[0028] 在其它实施方式中,描述了玻璃料糊料,其包括由一种玻璃形成的玻璃料,基于氧化物的摩尔%计,该玻璃包括:
[0029] V_2O_5 45 – 55、

	P_2O_5	12.5 – 15、
	Fe_2O_3	10 – 15、
	B_2O_3	0 – 5、
[0030]	ZnO	0 – 5、
	TiO_2	0 – 5、
	TeO_2	10 – 15、
	Bi_2O_3	0 – 15, 并且

[0031] 玻璃化转变温度 T_g 等于或小于310℃。

[0032] 该玻璃料可以包括 D_{50} 在约10 μm 至约15 μm 范围内的粒度分布。

[0033] 该玻璃料糊料还可以包括粘合剂材料,其量为约0.48重量%至约0.63重量%。

[0034] 经在空气中于375℃下烧结一小时以形成烧结的玻璃料后,该烧结的玻璃料未显示出裂纹。

[0035] 在另一个实施方式中,公开了一种玻璃组件,该玻璃组件包括第一玻璃板和第二玻璃板,二者用玻璃料密封件密封以形成内部空间,其中该玻璃料密封件的玻璃为不含铅和铈的玻璃,基于氧化物的摩尔%计,其包括:

	V_2O_5	45 – 55、
	P_2O_5	12.5 – 15、
	Fe_2O_3	10 – 15、
	B_2O_3	0 – 5、
[0036]	ZnO	0 – 5、
	TiO_2	0 – 5、
	TeO_2	10 – 15、
	Bi_2O_3	0 – 15, 并且

[0037] 玻璃化转变温度 T_g 等于或小于约310℃。

[0038] 在一些实施方式中,该第一玻璃板和第二玻璃板中的至少一个玻璃板可以包括钠钙玻璃。

[0039] 该玻璃组件在内部空间内可以包括某一压力,该压力小于玻璃组件外的环境压力的压力。

[0040] 在一些实施方式中,该玻璃组件可以包括真空绝热装配玻璃。例如,该玻璃组件可以作为窗户被设置在建筑结构的墙壁内。

[0041] 在另一个实施方式中,公开了一种玻璃,以摩尔百分比计,该玻璃包括以下氧化物:

[0042]	V_2O_5	45 – 55、
	P_2O_5	5 – 20、
	Fe_2O_3	10 – 20、
	B_2O_3	0 – 10、
	ZnO	0 – 10、
	TiO ₂	0 – 10、
	TeO ₂	10 – 20、
	Bi_2O_3	0 – 5; 并且

[0043] 其中,该玻璃的 T_g 等于或小于330℃。

[0044] 在一些实施方式中,基于氧化物的摩尔%计,该玻璃可以包括:

[0045]	V_2O_5	50 – 52.5、
	P_2O_5	12.5 – 17.5、
	Fe_2O_3	10 – 17.5、
	B_2O_3	0 – 5、
	ZnO	0 – 7.5、
	TiO ₂	0 – 5、
	TeO ₂	10 – 20、
	Bi_2O_3	0 – 5; 并且

[0046] 其中,该玻璃的 T_g 等于或小于307℃。例如, T_g 可以在约295℃至约307℃的范围内。

[0047] 在一些实施方式中,以摩尔%计, $P_2O_5+TeO_2$ 的总和可在约25摩尔%至约35摩尔%的范围内,例如在约25摩尔%至约32.5摩尔%的范围内。

[0048] 在一些实施方式中,以摩尔%计, Fe_2O_3 与 Bi_2O_3 的总和在约15摩尔%至约17.5摩尔%的范围内。

[0049] 在一些实施方式中,该玻璃的结晶起始温度 T_x 可在约443℃至约452℃的范围内。

[0050] 在一些实施方式中,以摩尔%计的 $V_2O_5+P_2O_5+B_2O_3$ 的总和除以以摩尔%计的 $Fe_2O_3+Bi_2O_3$ 的总和等于或小于约5.00,例如,等于或小于约4.00,例如在约3.00至约4.00的范围内。

[0051] 在另一个实施方式中,描述了一种玻璃,以摩尔百分比计,该玻璃包括以下氧化物:

[0052]	V_2O_5	45 – 55、
	P_2O_5	0 – 15、
	Fe_2O_3	5 – 15、
	B_2O_3	0 – 10、
	ZnO	0 – 10、
	TiO_2	0 – 10、
	TeO_2	5 – 27.5、
	Bi_2O_3	5 – 20; 并且

[0053] 该玻璃的 T_g 等于或小于305℃。

[0054] 在一些实施方式中,基于氧化物的摩尔%计,该玻璃可以包括:

[0055]	V_2O_5	45 – 55、
	P_2O_5	5 – 17.5、
	Fe_2O_3	5 – 15、
	B_2O_3	0 – 5、
	ZnO	0 – 7.5、
	TiO_2	0 – 5、
	TeO_2	5 – 27.5、
	Bi_2O_3	5 – 10, 并且

[0056] T_g 等于或小于305℃,例如,在约294℃至约305℃的范围内。

[0057] 在一些实施方式中,以摩尔%计, $P_2O_5+TeO_2$ 的总和可在约20摩尔%至约30摩尔%的范围内,例如在约25摩尔%至约30摩尔%的范围内。

[0058] 在一些实施方式中,以摩尔%计, Fe_2O_3 与 Bi_2O_3 的总和可在约15摩尔%至约25摩尔%的范围内,例如在约17.5摩尔%至约20摩尔%的范围内。

[0059] 在某些实施方式中,该玻璃可以包括结晶起始温度 T_x ,其在约307℃至约472℃的范围内。

[0060] 在一些实施方式中,以摩尔%计的 $V_2O_5+P_2O_5+B_2O_3$ 的总和除以以摩尔%计的 $Fe_2O_3+Bi_2O_3$ 的总和等于或小于约4.67,例如,等于或小于约3.35,例如在约2.4至约4.67的范围内,例如在约2.4至约3.25的范围内。

[0061] 在另一个实施方式中,公开了一种玻璃组件,该玻璃组件包括第一玻璃板和第二玻璃板,二者用玻璃料密封件密封以形成内部空间,其中该玻璃料密封件的玻璃为不含铅的玻璃,基于氧化物的摩尔%计,该玻璃料密封件包括:

[0062]	V_2O_5	45 – 55、
	P_2O_5	5 – 17.5、
	Fe_2O_3	5 – 15、
	B_2O_3	0 – 5、
	ZnO	0 – 7.5、
	TiO_2	0 – 5、
	TeO_2	5 – 27.5、
	Bi_2O_3	5 – 10, 并且

[0063] 其中,该玻璃的 T_g 等于或小于307℃

[0064] 在一些实施方式中,该玻璃组件可以包括有机发光二极管。

[0065] 在另一个实施方式中,公开了一种不含铋的玻璃,以摩尔百分比计,该不含铋的玻璃包括以下氧化物:

[0066]	V_2O_5	40 – 55、
	P_2O_5	5 – 20、
	Fe_2O_3	10 – 20、
	B_2O_3	0 – 10、
	ZnO	0 – 10、
	TiO_2	0 – 10、
	TeO_2	5 – 20、
	Bi_2O_3	0 – 15; 并且

[0067] 其中, TeO_2 除以 P_2O_5 在约0.6至约1.6的范围内,并且 Bi_2O_3 除以 Fe_2O_3 在约0.3至约1.5的范围内。

[0068] 在一些实施方式中,该玻璃的玻璃化转变温度 T_g 等于或小于330℃。

[0069] 在一些方面中,基于氧化物的摩尔%计,该不含铋的玻璃包括:

[0070]	V_2O_5	45 – 55、
	P_2O_5	12.5 – 15、
	Fe_2O_3	10 – 15、
	B_2O_3	0 – 5、
	ZnO	0 – 5、
	TiO_2	0 – 5、
	TeO_2	10 – 15、
[0071]	Bi_2O_3	0 – 15; 并且

[0072] 该玻璃的玻璃化转变温度 T_g 等于或小于310℃。

[0073] 应当理解的是,前面的一般性描述和以下的详细描述都描述了本公开的实施方式,且都旨在提供用于理解所要求保护的实施方式的性质和特性的总体评述或框架。包括的附图提供了对实施方式的进一步的理解,附图结合于本说明书中并构成说明书的一部分。附图图示说明了本公开的各个实施方式,并与描述一起用来解释这些实施方式的原理和操作。

[0074] 附图简要说明

[0075] 图1为根据本文所述的实施方式的示例性真空绝热装配玻璃(VIG)组件的透视图;

[0076] 图2为图1的VIG组件的端部的截面侧视图;

[0077] 图3为VIG组件的另一个实施方式的端部的截面侧视图;

[0078] 图4描述了一系列照片((a)至(d)),其示出了本文所述的玻璃样品的相对水性耐久性试验结果;

[0079] 图5为本文所述的玻璃样品的尺寸变化(以微米为单位)作为温度(以摄氏度为单位)的函数的曲线图,并且示出了从室温至约250℃的尺寸变化,以及50℃至200℃的温度范围内的计算出的热膨胀系数;和

[0080] 图6A至6D为示出了四种玻璃料糊料样品的烧结和渗透性能的照片,视觉上显示了玻璃板之间的泥裂和渗透的量;

[0081] 图7为示出了两个玻璃料糊料制剂作为温度的函数的CTE变化的曲线图;

[0082] 图8为包括玻璃封装件的示例性OLED装置的截面边缘视图;

[0083] 图9为示出了粘度变化作为温度的函数的两个玻璃料糊料制剂的曲线图;

[0084] 图10为被预烧结到玻璃基材上的常规玻璃料的扫描电子显微镜(SEM)视图;

[0085] 图11为图11的常规玻璃料在最终烧结后的SEM视图;

[0086] 图12为根据本文公开的一个实施方式被烧结到玻璃基材上的低 T_g 玻璃料的SEM视图;

[0087] 图13为根据本文公开的另一个实施方式被烧结到玻璃基材上的另一种低 T_g 玻璃料的SEM视图;

[0088] 图14为用对照玻璃料C1(具有20%β-石英填料)在325℃下在空气中热处理1小时后,然后在 N_2 中在400℃下预烧结1小时,并经激光密封所形成的测试密封件的顶视图,其示出了所形成的密封件宽度;

[0089] 图15为通过烧结位于两个玻璃基材之间的根据本文公开的实施方案的低 T_g 玻璃料,在基材之间形成的玻璃料密封件的俯视图,其示出了所形成的密封件宽度;

[0090] 图16为通过烧结位于两个玻璃基材之间的根据本文公开的另一个实施方案的另一种低 T_g 玻璃料,在基材之间形成的玻璃料密封件的俯视图,其示出了所形成的密封件宽度;

[0091] 图17为示出了在90℃烧杯试验和PCT试验中对照(常规)玻璃料和低 T_g 玻璃料的上清液中滤出的钒的分析结果的图;

[0092] 图18为韦布尔图,其比较了对于常规玻璃料和根据本文公开的一个实施方案的示例性低 T_g 玻璃料来说,玻璃料密封件密封两个玻璃基材的失效强度。

具体实施方式

[0093] 下面将参考附图更完整地描述设备和方法,附图中显示了本公开的示例性实施方式。只要有可能,在所有附图中使用相同的附图标记来表示相同或类似的部分。但是,本公开可以以许多不同的形式实施并且不应被解读成限于本文中提出的实施方式。

[0094] 本文中,范围可以表示为从“约”一个具体值开始和/或至“约”另一个具体值终止。当表述这样的范围时,另一个实施方式包括自所述一个具体值始和/或至所述另一具体值止。类似地,用先行词“约”将数值表示为近似值时,应理解该具体值构成了另一个实施方式。还应理解的是,每个范围的端点值在与另一个端点值相结合以及独立于另一个端点值的情况下都是有意义的。

[0095] 本文可以使用的方向术语——例如上、下、左、右、前、后、顶、底——仅仅是参照绘制的附图而言,并不用来暗示绝对的取向。

[0096] 除非另有表述,否则都不旨在将本文所述的任意方法理解为需要使其步骤以具体顺序进行。因此,在任何方面,当方法权利要求实际上没有陈述其步骤应遵循的顺序时,或者当权利要求或描述中没有另外具体说明所述步骤应限于特定顺序时,不应推断出任何特定顺序。这适用于解释上的任何可能的非表达性基础,包括:涉及步骤或操作流程的安排的逻辑问题;由语法组织或标点派生的明显含义问题;说明书中描述的实施方式的数量或类型问题。

[0097] 如本文所用,单数形式的“一个”、“一种”和“该”/“所述”包括复数指代形式,除非文中另有明确说明。因此,例如,提到的一种“部件”包括具有两种或更多种这类部件的方面,除非文本中有另外的明确表示。

[0098] 如本文中所使用的,并且为了避免混淆,本文公开的玻璃可以基本上为固体(本体形式)、或可以通过例如研磨或碾磨大块玻璃制造的颗粒形式。颗粒形式的玻璃可以被称为玻璃料。

[0099] 如在本文中所使用的,玻璃料糊料应被理解为意为使用玻璃颗粒(玻璃料)制造并且具有糊样组成的糊料。例如,不作为限定,通常的玻璃料糊类可包括载剂材料(例如有机溶剂)和/或粘合剂材料(例如有机粘合剂材料)。

[0100] 如在本文中所使用的,玻璃料密封件应被理解为意为在至少一件玻璃制品(例如玻璃板)上用一种玻璃料(例如玻璃料糊料)通过固结(烧结)玻璃料而形成的含玻璃的密封件。对于玻璃料糊料,这样的烧结工艺烧尽了有机材料并且固结了玻璃颗粒。为了生产包括所需CTE的玻璃料密封件,所述所需CTE不同于基底玻璃料CTE,玻璃料糊料在烧结前可以包括一种或多种材料,选择该一种或多种材料以改变基底(bass)玻璃料的CTE。

