

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

C03C 3/253

C03C 3/14



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510067748.4

[43] 公开日 2005 年 11 月 2 日

[11] 公开号 CN 1690002A

[22] 申请日 2005.4.26

[21] 申请号 200510067748.4

[30] 优先权

[32] 2004.4.26 [33] JP [31] 130016/04

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 长谷川真也 宫崎晃畅 横田和弘  
贝义昭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 卢新华 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 3 页

[54] 发明名称 适用于等离子显示屏的玻璃组合物和浆体组合物以及等离子显示屏

[57] 摘要

一种无铅的玻璃组合物, 当其应用于 PDP 时, 能抑制介电层、透明导电膜和玻璃基板的着色, 并抑制介电层的透光度下降。玻璃组合物包含  $\text{GeO}_2$  0.1-20 重量%;  $\text{B}_2\text{O}_3$  3-35 重量%;  $\text{ZnO}$  4-45 重量%;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  10-80 重量%, 不含  $\text{PbO}$ ,  $\text{SiO}_2$  含量不超过 0.5 重量%。玻璃组合物优选还包含不超过 8 重量%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 以及至少一种选自  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  和  $\text{BaO}$  中的组分, 不超过 20 重量%。

ISSN 1008-4274

1. 一种玻璃组合物, 包含:  
GeO<sub>2</sub> 0.1 - 20 重量%;  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 - 35 重量%;  
5 ZnO 4 - 45 重量%; 和  
Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 - 80 重量%.
2. 权利要求 1 的玻璃组合物, 还含有:  
至少一种选自 MgO、CaO、SrO 和 BaO 中的组分, 其总量不超过 20  
重量%.
- 10 3. 权利要求 1 的玻璃组合物, 还含有:  
不超过 8 重量%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
4. 权利要求 3 的玻璃组合物, 还含有:  
至少一种选自 MgO、CaO、SrO 和 BaO 中的组分, 其总量不超过 20  
重量%.
- 15 5. 权利要求 1 的玻璃组合物, 其中 SiO<sub>2</sub> 的含量不超过 0.5 重量  
%.
6. 一种玻璃组合物, 包含:  
GeO<sub>2</sub> 0.1 - 20 重量%;  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 - 20 重量%;  
20 ZnO 4 - 30 重量%; 和  
Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40 - 80 重量%.
7. 权利要求 6 的玻璃组合物, 还含有:  
至少一种选自 MgO、CaO、SrO 和 BaO 中的组分, 其总量不超过 20  
重量%.
- 25 8. 权利要求 6 的玻璃组合物, 还含有:  
不超过 8 重量%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
9. 权利要求 8 的玻璃组合物, 还含有:  
至少一种选自 MgO、CaO、SrO 和 BaO 中的组分, 其总量不超过 20  
重量%.
- 30 10. 权利要求 6 的玻璃组合物, 其中 SiO<sub>2</sub> 的含量不超过 0.5 重量  
%.
11. 一种玻璃组合物, 包含:

$\text{GeO}_2$  0.1 - 20 重量%;

$\text{B}_2\text{O}_3$  12 - 35 重量%;

$\text{ZnO}$  15 - 45 重量%; 和

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  10 - 40 重量%.

5 12. 权利要求 11 的玻璃组合物, 还含有:

至少一种选自  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  和  $\text{BaO}$  中的组分, 其总量不超过 20 重量%.

13. 权利要求 11 的玻璃组合物, 还含有:

不超过 8 重量%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

10 14. 权利要求 13 的玻璃组合物, 还含有:

至少一种选自  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  和  $\text{BaO}$  中的组分, 其总量不超过 20 重量%.

15 15. 权利要求 11 的玻璃组合物, 其中  $\text{SiO}_2$  的含量不超过 0.5 重量%.

16. 一种浆体组合物, 包含:

权利要求 1 的玻璃组合物、粘合剂树脂和溶剂.

17. 一种等离子显示屏, 包括:

设置在面向放电空间的表面上的电极; 和  
覆盖该电极的介电层,

20 其中介电层由权利要求 1 的玻璃组合物构成.

18. 一种等离子显示屏, 包括:

设置在面向放电空间的表面上的电极;  
覆盖该电极的第一介电层; 和  
覆盖该第一介电层的第二介电层,

25 其中第一介电层和第二介电层中, 至少第一介电层由权利要求 1 的玻璃组合物构成.

19. 权利要求 18 的等离子显示屏, 其中第二介电层由  $\text{SiO}_2$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZnO}$  玻璃组合物构成.

30 20. 权利要求 18 的等离子显示屏, 其中构成第一介电层的玻璃组合物的软化点高于构成第二介电层的玻璃组合物的软化点.