[0101] 如在本文中所使用的,单独使用的术语“玻璃料(frit)”一般应指用颗粒玻璃制造的玻璃料或玻璃料糊料。

[0102] 本文公开了适用于使用不同的密封方法的不相同的应用的基于玻璃的玻璃料。本公开的基于玻璃的玻璃料源自相同种类的磷酸钒玻璃,并且可以从该种类中进行适当的选择以满足具体应用的需要。因此,本文公开了属于某一种类的玻璃,该种类包含下表1所述的组成范围。范围以基于氧化物的摩尔%进行描述。

[0103] 表1

[0104]	V_2O_5	40 – 55
	P_2O_5	5 – 20
	Fe_2O_3	10 – 20
	B_2O_3	0 – 10
	ZnO	0 – 10
	TiO_2	0 – 10
[0105]	TeO_2	5 – 20
	Bi_2O_3	0 – 15

[0106] 此外,在一些实施方式中,基于玻璃的玻璃料还可以含有 LiO_2 。在其它实施方式中, P_2O_5 与 TeO_2 的总和可在约20摩尔%至约40摩尔%的范围内,例如在约20摩尔%至约35摩尔%的范围内。在一些实施方式中,以摩尔%计, Fe_2O_3 与 Bi_2O_3 的总和可在约20摩尔%至约30摩尔%的范围内。

[0107] 玻璃料玻璃可以从上述组成范围中选择以用于各种应用,例如利用炉烧结密封VIG组件;或使用激光密封方法密封OLED组件。玻璃料玻璃可以与一种或多种溶剂和一种或多种粘合剂材料结合以生成具有合适流变性质的玻璃料糊料。另外,玻璃料糊料还可以含有分散剂并且还可以包括一种或多种填料材料,选择该一种或多种填料材料以在烧结时对玻璃料密封件的CTE进行改进。

[0108] 根据本文所述的某些实施方式以及如图1所示的VIG组件10包括第一玻璃板12、第二玻璃板14和玻璃料密封件16。VIG组件10还可以包括泵出管18,使用该泵出管18以在第一和第二玻璃板12、14与玻璃料密封件16之间的内部空间20(参见图2、3)内获得真空。例如,泵出管18可以与真空源(例如泵)连接,并且可至少部分地移除内部空间20内的气氛以在内部空间中产生压力,该压力低于内部空间外的环境气氛,例如全真空或部分真空,在这之后可以密封泵出管。VIG组件10还可以包括间隔件22,其位于内部空间20内的第一玻璃板12与第二玻璃板14之间。间隔件22有助于保持第一玻璃板与第二玻璃板均匀分开并且对VIG组件增加刚性。

[0109] 在至少一个尺寸中,第二玻璃板14可以比第一玻璃板12短,以使得在至少一个尺寸中,第一玻璃板12延伸超过第二玻璃板14。

[0110] 玻璃料密封件16通过玻璃料形成,该玻璃料通常通过加入其它组分(例如溶剂、粘合剂和任选的分散剂)形成为玻璃料糊料,并且将该玻璃料糊料施加到第一和第二玻璃板的边缘,其中间隔件位于玻璃板之间,从而使得玻璃料糊料在各玻璃板之间渗透并润湿各玻璃板的内面。还可以加入填料材料,例如改进CTE的填料材料。如果在第一和第二玻璃板的边缘之间存在偏移,该偏移或者是由于维度尺寸的差异,或者仅仅因为各玻璃板具有相同的尺寸但是有所偏移,则玻璃料糊料还可以润湿第一或第二玻璃板的面的一部分,以及第一或第二玻璃板的边缘,由此形成圆角,如图2所示。或者,如在图3的实施方式中所示,第一和第二玻璃板可以具有相同的尺寸和/或对齐,例如一者在另一者之上,凭此玻璃料糊料

可在第一和第二玻璃板之间渗透并且润湿两个玻璃板的内表面的至少一部分,以及还润湿两个玻璃板的边缘。在任何一种情形中,玻璃料密封件可构成连续密封件,该连续密封件在各玻璃板之间以及在玻璃板12、14中的一者或二者的至少一个边缘上进行密封。一旦施加了玻璃料糊料,则可以通过加热VIG组件10来密封该组件,例如在炉中在某一温度下加热某一段时间,该温度适于烧尽玻璃料糊料中的任何有机材料(例如溶剂和/或粘合剂),并且适于烧结玻璃料以形成连接第一和第二玻璃板的固体玻璃料密封件。一旦制造了密封件,可以将内部空间20泵出以形成如前文所述的真空。

[0111] 公开了为 V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 - Bi_2O_3 - TeO_2 系统的一类玻璃组合物,其表现出低的玻璃化转变温度(T_g)、优异的水性耐久性、空气烧结性能并且,当必要时,通过加入合适的填料材料可获得与钠钙接近匹配的CTE。该组合物种类适于形成用于密封玻璃封装件(例如VIG组件)的玻璃料糊料。该种类中的主要组分起到特定作用并且决定了玻璃的所需性质,使得根据本文所述的实施方式的玻璃及由其制成的玻璃料:包含低 T_g ;包括 V_2O_5 以利于低 T_g 并促进在近红外光谱中的波长处有显著的光吸收从而在需要时利于良好的激光密封性能;包括 P_2O_5 用于优良的玻璃稳定性(抑制失透)和;通过使用 Fe_2O_3 稳定 V_2O_5 表现出优异的水性耐久性。根据ASTM E1356,使用差示扫描量热法(DSC)进行本文所述的 T_g 测量值的测量。

[0112] 虽然VIG制造工艺可以使用熔炉加热来熔合玻璃料,但是与用于OLED装置的激光密封相比,在任何密封玻璃料组合物中包括 V_2O_5 进一步有助于实现低的 T_g 。然而,发现可部分替代其它主要组分(例如 P_2O_5 和 Fe_2O_3)而不损坏玻璃稳定性或水性耐久性,但是导致了 T_g 显著下降。更具体来说, TeO_2 可用于部分替代 P_2O_5 而不丧失玻璃稳定性,但是使 T_g 显著下降,并且 Bi_2O_3 可用于部分替代 Fe_2O_3 ,这同样不会明显得丧失水性耐久性,但是使 T_g 显著下降。

[0113] 在 V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 种类中发现了两大组组合物:i)由 TeO_2 部分替代(最多15摩尔%) P_2O_5 、由 Bi_2O_3 仅最少地(0摩尔%至5摩尔%)部分替代 Fe_2O_3 的玻璃,和;ii)由 TeO_2 部分替代 P_2O_5 、并且由 Bi_2O_3 较大部分地替代 Fe_2O_3 (分别最多15摩尔%)的玻璃。对于两种系列来说,更高水平的取代是可能的,但是 TeO_2 大于约15摩尔%的玻璃往往具有高CTE(并且从原材料的立场来说十分昂贵),而 Bi_2O_3 大于15摩尔%的玻璃往往易于结晶成 $BiVO_4$ 或 $BiPO_4$ 。因此,本文公开的玻璃可以落入下表2中示出的以基于氧化物的摩尔%表示的组成范围内。

[0114] 表2

[0115]

氧化物	摩尔%
V_2O_5	45-55
P_2O_5	12.5-15
Fe_2O_3	10-15
B_2O_3	0-5
ZnO	0-5
TiO_2	0-5
TeO_2	10-15
Bi_2O_3	0-15
LiO_2	0-2.5

[0116] 表3列出了在表2的组合物种类中的特定玻璃的示例性组合物。为了比较,还列出

了表示为C1的常规玻璃料玻璃。所有的百分比为基于氧化物的摩尔百分比。对于每种玻璃，示出了 T_g 和 T_x (以摄氏度, $^{\circ}\text{C}$ 为单位), 每个参数是对精细玻璃粉末样品进行测量, 所述样品包括 D_{50} 在约 $1\mu\text{m}$ 至约 $3\mu\text{m}$ 范围内的粒度分布。注意, 组合物C1、C2和C3显示的 T_g 为 30°C 至 40°C , 其低于常规C1玻璃。图4示出的是以照片(a) - (d) 示出的水性耐久性试验 (烧杯试验) 的结果, 该试验用于评估组合物C1 (常规玻璃——(a))、C1 (b)、C2 (c) 和C3 (d) 的水性耐久性。

[0117] 表3

氧化物	常规	用 TeO_2 替代 P_2O_5 ; 高 Fe_2O_3 , 最少 Bi_2O_3	用 BiO_3 替代 Fe_2O_3 , 用 TeO_2 替代 P_2O_5	
	C1	C1	C2	C3
[0118] V_2O_5	47.5	50	45	50
P_2O_5	22.5	15	15	15
Fe_2O_3	15	15	10	10
B_2O_3	5	0	5	0
ZnO	2.5	5	0	0
[0119]	TiO_2	7.5	0	0
	TeO_2	0	15	15
	Bi_2O_3	0	10	10
	T_g	330°C	293°C	303°C
	T_x	497°C	443°C	452°C
	DI	5.00	4.33	3.25

[0120] 因此, 合适的玻璃料玻璃组合物可包括 V_2O_5 , 其量为约45摩尔%至约50摩尔%; Fe_2O_3 , 其量为约10摩尔%至约15摩尔%; B_2O_3 , 其量为约0摩尔%至约50摩尔%; ZnO , 其在约0摩尔%至约5摩尔%的范围内; 和 Bi_2O_3 , 其在约0摩尔%至约10摩尔%的范围内。所述组合物还可包括0-15摩尔% TeO_2 、10-15摩尔% P_2O_5 和0-2.5% Li_2O 。在表4中提供了另外的玻璃组合物。表3和4中的玻璃可显现出 $\text{TeO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ 的比例在约0.6至约1.6的范围内, 包括其间的所有范围和子范围, 例如在约0.8至约1.6的范围内。表3和4中的玻璃还可显现出 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的比例在约0至约1.5的范围内, 包括其间的所有范围和子范围, 例如在约0.15至约1.5的范围内, 例如在约0.30至约1.5的范围内, 例如在约0.70至约1.5的范围内。

[0121] 值得注意的是, 对于表4, 重新测试了表3中的样品C2和C3, 该重新测试获得了略微更高的报告 T_g , 但是约 2°C 的差别被认为是恰在 T_g 的正常测量误差内。

[0122] 虽然VIG指定的玻璃料的 V_2O_5 含量可能低于可能的含量以实现在本公开中稍后讨论的良好OLED激光玻璃料密封, 但是随着 V_2O_5 含量低于约45摩尔%并且接近40摩尔%, T_g 值

有所升高。虽然具有较高 T_g 的玻璃料可以适于其它密封应用,但是它们对VIG密封的有效性较为不利。借助表5可看到 T_g 的这一增加,其中所列出的玻璃的密封温度可以超过400℃。因此,碎玻璃试验预计可指示熔球(flow button)试验的结果并且不用对这些样品进行熔球烧杯试验(即水性耐久性试验)。然而,表5中所述的玻璃组合可表现出密封温度在400℃附近并且不应被认为是潜在的玻璃料候选物而不予考虑,即使对于一些VIG应用也是如此。表5中的玻璃可显现出 TeO_2/P_2O_5 的比例在约0.8至约1.0的范围内,包括其间的所有范围和子范围,例如在约0.9至约1.0的范围内。表5中的玻璃还可显现出 Bi_2O_3/Fe_2O_3 的比例在1.0至约1.5的范围内,包括其间的所有范围和子范围。

[0123] 表4

[0124]

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
V_2O_5	47.5	45	50	50	47.5	47.5	45	45	45	45	45
P_2O_5	22.5	15	15	15	12.5	15	15	15	15	15	15
Fe_2O_3	15	10	10	15	10	10	10	15	10	15	10
B_2O_3	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	2.5
Li_2O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.5
ZnO	7.5	0	0	0	0	5	5	2.5	5	5	0
TiO_2	2.5	0	0	5	0	0	2.5	5	0	0	0
TeO_2	0	15	15	15	20	15	15	15	15	15	10
Bi_2O_3	0	10	10	0	10	7.5	7.5	2.5	10	5	15
T_g	331	305	301	305	299	300	298	305	298	295	301
DI	5.00	3.25	3.25	4.33	3.00	3.57	3.43	3.43	3.00	3.00	2.50
48 小时烧杯 (碎玻璃)	极浅色	浅色	透明	浅色	透明	浅色	浅色	浅色	透明	浅色	浅色
48 小时烧杯 (熔球)	浅色	浅色	透明	浅色	透明	浅色	---	---	---	---	---
烧结粒的流动, 380℃下1小时	圆化	流动良好	流动良好	流动良好	流动良好	流动良好	流动良好	流动良好	流动良好	流动良好	流动良好
密封温度	400 - 420℃	380 - 400℃	380 - 400℃	380 - 400℃	380 - 400℃	380 - 400℃	380 - 400℃	380 - 400℃	380 - 400℃	380 - 400℃	380 - 400℃

[0125] 表5

[0126]

	C12	C13	C14	C15	C16
V ₂ O ₅	42.5	40	42.5	40	40
P ₂ O ₅	15	15	15	15	12.5
Fe ₂ O ₃	10	10	10	10	10

[0127]

B ₂ O ₃	2.5	5	5	7.5	7.5
Li ₂ O	0	0	0	0	0
ZnO	0	0	0	0	0
TiO ₂	5	5	0	0	2.5
TeO ₂	15	15	12.5	12.5	12.5
Bi ₂ O ₃	10	10	15	15	15
T _g	316	322	319	323	323
DI	3.00	3.00	2.50	2.50	2.40
48 小时烧杯 (碎玻璃)	浅色	浅色	浅色	浅色	浅色
48 小时烧杯 (熔球)	---	---	---	---	---
烧结粒的流动, 380°C 下 1 小时	圆化边缘, 流动较差	圆化边缘, 流动较差	圆化边缘, 流动较差	圆化边缘, 流动较差	圆化边缘, 流动较差
密封温度	390 - 410°C	390 - 410°C	400 - 420°C	400 - 420°C	400 - 420°C

[0128] 水性耐久性试验由以下组成：将玻璃的一片碎玻璃和一个烧制(烧结)的熔球分别浸没于90°C的去离子水中，浸没48小时，然后评估上清液的颜色。对常规玻璃观察到的浅色假定是可接受的，因为用由该玻璃形成的玻璃料糊料制造的密封件经受得住85°C下及在85%相对湿度下暴露超过1000小时。基于上清液色彩，在图4中示出的新的组合物(熔球)符合或超过了常规玻璃样品C1的水性耐久性。还可调整新组合物C1、C2和C3以表现出与钠钙基玻璃的优异的CTE兼容性，例如借助于使用CTE改性填料材料。

[0129] 图5示出了样品C2(参见表3)的热机械分析(TMA)，该样品最初作为颗粒，随后烧制到380°C，烧制约1小时。注意，适于VIG应用的玻璃料组合物可能要求填料以确保与钠钙玻璃CTE不匹配最小。除非另外指出，否则用于本文所述的填料为磷酸锆，虽然也可以使用其

它填料,例如锆钨-磷酸盐(zirconium tungsten-phosphate)或 β -石英。

[0130] 样品C2的测量CTE在约50℃至约200℃之间为8.89ppm/℃,对于包括样品C1、C2和C3的组成种类来说,期望CTE范围落入约8.0ppm/℃至约9.00ppm/℃的范围内。钠钙玻璃通常表现出CTE在约8.80ppm/℃至约9.20ppm/℃的范围内。应注意,图5所示的在约室温至约250℃的较大范围内的CTE并非显著不同于在50℃至200℃范围中的CTE。

[0131] 决定玻璃料玻璃是否可成功地密封玻璃封装件(例如VIG组件)的,不仅取决于玻璃自身的性质,还取决于玻璃料糊料制剂的性能。例如,VIG玻璃料密封件几何形状可涉及在两片钠钙玻璃之间的相对厚的(0.200毫米至0.500毫米)玻璃料密封件,并且可包括相对厚的外部烧结玻璃料或玻璃料圆角以用于额外的机械支撑。用于形成玻璃料密封件和圆角(或粘附至第一和/或第二玻璃板的任意一者的边缘的玻璃料密封件的任何其它外部部分)的玻璃料糊料通常用笔分配(pen-dispense)在两块玻璃板的外部边缘之一或二者上,但是也可进行丝网印刷,并且预计在两块玻璃板之间流动和渗透。坚固且粘连的外部烧结的玻璃料(例如圆角)可显著地改进密封的VIG组件的机械强度。这一几何形状通过用注射器分配器沿着两块钠钙玻璃板的外部边缘分配玻璃料糊料在实验室中进行了模拟,所述两块钠钙玻璃板通过0.5毫米的玻璃间隔件分开。合适的玻璃料糊料应在沿边缘分配时在两块玻璃板之间流动,并且在烧制时形成粘附良好、没有缺陷的光泽涂层,该涂层具有粘附良好的厚的外部玻璃料密封件。

[0132] 表6至9示出了总结,该总结描述了在实验室规模的密封试验中评估的各种糊料制剂的性能。使用合适的溶剂和有机粘合剂材料制造玻璃料糊料,所述溶剂例如Texanol™,其为购自伊士曼化工公司(Eastman Chemical Company)的酯醇。合适的有机粘合剂可以包括但不限于纤维素(例如乙基纤维素,如T-100、或购自陶氏化工公司(Dow Chemical Company)的Dow 200)、聚乙烯醇缩丁醛和/或甲基丙烯酸酯。所述糊料还可以包括分散剂,并且还可以包括填料材料。还应注意,从流变学来说,玻璃料玻璃化学(例如玻璃组合物)与糊料性能在很大程度上是不相干的。

[0133] 发现以下制剂参数有助于满足VIG密封的两个成功标准:可接受的糊料渗透和无泥裂(由于过度收缩导致的裂纹)。对于VIG应用而言,为了获得最佳的玻璃料糊料渗透,粘合剂水平应在约0.48重量%至约0.63重量%的范围内。在低于约0.48重量%(例如0.38重量%)的粘合剂水平下,玻璃料糊料渗透变得过度渗透,而在超过约0.63重量%(例如0.91重量%(RFP-3)的粘合剂水平下,则不存在玻璃料糊料渗透。发现在优化玻璃料糊料渗透方面,粘合剂水平比溶剂水平更为重要(参见例如表6中的RFP-3与RFP-12的对比)。

[0134] 表6

[0135]

糊料制剂 (重量%)	RFP-3	RFP-6	RFP-7	RFP-8	RFP-9	RFP-10	RFP-11	RFP-12
溶剂 (Texanol)	22.05	11.84	15.52	15.52	12.26	12.00	12.00	14.82
乙基纤维素粘合剂								
T-100	0.91	0.48	0.48	0.48	0.38		0.63	0.62
Dow 200						0.63		
分散剂	2.04	1.08	1.00	1.00	0.37	0.46	0.38	0.38
玻璃料玻璃	75.0	86.6	83.0	83.0	86.99	86.91	86.99	84.18
玻璃料的粒度 (D_{50}), μm	1-3	1-3	10-15	1-3	10-15	10-15	10-15	10-15
泥裂	是	是	否	是	否	否	否	否
糊料渗透	无	可接受的	可接受的	可接受的	过度	可接受的	可接受的	可接受的
20.5°C 时的动力粘度	泊	泊	泊	泊	泊	泊	泊	泊
1 弧度/秒 (1 rad/sec)	470	1920	432	2940	1970	311	470	1920
10 弧度/秒	109	361	109	1437	677	149	109	361
100 弧度/秒	365	83.8	49.9	528	306	98.7	365	83.8
产率	2.8	15.36	2.22	13.37	5.4	0.64	2.8	15.36

[0136] 表7-9描述了另外的示例性玻璃料糊料制剂。

[0137] 表7

[0138]

糊料制剂 (重量%)	RFP-13	RFP-14	RFP-15	RFP-16	RFP-17	RFP-18	RFP-19	RFP-20
溶剂 (Texanol)	18.38	18.38	13.99	13.99	13.99	20.7	20.7	13.92

[0139]

乙基纤维素粘合剂								
T-100	0.76	0.76	0.73	0.73	0.73	0.85	0.85	0.73
分散剂	1.7	1.75	1	1	1	1.91	1.91	0.92
玻璃料玻璃	75.0	86.6	83.0	83.0	86.99	86.91	86.99	84.18
20.5°C 时的动力粘度	泊	泊	泊	泊	泊	泊	泊	泊
1 弧度/秒	211	1000	663	1290	1340	213	694	1680
10 弧度/秒	123	264	219	479	479	106	194	463
100 弧度/秒	77.9	97.3	123	101	226	63.6	78.7	204
产率	0.39	7.3	2.6	7.75	0.56	4.48	5.8	9.09

[0140] 表8

[0141]

糊料制剂（重量%）	RFP-21	RFP-22	RFP-23	RFP-24	RFP-25	RFP-26	RFP-28	RFP-29
溶剂（Texanol）	22.25	19.48	13.82	13.82	13.82	13.82	13.82	24.13
乙基纤维素粘合剂								
T-100	0.91	0.8	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	1.27
分散剂	2.06	3.33	0.92	0.92	0.92	0.92	0.91	0.81
玻璃料玻璃	75.0	86.6	83.0	83.0	86.99	86.91	86.99	84.18
20.5°C 时的动力粘度	泊	泊	泊	泊	泊	泊	泊	泊
1 弧度/秒	211	1000	663	1290	1340	213	694	1680
10 弧度/秒	123	264	219	479	479	106	194	463
100 弧度/秒	77.9	97.3	123	101	226	63.6	78.7	204
产率	0.39	7.3	2.6	7.75	0.56	4.48	5.8	9.09

[0142] 表9

[0143]

糊料制剂（重量%）	RFP-30	RFP-31	RFP-32
溶剂（Texanol）	15.58	17.1	13.99

[0144]

乙基纤维素粘合剂			
T-100	0.64	0.9	0.73
分散剂	1.43	1.14	1
玻璃料	75.0	86.6	83.0
20.5°C 时的动力粘度	泊	泊	泊
1 弧度/秒	851	881	1020
10 弧度/秒	272	290	306
100 弧度/秒	144	145	154
产率	3.67	3.97	4.83

[0145] 图6A-6D示出了不同玻璃料糊料性能试验的实例,所述试验用于评估在之前简单复制VIG组件中的密封。玻璃间隔件为位于第一玻璃板与第二玻璃板之间的小的玻璃片,其在RFP-3 (图6A) 和RFP-10 (图6D) 样品中清晰可见。在每种情况下,将样品在空气中烧制到375°C并且在该温度下保持1小时。玻璃料糊料RFP-3和RFP-6以及RFP-8包括常规玻璃料C1,而玻璃料糊料RFP-7、和RFP-9以及RFP-12包括玻璃料C2。对于各种糊料,玻璃料糊料的固体负载和粒度有所不同,粘合剂水平及粘合剂分子量也不相同。

[0146] 图6A至6D可以区别出一些有差别的玻璃料糊料性能。玻璃料糊料RFP-3 (图6A) 表现出泥裂(由烧尽粘合剂和溶剂期间过度收缩造成),这对于VIG密封来说是不期望的,并且在两块玻璃板之间有少量或者没有玻璃料糊料渗透。玻璃料糊料RFP-6 (图6B) 表现出泥裂,但是还表现出了玻璃料糊料渗透。玻璃料糊料RFP-9 (图6C) 未表现出泥裂,但是表现出了过度的料糊料渗透。最后,玻璃料糊料RFP-10 (图6D) 结合了无泥裂和可接受的糊料渗透的所需属性。

[0147] 在例如针对玻璃料玻璃样品C2 (参见表3) 的图7中,可以看见磷酸锆填料负载对CTE的作用。CTE曲线用于表现玻璃料样品RFP-15 (无填料) 和玻璃料糊料样品RFP-17 (10% 填料)。注意,RFP-17的CTE与钠钙玻璃的CTE匹配理想。

[0148] 泥裂是可直接影响烧制的玻璃料密封件强度的问题。在本文公开的示例性玻璃料中,通过将玻璃料粒度从之前的约1微米至约3微米的D₅₀范围增加到约10微米至约15微米的范围,泥裂得到了消除(RFP-7相比于RFP-8)。在维持玻璃料糊料的细粒度的同时降低玻璃料糊料的总有机含量对防止泥裂没有作用(RFP-6)。应注意,在用含Pb玻璃(未示出)制造的玻璃料糊料中没有观察到泥裂。虽然不希望限于特定的假说,但是认为由于这些含铅组合物的比重更高,因此这是可能发生的。

[0149] 之前的无Pb玻璃组合物具有低的T_g并且可在基本上低于基于Pb的玻璃的温度下用于密封VIG组件,所述基于Pb的玻璃为用于密封绝热窗的现有的玻璃料材料的选择。由于较薄的VIG组件允许使用回火的钠钙玻璃,因此对于较薄的VIG组件来说,这些较低的玻璃化转变温度是需要的。除了铅,本文公开的玻璃组合物还可以不含钡和铈。可使用本公开所述的示例性玻璃料糊料制剂以避免主要的工艺缺陷,例如在玻璃料密封件中的泥裂。

[0150] 前文所述的组合物可用于熔炉密封玻璃组件,例如玻璃封装件(如VIG组件),与该组合物类似,本文公开的用于低 T_g OLED玻璃料的组合物也源自 V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 玻璃的种类。图8示出了示例性OLED装置30,其包括第一玻璃基材32以及通过玻璃料密封件36密封到第一玻璃基材的第二玻璃基材34。该OLED装置还包括电致发光材料和相关的电子元件38,该相关的电子元件38位于第一和第二玻璃基材之间并且用玻璃料密封件36密封于其中。例如,可以在第一玻璃基材32上形成电致发光材料和相关的电子部件(例如薄膜晶体管),同时第二玻璃基材34为覆盖基材,该覆盖基材可以包括滤色器(未示出)。玻璃料密封件通常通过沉积玻璃料形成,例如,围绕第一和第二玻璃基材中的一者或二者的边缘部分经由笔沉积或丝网印刷形成。例如,可以在第二玻璃基材上沉积玻璃料(如玻璃料糊料)并且在熔炉或炉中预烧结至第二玻璃基材。然后可以使第一和第二玻璃基材以与位于其间的预烧结的玻璃料相对的位置放置。接着可以使用激光器加热预烧结的玻璃料,软化玻璃料以及形成与第一和第二基材粘附在一起的玻璃料密封件。

[0151] 低 T_g 玻璃料玻璃种类中的主要组分起着极特定的作用并且决定了玻璃料的主要性质。与任何多组分玻璃组合物一样,适合密封OLED装置的玻璃封装件的玻璃料中的组分对玻璃料性能既提供了积极作用又提供了消极作用。例如, V_2O_5 既降低了 T_g 又增加了近红外吸收,但是另一方面,其使水性耐久性降级。 P_2O_5 改进了玻璃稳定性(减少了失透趋势),但是同时使 T_g 升高。 Fe_2O_3 稳定了钒氧化态,使对钒的水性侵蚀最小并降低了CTE,但是与 P_2O_5 一样,升高了 T_g 。