适用于等离子显示屏的玻璃组合物  
和浆体组合物以及等离子显示屏

5

技术领域

本发明涉及一种玻璃组合物，特别是用于形成等离子显示屏的介电层的玻璃组合物。

背景技术

10 等离子显示屏（下文中也称作 PDP）作为平面显示器受到人们关注。

PDP 由密封在一起的前端面板和后端面板构成，前端面板由其上有显示电极，介电层和介电保护层的前端玻璃基板组成，后端面板由其上有电极、介电层，间隔壁和无机发光材料层的后端玻璃基板组成。

15 在 PDP 中，介电层的理想性能为足够的电阻、高透光性、尽可能低的烧结温度（特别是可在 600℃或更低进行烧结）。因此，介电层一般由低熔点玻璃构成。

该低熔点玻璃一般为含铅玻璃，其主要组分为 PbO, SiO<sub>2</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - PbO 为代表性的玻璃（例如参见日本专利申请公开号 H3 - 170346）。

20 然而，考虑到铅玻璃对人体有毒和对环境有害，铅在生产和处理 PDP 时可能对环境造成危害的作用引起了人们的注意。因此产生了在介电层中采用无铅玻璃组合物的需求。

有鉴于此，无铅介电玻璃已被提出，这种组合物的实例为含 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的铋玻璃（参见日本专利申请公开号 2002 - 53342），和既不含 PbO 又不含 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZnO 玻璃（见日本专利申请公开号 H9 - 278482）。

25 然而当 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZnO 玻璃用于介电层时，在介电层、透明导电膜、或玻璃底板上有着色的风险，给 PDP 的显示性能带来消极影响。这种着色是由于在常规 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZnO 玻璃中添加的用于降低其软化点的碱金属氧化物。碱金属氧化物与汇流电极金属在接触界面上反应导致介电层着色和电阻降低。

30 另外，将含 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的铋玻璃用于介电层由于降低了介电层的透光度，可能损害显示性能，从而降低 PDP 的亮度。发生这种状况的原因

是铋玻璃一般含有  $\text{SiO}_2$ ，由此导致了如下问题。PDP 的生产工艺包括多次热处理，其中包含火烧工艺以形成介电层。在这些多次的加热处理过程中，铋、硅、氧化物的  $\text{Bi-Si-O}$  微晶发生沉积，这些微晶的存在导致透过介电层的光发生散射。

#### 5 发明内容

为了解决所述的问题，本发明的目的为提供一种无铅的玻璃组合物，该组合物在用于 PDP 介电层等时，能抑制 PDP 中介电层、透明导电膜和玻璃基板的着色，以及抑制介电层透光度的降低，并因此获得具有优异显示性能的 PDP。

10 为实现上述目的，本发明的玻璃组合物含有  $\text{GeO}_2$  0.1-20 重量%， $\text{B}_2\text{O}_3$  3-35 重量%， $\text{ZnO}$  4-45 重量%，和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  10-80 重量%。

或者所述玻璃组合物含有  $\text{GeO}_2$  0.1-20 重量%， $\text{B}_2\text{O}_3$  3-20 重量%， $\text{ZnO}$  4-30 重量%，和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  40-80 重量%。

或者所述玻璃组合物含有  $\text{GeO}_2$  0.1-20 重量%， $\text{B}_2\text{O}_3$  12-35 重量%， $\text{ZnO}$  15-45 重量%，和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  10-40 重量%。

15 依据本发明， $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量为 10-80 重量%、40-80 重量%或 10-40 重量%，因为  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  具有降低软化点的作用，所以即使不含  $\text{PbO}$  也能降低软化点。

另外如上所述，铋玻璃一般含有  $\text{SiO}_2$ ，以在玻璃生产时获得稳定的非晶态玻璃。然而本发明的玻璃组合物中含有的  $\text{GeO}_2$  具有形成玻璃网状机构和保持非晶态稳定性的功能，因此即使  $\text{SiO}_2$  的含量在 0.5 重量%以下甚至不含  $\text{SiO}_2$  时，也能在生产时获得稳定的非晶体玻璃。

因此，依据本发明，无需掺入铅即可获得具有低软化点的玻璃组合物，当该玻璃组合物用于介电层时，可达到抑制 PDP 中介电层、透明导电膜和玻璃基板着色以及抑制介电层透光度降低的效果。

25 所述玻璃组合物还可包含  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，但  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量不得超过 8 重量%。

另外，该玻璃组合物还可包含至少一种选自  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  和  $\text{BaO}$  组分，其含量最高为 20 重量%。