[0152] 虽然 P_2O_5 与 Fe_2O_3 对决定玻璃料性能起到了重要的作用,但是对于OLED密封来说,关键的组分是 V_2O_5 ,这是因为这一物质在激光密封工艺期间既提供了低 T_g 又提供了必要的激光吸收。实现较低 T_g 的常规途径(例如加入碱和/或卤化物)通常在OLED玻璃料组合物中是不允许的,因为这些组分可导致主动式OLED(active OLED)装置的TFT(薄膜晶体管)层中毒,出于这一原因,一个策略为将其它低 T_g 玻璃形成剂并入到玻璃料组合物中。将通过自身,或与少量的第二组分一起形成玻璃的一系列无机氧化物包括 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 V_2O_5 、 Sb_2O_3 、 As_2O_3 和 TeO_2 。

[0153] 在前述的系列中, SiO_2 和 GeO_2 可因 T_g 极高而被排除,同时, Sb_2O_3 和 As_2O_3 因为环境因素可能是不期望的。 V_2O_5 和 P_2O_5 已经是OLED玻璃料中的组分,而过去 B_2O_3 的作用已示出以大于约5摩尔%的量加入这一组分可导致水性耐久性降低。因此,同为低 T_g 玻璃形成剂的 Bi_2O_3 和 TeO_2 是有利的加入物。特别地, Bi_2O_3 的吸引人的特征在于Bi阳离子是一倍半价的(sesquivalent),并且可以类似于其它一倍半价阳离子(Sb_2O_3 中的 Sb^{+3} ,以及 Fe_2O_3 中的 Fe^{+3})。在玻璃料中起作用,在该玻璃料中, V_2O_5 通过能够损失或减少氧的氧化物得到稳定。

[0154] 使用多个标准对潜在的适于OLED的密封材料的玻璃和玻璃料进行评估。这些标准是:

[0155] • T_g : T_g 根据ASTM E1356,通过差示扫描量热法(DSC)进行测量,对于OLED密封来说,其应不高于约310°C,例如,不高于约305°C,例如,在约290°C至约310°C的范围内,例如,在约295°C至约300°C的范围内。

[0156] • 玻璃稳定性:

[0157] (a) 刚浇注时(碎玻璃)——浇注的饼状物应不含有任何失透、氧化或指示玻璃稳定性差的其它缺陷。

[0158] (b) 热处理后(碎玻璃)——加热到375℃的一片碎玻璃应呈现玻璃状,没有表面失透,并且还应表现出粘性流动的迹象,例如边缘圆化。

[0159] (c) 经空气喷射研磨至D₅₀粒度在约1μm至约3μm的范围内(无添加的填料材料)之后,通过目测检查和通过x射线衍射(XRD),在380℃烧结的熔球应表现出基本的流动和边缘圆化并且保持光泽,没有失透或氧化。

[0160] (d.) 经空气喷射研磨至D₅₀粒度在约1μm至约3μm的范围内(并且与在约10重量%至约30重量%的范围内的填料材料掺杂,所述填料材料例如CTE改进填料,如降CTE填料)之后,通过目测检查和通过XRD,在380℃下烧结的熔球应表现出流动和边缘圆化并且保持光泽,没有失透或氧化的迹象。

[0161] • 水性耐久性(烧杯试验):标准烧杯试验由以下组成:将玻璃的试验样品在90℃下浸没于40毫升的去离子水中,浸没48小时,然后在试验后目测评估上清液的外观和样品的状况。

[0162] a) 刚浇注时(碎玻璃)——一片碎玻璃应得到透明至仅轻微着色的上清液,并且样品还应是完整的,没有来自部分崩解的残余物。

[0163] (b) 经空气喷射研磨至D₅₀粒度在约1μm至约3μm的范围内(无添加的填料材料)之后,在380℃烧结的熔球应得到透明至仅轻微着色的上清液,并且样品应是完整的,没有来自部分崩解的残余物的迹象。

[0164] (c) 经空气喷射研磨至D₅₀粒度在约1μm至约3μm的范围内(并且与在约10重量%至约30重量%的范围内的填料材料掺杂)之后,在380℃烧结的熔球应得到透明至仅轻微着色的上清液,并且样品应是完整的,没有来自部分崩解的残余物的迹象。

[0165] 通常,对于刚浇注的玻璃稳定性和在375℃下进行热处理后的稳定性来说,首先评估来自所有玻璃熔体的碎玻璃。如果证明了玻璃稳定性是可接受的(例如没有失透),则接着通过DSC测量碎玻璃的T_g。如果碎玻璃T_g等于或小于约310℃,例如等于或小于约300℃,则接着评估大块玻璃片的水性(烧杯)耐久性。假设该试验执行成功,则碎玻璃被空气喷射研磨至D₅₀粒度在约1微米至约3微米的范围内,并且在剩下的稳定性和水性耐久性试验中进行评估。因此,在某些情况下,如果在试验顺序中的早期试验提示不利的OLED密封性能时,则不收集数据。这种未收集的数据在各表中通过虚线(---)表示。

[0166] 用低T_g玻璃形成体TeO₂和Bi₂O₃对基础V₂O₅-P₂O₅-Fe₂O₃组合物进行改性导致鉴定了符合前述性能特征的两个宽泛的组成分组:1)由P₂O₅部分替代TeO₂、由Bi₂O₃仅最少地部分替代Fe₂O₃的玻璃,和2)由TeO₂部分替代P₂O₅、并且由Bi₂O₃较多地替代Fe₂O₃的玻璃。

[0167] 对于包括由P₂O₅部分替代TeO₂的玻璃而言,发现TeO₂起到与P₂O₅相同的维持玻璃稳定性的作用,但是具有更低T_g的优点。Fe₂O₃保持在相对高的水平以维持水性耐久性。

[0168] 表10中所述的宽泛的组成范围(以摩尔%计)表示T_g等于或小于约310℃的该系列中的玻璃,所述T_g例如等于或小于约305℃,例如在约290℃至约300℃的范围内。示例性的组合物(以摩尔%表示)在表11和12中示出。具有在295-300℃范围内的T_g值,并且还表现出了优异的水性耐久性的组合物既作为碎玻璃获得又作为烧制的熔球获得(最显著的为C4)。这些组合物作为细粉末还表现出了良好的烧制流动。

[0169] 表10

[0170]

氧化物	摩尔%
V ₂ O ₅	45-55
P ₂ O ₅	5-20
Fe ₂ O ₃	10-20
B ₂ O ₃	0-10
ZnO	0-10
TiO ₂	0-10
TeO ₂	10-20
Bi ₂ O ₃	0-5
P ₂ O ₅ +TeO ₂	20-40

[0171] 下文的表11和12描述了TeO₂部分替代(最高达15摩尔%) P₂O₅、Bi₂O₃仅最少地(≤5%)部分替代Fe₂O₃的组合物。特别地,表11示出了对于一些组成分组(例如组II)来说,为了实现低T_g,TeO₂应大于约10%,例如含有5摩尔%TeO₂并且表现出328℃的T_g的样品C20;但是为了玻璃稳定性,TeO₂应小于20摩尔%,如具有20摩尔%TeO₂并且表现出差的流动和显著的失透的样品C22。对于组III来说,在V₂O₅水平等于或小于约45摩尔%时牺牲了T_g,这通过样品C10的相对高的T_g得到证明(318℃)。虽然在一些情况下,例如VIG密封,组II和组III玻璃可以为合适的玻璃料玻璃,但是对于大多数的OLED密封应用来说,组I玻璃代表了更有吸引力的组合物。因此,在一些实施方式中,本文所述的玻璃组合物可以包括在约45摩尔%至约50摩尔%范围内的V₂O₅,包括其间的所有范围和子范围;在约5摩尔%至约15摩尔%范围内的P₂O₅,包括其间的所有范围和子范围,例如在约10摩尔%至约15摩尔%的范围内,例如在约12.5摩尔%至约15摩尔%的范围内;在约12.5摩尔%至约17.5摩尔%范围内的Fe₂O₃;在0摩尔%至5摩尔%范围内的B₂O₃,包括其间的所有范围和子范围;在0摩尔%至7.5摩尔%范围内的ZnO,包括其间的所有范围和子范围;在0摩尔%至约5摩尔%范围内的TiO₂,包括其间的所有范围和子范围;在约5至约20摩尔%范围内的TeO₂,包括其间的所有范围和子范围,例如在约10摩尔%至约20摩尔%的范围内,例如在约15摩尔%至20摩尔%的范围内,和在0摩尔%至约5摩尔%范围内的Bi₂O₃,包括其间的所有范围和子范围。表11中的玻璃可表现出TeO₂/P₂O₅的比例在约0.3至约4.0的范围内,包括其间的所有范围和子范围,例如在约0.3至约1.2的范围内,例如约0.6至约1.2,例如约1.0至约1.2。表11中的玻璃还可表现出Bi₂O₃/Fe₂O₃的比例在0至约0.4的范围内,包括其间的所有范围和子范围,例如在0至约0.35的范围内。

[0172] 参考表12,对于组IV玻璃来说,Bi₂O₃应维持在等于或小于5%以实现较低的T_g。如表所示,样品C23、C24、C27、C28、C28、C30和C31在48小时碎玻璃烧杯试验后表面出深色上清液,但是T_g相当低。因此,这些组合物可以作为密封玻璃料用于不要求延长水性耐久性的应用。另外,如组V玻璃所示,V₂O₅水平大于50%的合适的实例是可能的,但是只有当Fe₂O₃增加到至少17.5摩尔%以维持水性耐久性时是可能的。然而,在这些较高的Fe₂O₃水平下,TeO₂应维持在等于或小于约15摩尔%以实现OLED密封所需的低T_g。对于OLED密封应用来说,具有较高T_g的实例C25和C26是不太希望的,但是它们可以例如用于VIG密封。因此,在一些实施方式中,本文所述的玻璃组合物可以包括在约50摩尔%至约52.5摩尔%范围内的V₂O₅,包括

其间的所有范围和子范围;在约12.5摩尔%至约17.5摩尔%范围内的 P_2O_5 ,包括其间的所有范围和子范围,例如在约15摩尔%至约17.5摩尔%的范围内;在约10摩尔%至约17.5摩尔%范围内的 Fe_2O_3 ,包括其间的所有范围和子范围;在0摩尔%至约5摩尔%范围内的 B_2O_3 ,包括其间的所有范围和子范围;在0摩尔%至约2.5摩尔%范围内的 ZnO ,包括其间的所有范围和子范围;在0摩尔%至约5摩尔%范围内的 TiO_2 ,包括其间的所有范围和子范围;在约10至约15摩尔%范围内的 TeO_2 ,包括其间的所有范围和子范围,例如在约12.5摩尔%至约15摩尔%的范围内,和在0摩尔%至约7.5摩尔%范围内的 Bi_2O_3 ,包括其间的所有范围和子范围,例如在0摩尔%至约2.5摩尔%的范围内,例如在0摩尔%至5摩尔%的范围内,例如在约2.5摩尔%至约5摩尔%的范围内,例如在约2.5摩尔%至约7.5摩尔%的范围内,例如在约5摩尔%至约7.5摩尔%的范围内。表12中的玻璃可表现出 TeO_2/P_2O_5 的比例在约0.5至约1.2的范围内,包括其间的所有范围和子范围,例如在约0.65至约1.2的范围内,例如在约0.8至约1.2的范围内。表5中的玻璃还可表现出 Bi_2O_3/Fe_2O_3 的比例在0至约1.5的范围内,包括其间的所有范围和子范围,例如在约0.2至约0.5的范围内,例如在约0.3至约0.5的范围内,例如在约0.4至约0.5的范围内。

[0173] 表11

[0174]

	对照	组 I				组 II			组 III
	C1	C4	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C10
V ₂ O ₅	47.5	50	50	50	50	50	50	50	45
P ₂ O ₅	22.5	15	15	12.5	15	15	15	5	15
Fe ₂ O ₃	15	15	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	12.5	15
B ₂ O ₃	5	0	0	5	0	5	5	0	0
ZnO	2.5	0	2.5	0	0	7.5	2.5	7.5	5
TiO ₂	7.5	5	0	0	0	0	0	0	0
TeO ₂	0	15	15	15	17.5	5	10	20	15
Bi ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	5	5
浇注时	玻璃化，包括内部	玻璃化，包括内部	玻璃化，包括内部	玻璃化，包括内部	玻璃化，包括内部	表面失透	玻璃化，优良的玻璃	玻璃化，及流动	玻璃化，优良的玻璃
DSC 碎玻璃(Tg) °C	329	305	307	303	307	328	320	300	314
DSC 粉末(Tg/Tx) °C	331/480	301/---	305/459	298/438	305/459	---	---	302/406	318
48 小时烧杯（碎玻璃）	极浅色	浅色	浅色	浅色	浅色	浅色	浅色	极浅色	浅色
48 小时烧杯（熔球）	浅色	浅色	浅色	浅色	浅色	---	---	浅色	浅色
在 375°C 热处理的 XRD 碎玻璃	非晶形	---	---	非晶形	---	---	---	---	---
XRD, 1 – 3 μm 粉末，在 380°C 热处理	非晶形 + 痕量 V ₄ Fe ₂ O ₁₃	非晶形	非晶形	非晶形	非晶形	---	---	主要失透，硫酸碲	---

[0175]

熔球，在 380°C 下热处理 1 小时	轻微流动	适度流动	适度流动	轻微流动	轻微流动	---	---	流动差	轻微流动
----------------------	------	------	------	------	------	-----	-----	-----	------

[0176] 表12

[0177]

	对照	组 IV				组 V				
	C1	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31
V ₂ O ₅	47.5	50	50	50	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5
P ₂ O ₅	22.5	15	15	12.5	15	17.5	12.5	15	15	15
Fe ₂ O ₃	15	10	12.5	15	15	15	17.5	17.5	12.5	15
B ₂ O ₃	5	0	0	0	0	5	0	0	0	0
ZnO	2.5	0	0	0	0	0	2.5	0	0	0
TiO ₂	7.5	5	5	0	0	0	0	0	0	0
TeO ₂	0	15	15	15	10	10	15	15	15	12.5
Bi ₂ O ₃	0	5	2.5	7.5	7.5	0	0	0	5	5
浇注时	玻璃化, 包括内部	玻璃化, 优良的玻璃	玻璃化, 优良的玻璃	玻璃化, 优良的玻璃	玻璃化, 优良的玻璃	玻璃化, 优良的玻璃	玻璃化, 优良的玻璃	玻璃化, 优良的玻璃	玻璃化, 优良的玻璃	玻璃化, 优良的玻璃
DSC 碎玻璃(Tg) °C	329	297	301	311	320	306	307	305	296	316
DSC 粉末(Tg/Tx) °C	331/480	---	---	---	---	297/432	---	---	---	---
48 小时烧杯 (碎玻璃)	极浅色	深色	深色	---	---	深色	深色	浅色	深色	深色, 浑浊
48 小时烧杯 (熔球)	浅色	---	---	---	---	---	---	---	---	---
在 375°C 热处理的 XRD 碎玻璃	非晶形	---	---	---	---	---	---	---	非晶形	非晶形

[0178]

XRD, 1-3 μm 粉末, 在 380°C 热处理	非晶形 +痕量 V ₄ Fe ₂ O ₁₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---
熔球, 在 380°C 下热处理 1 小时	轻微流动	---	---	---	---	---	---	---	---	---

[0179] 特别地, 注意, 例如, 虽然将 Fe₂O₃ 保持在 15% 以维持耐久性, 但是从 T_g 立场来说, Bi₂O₃ 仅可容许等于或小于约 5 摩尔%, 这是因为发现 7.5 摩尔% Bi₂O₃ 将 T_g 增加到大于 310°C。

然而,在同时使Bi₂O₃取代Fe₂O₃及使TeO₂取代P₂O₅的玻璃种类中,从低T_g立场来说,可以容许较高水平的Bi₂O₃。这将玻璃的种类区分成不同的组成组。

[0180] 对于用TeO₂部分替代P₂O₅并且用Bi₂O₃部分替代Fe₂O₃的玻璃来说,发现Bi₂O₃在稳定V₂O₅和维持水性耐久性方面与Fe₂O₃具有相似的作用,并且还具有产生较低T_g的优点。用TeO₂部分替代P₂O₅结合用Bi₂O₃部分替代Fe₂O₃配合用于获得较低T_g且耐久的组合物。该类别中的示例性玻璃示于表13、14和15。

[0181] 具有在295-300℃范围内的T_g值,并且具有优异的水性耐久性的组合物(基于氧化物以摩尔%表示)既作为碎玻璃获得又作为烧制的熔球获得(最显著的为C3)。这些组合物作为细粉末还具有良好的烧制流动。

[0182] 由于两种同时进行的组合物取代,发现在下文方程(1)和(2)中所述的定义为“耐久性指数”(DI)的参数是48小时、90℃烧杯试验中的水性耐久性的有利的预测值,并且作为关键的组合物设计工具呈现:

$$[0183] \quad \text{耐久性指数} = \frac{\sum \text{易受水性侵蚀影响的组分}}{\sum \text{抵抗水性侵蚀的组分}} \quad (1)$$

$$[0184] \quad \text{耐久性指数} = \frac{\sum (V_2O_5 + P_2O_5 + B_2O_3)}{\sum (Fe_2O_3 + Bi_2O_3)} \quad (2)$$

[0185] 对于V₂O₅-P₂O₅-Fe₂O₃-TeO₂-Bi₂O₃五组分物质中的耐久、低T_g玻璃料组合物来说,耐久性指数应尽可能地低(与低T_g及其它性质如流动及耐失透一致),例如在约2.0至约3.5的范围内。耐久性指数在该范围内的玻璃被认为在烧杯试验中对OLED密封应用是可接受的(透明或浅色)。对于耐久性指数高于约3.5的玻璃,其水性耐久性显著下降,同时烧杯试验结果从透明或浅色恶化成中等色彩(例如3.9)和深色并崩解(>4.0)。然而,如之前所注意到的,这样的玻璃作为玻璃料玻璃在水性耐久性不是必要的应用中是可接受的。

[0186] 表13中示出的组成范围(以摩尔%给出)表现出了低T_g(在OLED密封的上下文中定义为等于或小于约310℃的T_g);作为碎玻璃和作为烧制的熔球均表现出了优异的水性耐久性(通过48小时烧杯试验测定);并且作为细粉末在等于或小于约还400℃下表现出了良好的烧制流动。

[0187] 表13

[0188]

V ₂ O ₅	45-55
P ₂ O ₅	2.5-15
Fe ₂ O ₃	5-15
B ₂ O ₃	0-10
ZnO	0-10
TiO ₂	0-10
TeO ₂	5-27.5
Bi ₂ O ₃	5-20
P ₂ O ₅ +TeO ₂	20-35
Fe ₂ O ₃ +Bi ₂ O ₃	20-30

[0189] 表14描述了用 TeO_2 部分替代 P_2O_5 以及用 Bi_2O_3 部分替代 Fe_2O_3 的组合物,基于氧化物以摩尔%计。组VI玻璃表示了对OLED密封来说优良的密封特性,而对于组VII玻璃来说,出于玻璃稳定性, Bi_2O_3 应小于约20摩尔%。因此,在一些实施方式中,本文所述的玻璃组合物可以包括在约47.5摩尔%至约52.5摩尔%范围内的 V_2O_5 ,包括其间的所有范围和子范围,例如在约50摩尔%至约52.5摩尔%的范围内;在约10摩尔%至约17.5摩尔%范围内的 P_2O_5 ,包括其间的所有范围和子范围,例如在约10摩尔%至约12.5摩尔%的范围内,例如在约10摩尔%至约15摩尔%的范围内,例如在约12.5摩尔%至约15摩尔%的范围内,例如在约12.5摩尔%至约17摩尔%的范围内,例如在约15摩尔%至约17.5摩尔%的范围内;在约5摩尔%至约10摩尔%范围内的 Fe_2O_3 ,包括其间的所有范围和子范围;在0摩尔%至5摩尔%范围内的 B_2O_3 ,包括其间的所有范围和子范围;在0摩尔%至7.5摩尔%范围内的 ZnO ,包括其间的所有范围和子范围;在0摩尔%至约5摩尔%范围内的 TiO_2 ,包括其间的所有范围和子范围;在约5摩尔%至约20摩尔%范围内的 TeO_2 ,包括其间的所有范围和子范围,例如在约5摩尔%至约15摩尔%的范围内,例如在约15摩尔%至约20摩尔%的范围内,和在约10摩尔%至约20摩尔%范围内的 Bi_2O_3 ,包括其间的所有范围和子范围。根据方程2,耐久性指数可以在例如约2.8至约3.25的范围内。表14中的玻璃可表现出 $\text{TeO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ 的比例在约0.2至约2.0的范围内,包括其间的所有范围和子范围,例如在约0.5至约2.0的范围内,例如在约1.0至约1.6的范围内,例如在约1.0至约1.4的范围内,例如在约1.0至约1.2的范围内。表14中的玻璃还可表现出 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的比例在1.0至约4.0的范围内,包括其间的所有范围和子范围,例如在约1.0至约3.0的范围内,在约1.0至约2.0的范围内,例如在约1.0至约1.2的范围内。

[0190] 表14

[0191]

	对照	组 VI					组 VII	
	C1	C3	C32	C33	C34	C5	C35	C36
V ₂ O ₅	47.5	50	47.5	47.5	47.5	47.5	50	52.5
P ₂ O ₅	22.5	15	12.5	12.5	12.5	12.5	10	17.5
Fe ₂ O ₃	15	10	10	10	10	10	10	5
B ₂ O ₃	5	0	5	0	0	0	0	0
ZnO	2.5	0	0	5	0	0	0	0
TiO ₂	7.5	0	0	0	5	0	0	0
TeO ₂	0	15	15	15	15	20	20	5
Bi ₂ O ₃	0	10	10	10	10	10	10	20
(V ₂ O ₅ +B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅)/(Fe ₂ O ₃ +Bi ₂ O ₃)	5	3.25	3.25	3	3	3	3.0	2.8
浇注时	玻璃化, 包括内部	玻璃化, 包括内部	玻璃化, 包括内部	玻璃化, 包括内部	玻璃化, 包括内部	玻璃化, 包括内部	玻璃化, 包括内部	大量表面雾化
DSC 碎玻璃 (T _g) °C	329	301	300	302	304	299	294	299
DSC 粉末 (T _g /T _x) °C	331/480	299/472	298/446	301/443	305/448	299/442	---	---

[0192]

48 小时烧杯 (碎玻璃)	极浅色	透明	浅色	浅色	极浅色	透明	浅色	浅色
48 小时烧杯 (熔球)	极浅色	透明	浅色	浅色	极浅色	透明	---	---
在 375°C 热处理的 XRD 碎玻璃	非晶形	非晶形	非晶形	非晶形	非晶形	---	---	主要钒酸铋
XRD, 1-3 μm 粉末, 在 380°C 热处理	非晶形 + 痕量 V ₄ Fe ₂ O ₁₃	非晶形	非晶形 + 痕量 VPO ₄	非晶形 + 痕量 V ₂ (P ₂ O ₇)O ₂	非晶形	非晶形 + 痕量 V(PO ₄)O + (VO)2P ₂ O ₇	---	---
熔球, 在 380°C 下热处理 1 小时	轻微流动	适度流动 + 圆化	适度流动 + 圆化	适度流动 + 一些圆化	适度流动 + 一些圆化	---	---	---

[0193] 表15描述了用TeO₂部分替代P₂O₅以及用Bi₂O₃部分替代Fe₂O₃的组合物,基于氧化物以摩尔%计。对于组VIII玻璃来说,TeO₂应维持在等于或小于约27.5摩尔%以维持优良的水性稳定性,而对于组IX玻璃来说,耐久性指数应小于约3.4。因此,在一些实施方式中,本

文所述的玻璃组合物可以包括在约45摩尔%至约55摩尔%范围内的 V_2O_5 ,包括其间的所有范围和子范围,例如在约45摩尔%至约52.5摩尔%的范围内;在0摩尔%至约15摩尔%范围内的 P_2O_5 ,包括其间的所有范围和子范围,例如在0摩尔%至约5摩尔%的范围内,例如在约5摩尔%至约15摩尔%的范围内,例如在约10摩尔%至约15摩尔%的范围内;在约5摩尔%至约15摩尔%范围内的 Fe_2O_3 ,包括其间的所有范围和子范围,例如在约10摩尔%至约15摩尔%的范围内,例如在约12.5摩尔%至约15摩尔%的范围内;在0摩尔%至约5摩尔%范围内的 B_2O_3 ,包括其间的所有范围和子范围;在0摩尔%至约2.5摩尔%范围内的 ZnO ,包括其间的所有范围和子范围;在0摩尔%至约5摩尔%范围内的 TiO_2 ,包括其间的所有范围和子范围;在约10摩尔%至约27.5摩尔%范围内的 TeO_2 ,包括其间的所有范围和子范围,例如在约15摩尔%至约25摩尔%的范围内,例如在约15摩尔%至约22.5摩尔%的范围内,和在约5摩尔%至约10摩尔%范围内的 Bi_2O_3 ,包括其间的所有范围和子范围,例如在约7.5摩尔%至约10摩尔%的范围内。根据方程2,耐久性指数可在例如约2.4至约4.67的范围内,例如在约2.4至约3.45的范围内,例如在约2.4至约2.9的范围内。表15中的玻璃可表现出 TeO_2/P_2O_5 的比例在约0.5至约10.0的范围内,包括其间所有的范围和子范围,例如在约0.5至约5.0的范围内,例如在约0.5至约2.5的范围内,例如在约0.5至约1.5的范围内。表15中的玻璃还可表现出 Bi_2O_3/Fe_2O_3 的比例在0.4至约2.0的范围内,包括其间所有的范围和子范围,例如在约0.5至约1.2的范围内,例如在约0.7至约1.2的范围内。

[0194] 表15

[0195]

	对照	组 VIII			组 IX					
	C1	C37	C38	C39	C40	C41	C42	C7	C43	C44
V ₂ O ₅	47.5	50	52.5	52.5	55	52.5	50	45	52.5	50
P ₂ O ₅	22.5	15	2.5	0	5	5	10	15	15	15
Fe ₂ O ₃	15	10	10	10	15	10	10	10	12.5	5
B ₂ O ₃	5	5	0	0	0	0	5	0	5	5
ZnO	2.5	0	0	0	0	0	0	2.5	0	0
TiO ₂	7.5	0	0	0	0	0	0	5	0	0
TeO ₂	0	15	25	27.5	15	22.5	15	15	10	15
Bi ₂ O ₃	0	5	10	10	10	10	10	7.5	5	10
(V ₂ O ₅ + B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅)/(Fe ₂ O ₃ + Bi ₂ O ₃)	5	4.67	2.75	2.63	2.4	2.88	3.25	3.43	4.14	4.67
浇注时	玻璃 化, 包 括内部	优良的 玻璃化 玻璃	优良的 玻璃化 玻璃	优良的 玻璃化 玻璃	玻璃 化, 包括 内部	玻璃 化, 包括 内部	玻璃 化, 包 括内部	玻璃 化, 包 括内部	玻璃 化, 包 括内部	玻璃 化, 包 括内部
DSC 碎 玻璃 (T _g) °C	329	292	287	288	305	287	296	305	304	287
DSC 粉 末 (T _g /T _x) °C	331/480	---	---	288/403	---	---	---	307	---	---
48 小时 烧杯(碎 玻璃)	极浅色	深色, 浑浊	透明	透明	透 明, 没有 残余 物	透 明, 没有 残余 物	浅色, 透明	中等色 彩, 浑 浊	深 色, 浑浊	深色

[0196]

48 小时 烧杯(熔 球)	浅色	---	透明	浅色, 透明	---	浅 色, 透明	---	中等色 彩	---	---
在 375°C 热处理 的 XRD 碎玻璃	非晶形	非晶形	非晶形	非晶形 +少量 TeVO ₄	非晶 形	非晶 形	---	---	---	非晶形
XRD, 1 - 3 μm 粉末, 在 380°C 热处理	非晶形 +痕量 V ₄ Fe ₂ O ₇ 3	---	---	主要 TeVO ₄	---	---	---	---	---	---
熔球, 在 380°C 下热处 理 1 小 时	轻微流 动	适度流 动	适度流 动	黑色, 无流动	---	---	---	轻微流 动, 一 些圆化	---	---

[0197] 表16描述了用TeO₂部分替代P₂O₅以及用Bi₂O₃部分替代Fe₂O₃的组合物,基于氧化物以摩尔%计。对于组X玻璃来说,V₂O₅应维持在大于约40摩尔%以获得低T_g并且出于水性稳定性,其应等于或小于约55摩尔%。因此,在一些实施方式中,本文所述的玻璃组合物可以包括在约40摩尔%至约55摩尔%范围内的V₂O₅,包括其间的所有范围和子范围;在约5摩尔%至约15摩尔%范围内的P₂O₅,包括其间的所有范围和子范围,例如在约12.5摩尔%至约15摩尔%的范围内;在约10摩尔%至约12.5摩尔%范围内的Fe₂O₃,包括其间的所有范围和子范围;在0摩尔%至5摩尔%范围内的B₂O₃,包括其间的所有范围和子范围;在0摩尔%至约5摩尔%范围内的TiO₂;在0摩尔%至约5摩尔%范围内的ZnO;在约5至约15摩尔%范围内的TeO₂,包括其间的所有范围和子范围,例如在约10摩尔%至约15摩尔%的范围内,和在约10摩尔%至约15摩尔%范围内的Bi₂O₃,包括其间的所有范围和子范围。根据方程2,耐久性指数可以在例如约2.25至约3.25的范围内。表16中的玻璃可表现出TeO₂/P₂O₅的比例在约0.4至约3.0的范围内,包括其间所有的范围和子范围,例如在约0.4至约2.0的范围内,例如在约0.4至约2.0的范围内,例如在约0.4至约1.2的范围内。表16中的玻璃还可表现出Bi₂O₃/Fe₂O₃的比例在1.0至约1.2的范围内,包括其间所有的范围和子范围。

[0198] 表16

[0199]

	对照	组 X					
	C1	C13	C12	C45	C46	C47	C48
V ₂ O ₅	47.5	40	42.5	45	47.5	50	55
P ₂ O ₅	22.5	15	15	15	15	12.5	5
Fe ₂ O ₃	15	10	10	10	10	12.5	10
B ₂ O ₃	5	5	2.5	5	2.5	0	5
ZnO	2.5	5	5	0	0	5	0
TiO ₂	7.5	0	0	0	0	0	0
TeO ₂	0	15	15	15	15	5	15
Bi ₂ O ₃	0	10	10	10	10	15	10
(V ₂ O ₅ +B ₂ O ₃ + P ₂ O ₅)/(Fe ₂ O ₃ + Bi ₂ O ₃)	5.00	3.00	3.00	3.25	3.25	2.27	3.25
浇注时	玻璃 化, 包 括内部	玻璃 化, 包括 内部	玻璃 化, 包括 内部	玻璃化, 包 括内部	玻璃化, 包括内部	表面雾 化	乳白色 表面光 泽
DSC 碎玻璃 (Tg) °C	329	316	322	305	302	318	287
DSC 粉末 (Tg/Tx) °C	331/480	---	---	305/460	298/443	---	---
48 小时烧杯 (碎玻璃)	极浅色	浅 色, 透明	浅 色, 透明	浅色, 透明	浅色, 透 明	浅色	浅色, 透明
48 小时烧杯 (熔球)	浅色	---	---	浅色, 透明	浅色, 透 明	---	浅色, 透明
在 375°C 热 处理的 XRD 碎玻璃	非晶形	---	---	---	---	非晶形	---
XRD, 1-3 μm 粉末, 在 380°C 热处理	非晶形 +痕量 V ₄ Fe ₂ O 13	---	---	非晶形 + 痕量 V(PO ₄)O + (VO)2P ₂ O ₇	非晶形 + 痕量 V(PO ₄)O + (VO)2P ₂ O ₇	---	大量钒 酸铋

[0200]

熔球, 在 380°C 下热处 理 1 小时	轻微流 动	---	---	轻微流动+ 一些圆化	轻微流动 +一些圆 化	---	无流 动, 烧 结不良
------------------------------	----------	-----	-----	---------------	-------------------	-----	-------------------

[0201] 前文注意到玻璃化转变温度决定了组件(例如VIG装置)的熔炉密封以及作为用于激光密封前OLED装置的预烧结步骤的最高温度所需的温度。这两个工艺要求玻璃料烧结良好并且没有过大的孔隙率或者痕量的玻璃料颗粒。这要求在工艺期间获得接近软化点($10^{7.6}$ 泊)的粘度以对于粘附和致密化来说产生充足的玻璃料流。图9示出了对于 T_g 等于299℃的低 T_g 玻璃料和 T_g 等于331℃的对照玻璃料(参见表11和12或13至15),通过平行板粘度测定法(ASTM C1351M)获得的软化范围内的粘度曲线。注意,在各玻璃料间的约为30℃的 T_g 差几乎精确反映在两种玻璃料之间的25℃软化点之差。这意为低 T_g 玻璃料可在比对照玻璃料C1低25-30℃的温度下进行处理。

[0202] 在图9中所见的对照玻璃料玻璃C1与低 T_g 组合物C3之间的25℃软化点之差的直接体现可分别在图10、11和12、13中见到,其中示出了各种预烧结处理后两种组合物的SEM部面图。对照玻璃料C1(包括20重量%β石英填料)首先接受在325℃下在空气中进行的1小时初始热处理以烧尽粘合剂,随后在380℃(图10)或400℃(图11)下在 N_2 进行更高温度热处理以允许实际预烧结并初始粘合至封装(覆盖)玻璃基材。低 T_g 玻璃料C3(具有20%磷酸锆填料)仅接受在360℃(图12)或380℃(图13)下,在空气中的单一的热处理,并且不使用保持更低温度的烧尽。

[0203] 注意,对于对照玻璃料C1,在380℃下为固结不良的微结构,而在400℃下为固结优良的微结构。相比而言,低 T_g 玻璃料C3在两个温度下均固结优良,说明了较低 T_g 的益处。

[0204] 图14示出了用对照玻璃料C1制造的密封装置的一部分的图,所述对照玻璃料C1含有20重量%的β-石英填料以降低CTE。在激光密封之前,在两步工艺中对丝网印刷的玻璃料进行预烧结,所述两步工艺为:在空气中进行室温至325℃的温度保持,保持1小时以烧尽粘合剂,随后通过在 N_2 中加热至400℃,加热1小时以实际预烧结并初始粘合至封装玻璃。注意,通过激光密封所述装置组件获得的密封件宽度百分比(定义为密封件宽度/玻璃料的总宽度)为90%,并且用30瓦特的激光功率(高斯功率分布)获得。

[0205] 图15和16示出了分别用两种不同的低 T_g 玻璃料——C4和C3制造的密封装置的一部分的图。两种玻璃料均具有约300℃的 T_g 值并且均含有20%磷酸锆填料用于降低CTE。在激光密封之前,将每种玻璃料配制成糊料,然后在空气中预烧结至所示的最高温度(360℃预烧结1小时或380℃预烧结1小时),不使用任何保持更低温度的烧尽。注意,在激光密封之后,密封件宽度百分比对于两种样品来说是优异的,其比得上或优于用C1制造的密封件,并且在91%至94%的范围内,二者均是在30瓦特的激光功率(高斯功率分布)下获得。另外,低 T_g 玻璃料的密封不仅是在低于对照玻璃料的温度下完成,而且还不需要氮气氛围或保持烧尽温度。在低的温度下在空气中烧结玻璃料的能力使得密封工艺进行得不那么复杂、更加快速及花费更少。

[0206] 如在用 TeO_2 部分替代 P_2O_5 以及用 Bi_2O_3 部分替代 Fe_2O_3 的组合物的描述中所注意到的,再次发现方程(2)的“耐久性指数”对具有优异水性耐久性的低 T_g 玻璃料的组成设计有用。

[0207] 对照玻璃料C1(其在多种环境和耐久性试验中未表现出水性耐久性问题)的耐久性指数为5.00,而对于低 T_g 玻璃料来说,期望的是等于或小于约3.40的耐久性指数。

[0208] 图17中示出的是对照玻璃料(V_2O_5 含量等于47.5摩尔%)和低 T_g 玻璃料组合物C3(V_2O_5 含量等于50.0摩尔%)在对烧结的玻璃料样品进行了两个不同的水性耐久性试验之后

的钒含量(在两种玻璃料中为最容易浸出的物质)的分析,所述两个不同的水性耐久性试验为:

[0209] (a) 90°烧杯试验——在90℃去离子水中浸没48小时(如前文所述);和

[0210] (b) PCT(高压炉试验 (pressure cooker test))——在2个大气压下暴露于121℃去离子水,暴露6小时。

[0211] 除了前述试验,拉力测试被用作粘附强度的测量。将金属栓粘至激光密封的测试片的每片玻璃片的匹配角,其后在张力下将组件拉开。图18中示出了拉力试验结果,其示出了作为在失效时的峰值负载的函数的失效概率,该拉力试验结果以对照玻璃料C1(方块数据点)和低 T_g 玻璃料C3(圆形数据点)的韦布尔分布,以及它们各自的线性拟合线40、42呈现。两种玻璃料均含有20重量%的CTE改性填料(C1为 β -石英,低 T_g 玻璃料C3为磷酸锆),并且按照最佳的预烧结安排进行预烧结(对于对照玻璃料:在325℃下在空气中进行1小时并且在400℃下在 N_2 中进行1小时。对于低 T_g 玻璃料:在380℃下在空气中进行1小时)。表17中提供了测试的具体结果,其给出了平均脱层失效负载(牛顿),以及标准偏差和B10,其中B10表示估计的10%点的失效负载。数据示出了低 T_g 玻璃料的粘附强度,平均为138.1牛顿,其基本上大于平均强度为106.5牛顿的对照玻璃料,从而表明与较低 T_g 相关的增强的流动导致了扩散和粘合的可能性更大。

[0212] 表17

[0213]

玻璃料组合物	平均值	标准偏差	B10
C4	138.1	29.3	91.7
C1	106.5	36.5	60.6

[0214] 对本领域的技术人员而言显而易见的是,可以对本公开的各实施方式进行各种修改和变动而不偏离本发明的精神和范围。因此,本公开意在涵盖这些实施方式的修改和变动,只要这些修改和变动在所附权利要求和其等同内容的范围之内。

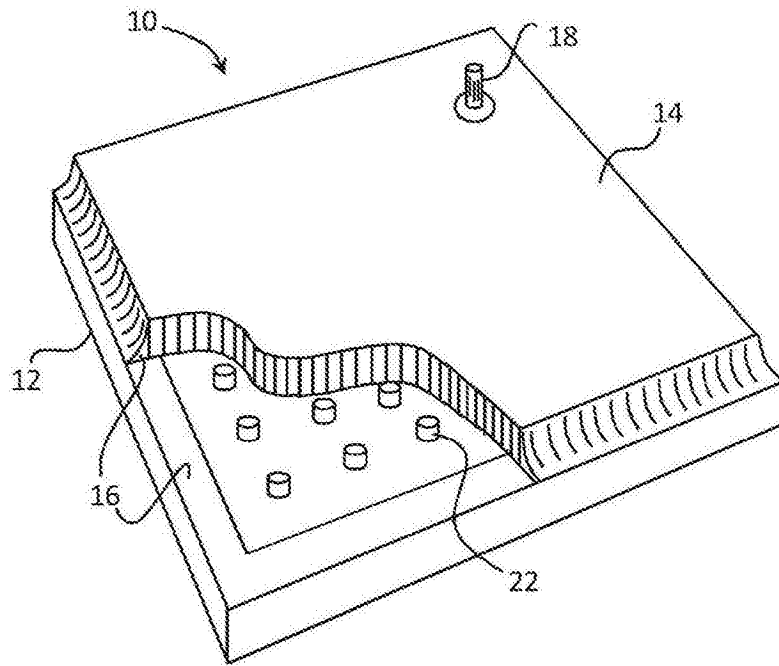


图1

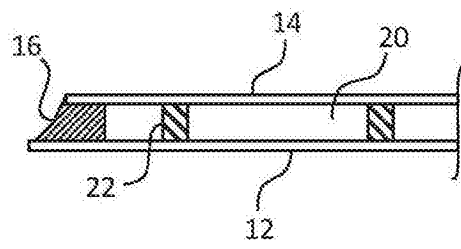


图2

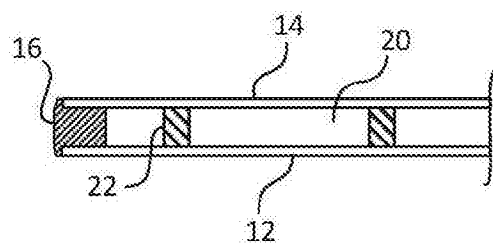


图3

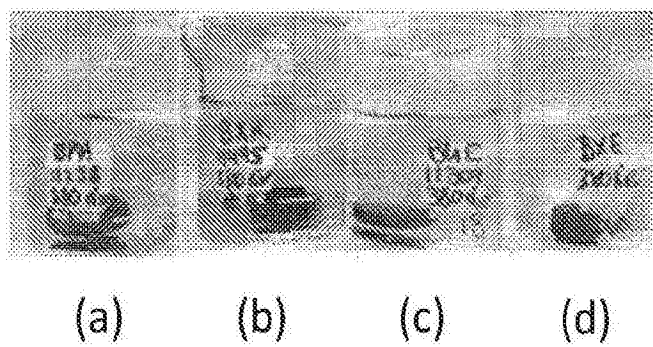


图4

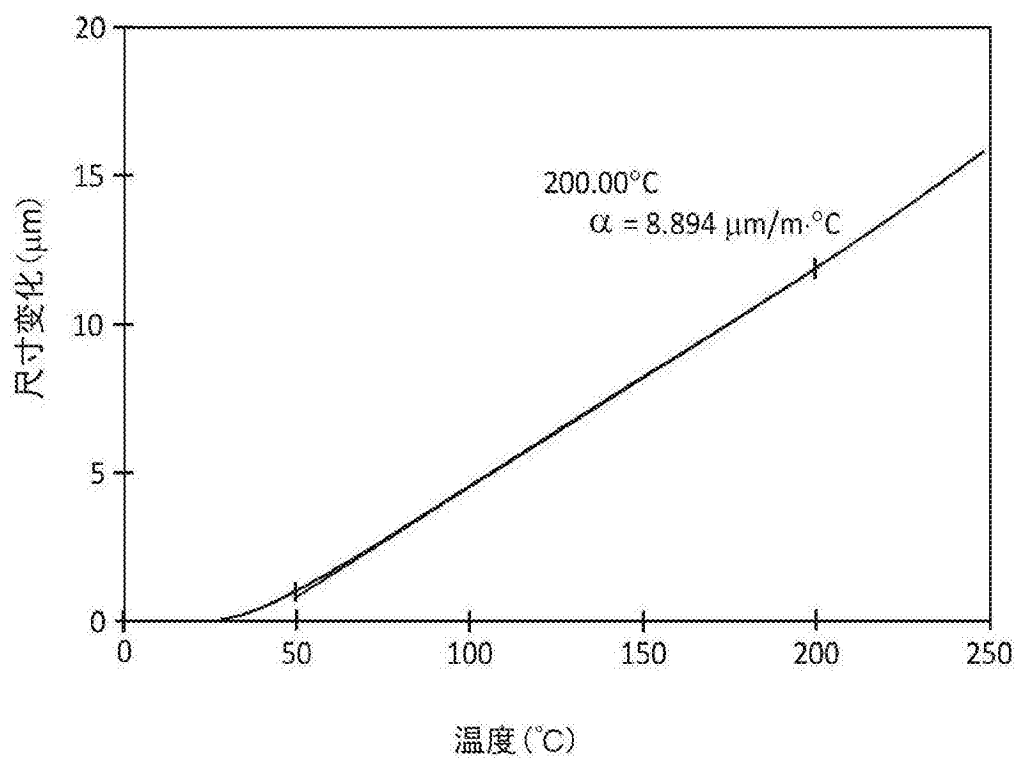


图5



图6A



图6B



图6C



图6D

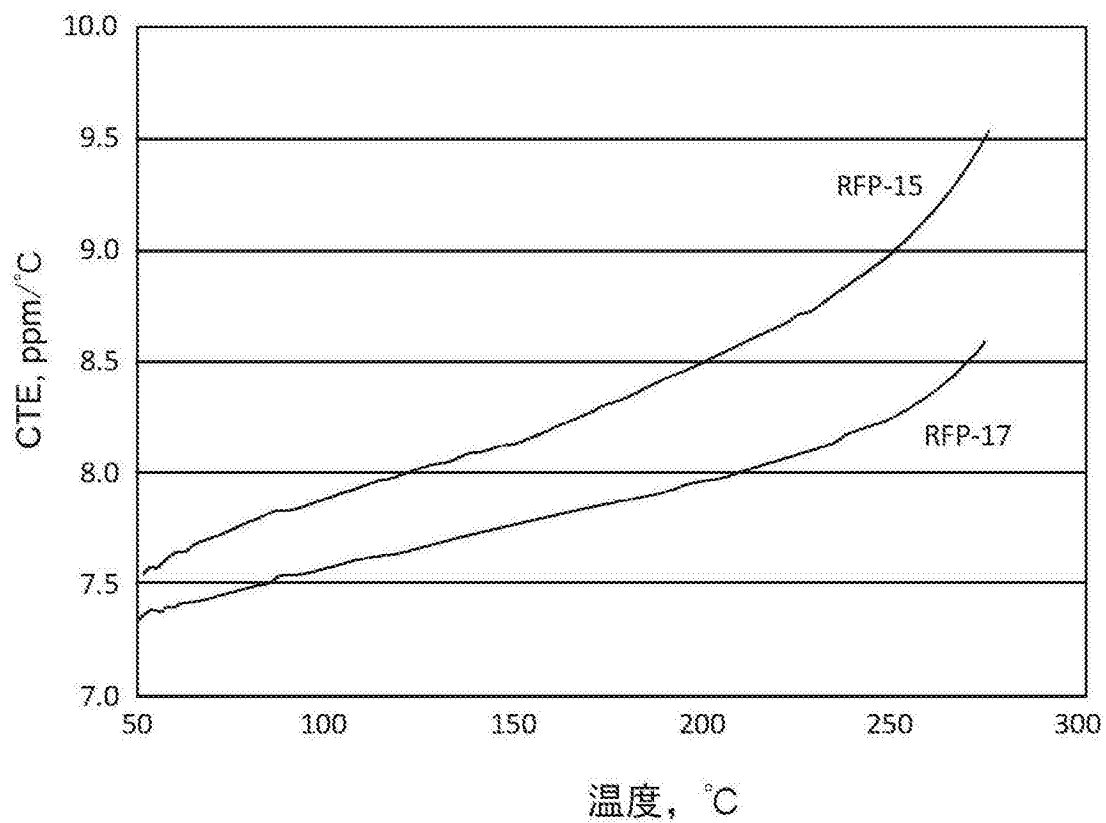


图7

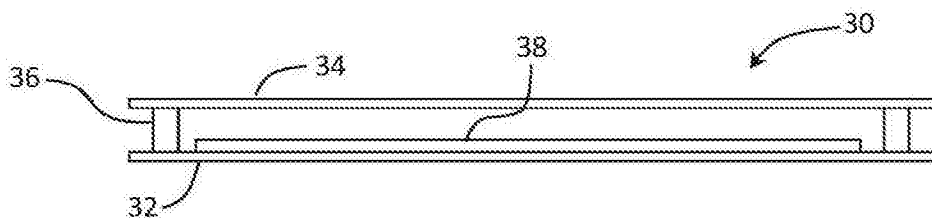


图8

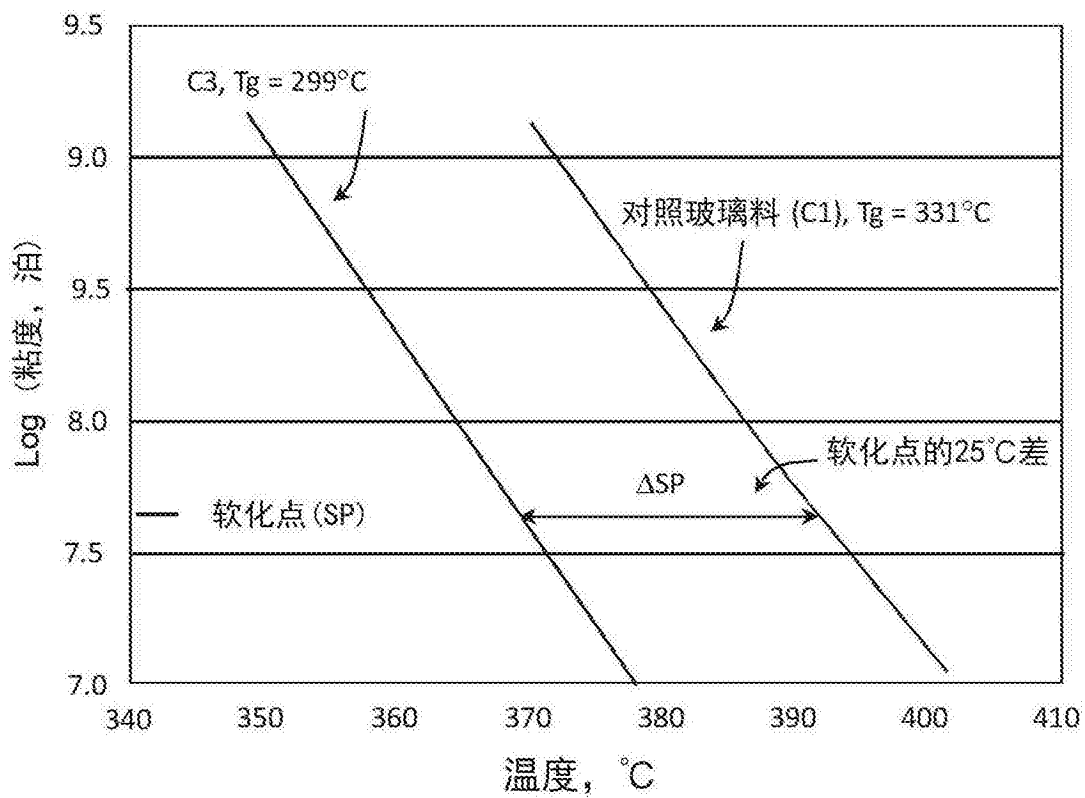


图9

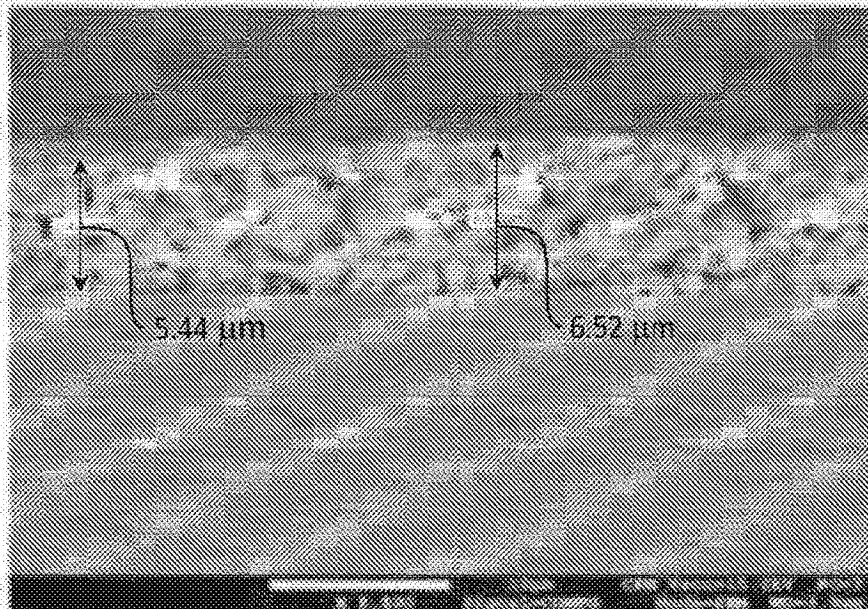


图10

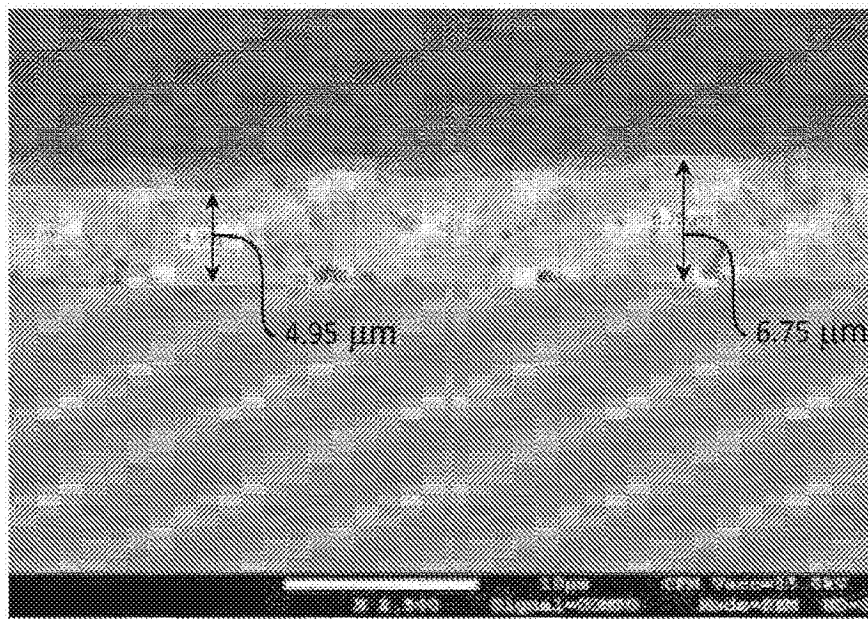


图11

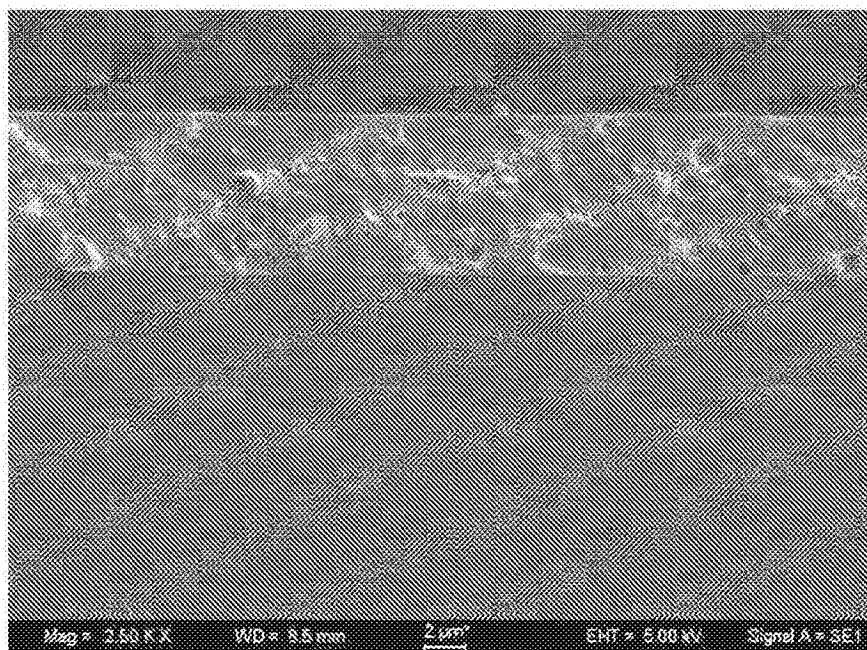


图12

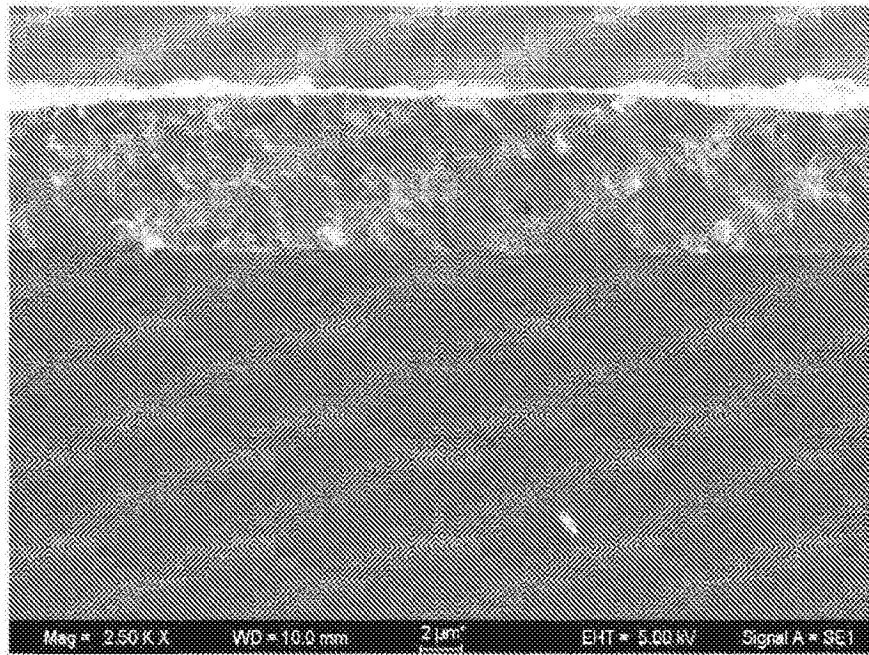


图13

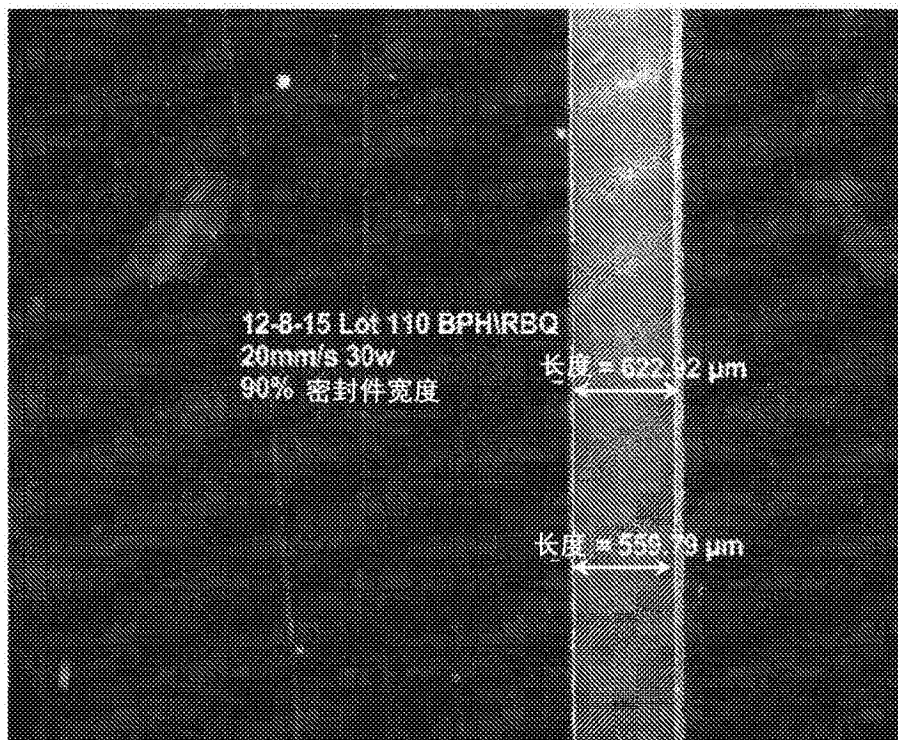


图14

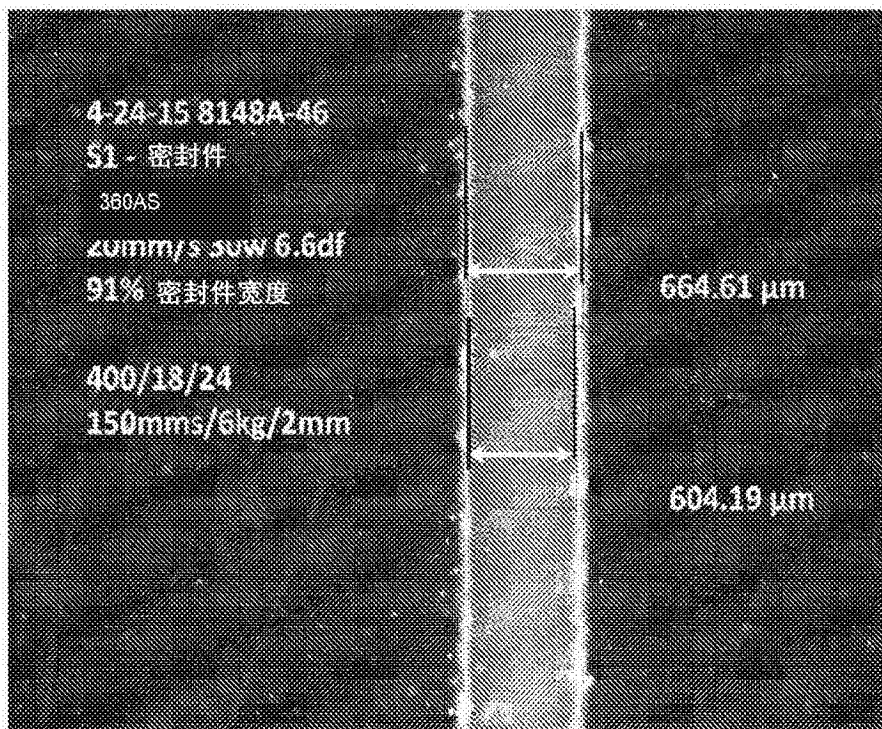


图15

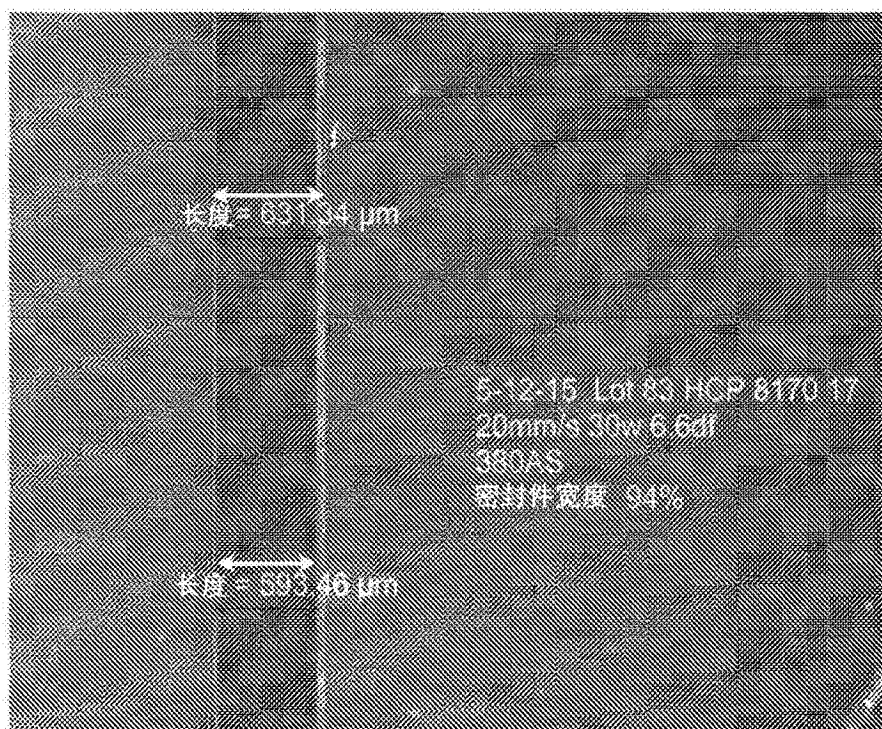


图16

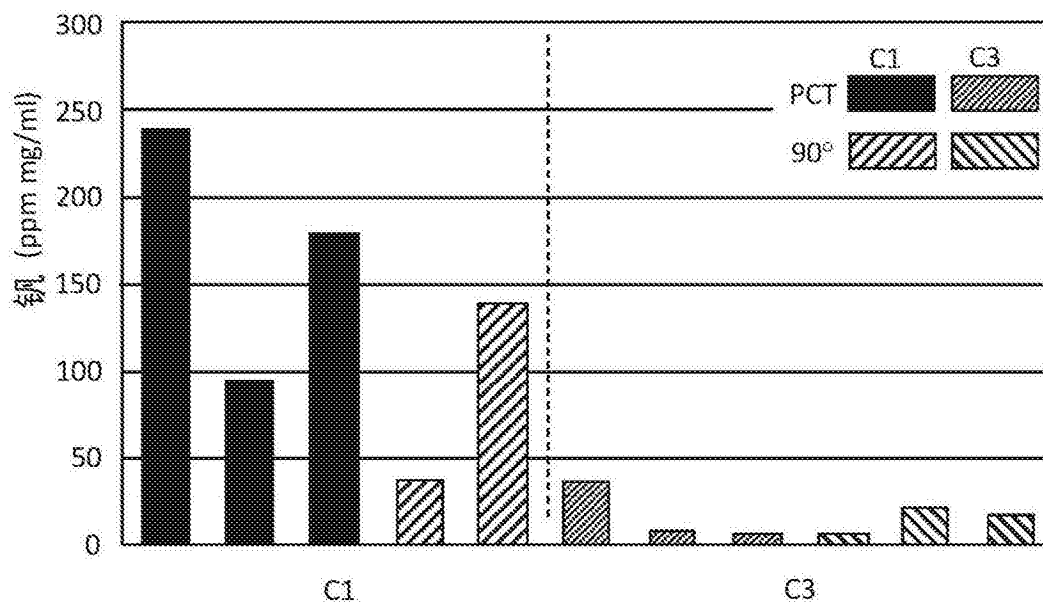


图17

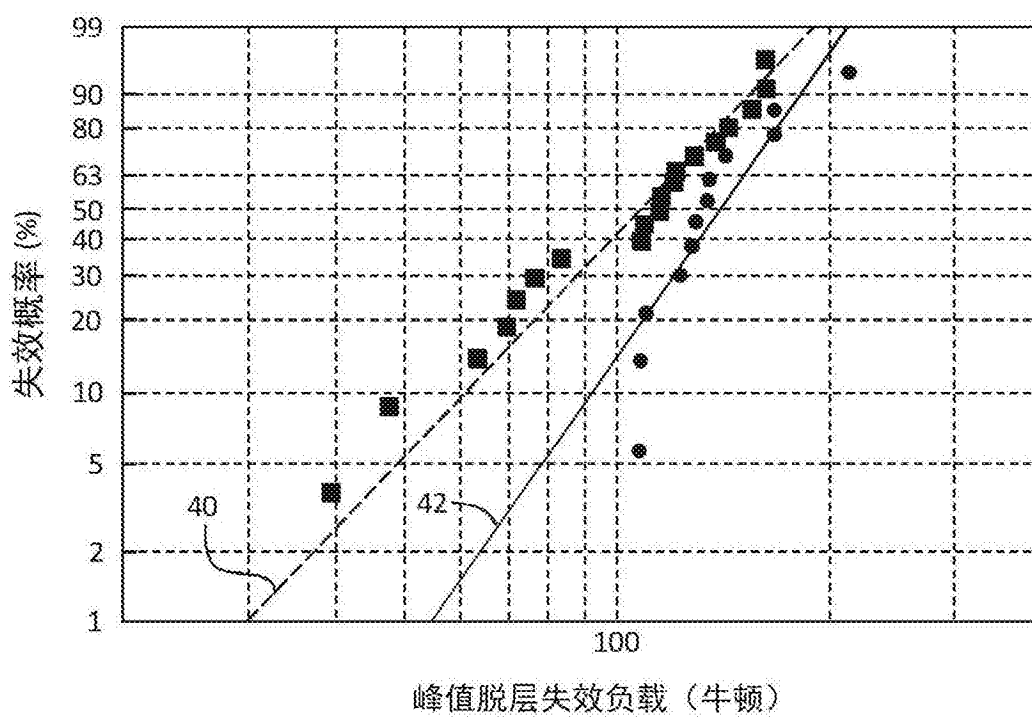


图18