30 本发明的浆体组合物包含上述玻璃组合物、粘合剂树脂和溶剂。

另外，本发明的 PDP 内含有电极，该电极设置在面向放电空间的表面上，以及含有用于覆盖该电极的介电层，此介电层由如前所述的

玻璃组合物构成。

另外，本发明的PDP内含有设置在面向放电空间的表面上的电极，覆盖该电极的第一介电层，覆盖第一介电层的第二介电层，在第一介电层和第二介电层中，至少第一介电层由上述玻璃组合物构成。在此，  
5 第二介电层可能由 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 玻璃组合物构成。

优选构成第一介电层的玻璃组合物有比构成第二介电层的玻璃组合物更高的软化点。

#### 附图说明

10 本发明的这些和其他目的、优点和特征可通过下面说明结合附图阐述具体实施方案的说明得以清楚地表达。

附图中：

图1为等离子显示屏实施方案的横截面图；

图2为等离子显示屏实施方案的横截面图；和

图3为等离子显示屏实施方案的横截面透视图。

#### 15 具体实施方式

##### 玻璃组合物

本发明的玻璃组合物为基本上不含 $\text{PbO}$ 的铋玻璃组合物，含有 $\text{GeO}_2$  0.1 - 20 重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  3 - 35%、 $\text{ZnO}$  4 - 45 重量%以及 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  10 - 80 重量%。

20 应注意“基本不含 $\text{PbO}$ ”是指可能含有少量但不影响玻璃组合物性质的铅。这是因为在工业生产中完全消除铅存在困难。

在上文所述的范围中， $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZnO}$ 的含量优选设定为下述第一实施方案或第二实施方案所给出的范围。

##### 第一实施方案

25 第一实施方案中的玻璃组合物不含 $\text{PbO}$ ，含 $\text{GeO}_2$  0.1 - 20 重量%， $\text{B}_2\text{O}_3$  3 - 20 重量%， $\text{ZnO}$  4 - 30 重量%， $\text{Bi}_2\text{O}_3$  40 - 80 重量%。

玻璃组合物中各组分的作用如下所述。

30  $\text{GeO}_2$ 是形成玻璃网络的组分，而且有改善非晶态的稳定性的效果。为达到所述效果， $\text{GeO}_2$ 的含量必须至少为0.1重量%。但是当 $\text{GeO}_2$ 含量超过20%时，玻璃中的 $\text{GeO}_2$ 开始沉淀，因此优选 $\text{GeO}_2$ 含量不超过20重量%。

类似的， $\text{B}_2\text{O}_3$ 也具有形成玻璃网络的效果。为获得非晶态玻璃，

优选  $B_2O_3$  至少为 3 重量%，但是当  $B_2O_3$  含量超过 20 重量%时，玻璃透光性开始降低，因此优选  $B_2O_3$  含量不超过 20 重量%。

在铋玻璃中， $ZnO$  对玻璃软化点具有控制作用，同时改善化学稳定性。为达到此效果，优选含有至少 4 重量%  $ZnO$ 。但是当  $ZnO$  含量超过 30 重量%时，玻璃失去透光性，因此优选  $ZnO$  含量不超过 30 重量%。

$Bi_2O_3$  是实现低软化点的主要成分。通常用于 PDP 中介电层的玻璃组合物必须具有  $600^\circ C$  或更低的软化点，优选  $Bi_2O_3$  含量至少为 40 重量%以达到该效果。但是当  $Bi_2O_3$  含量超过 80 重量%时，玻璃变得不稳定并失去透光性，因此优选  $Bi_2O_3$  含量不超过 80 重量%。

### 第二实施方案

第二实施方案中的玻璃组合物不含  $PbO$ ，含  $GeO_2$  0.1 - 20 重量%， $B_2O_3$  12 - 35 重量%， $ZnO$  15 - 45 重量%， $Bi_2O_3$  10 - 40 重量%。

玻璃组合物中各组分的作用如第一实施方案中所述，比较本实施方案和第一实施方案，本实施方案具有如下特征和益处。

相对第一实施方案中的  $Bi_2O_3$  含量至少为 40%，第二实施方案中的  $Bi_2O_3$  含量较低，具体为 40 重量%或更低，这意味着  $Bi_2O_3$  降低软化点的效果较第一实施方案弱。但是由于增加  $B_2O_3$  的含量到至少 12 重量%和增加  $ZnO$  含量到至少 15 重量%对此进行了补偿，所以  $B_2O_3$  和  $ZnO$  有助于显著降低软化点。这使得本实施方案中玻璃组合物的软化点同样保持在  $600^\circ C$  或更低。

值得注意的是如果  $Bi_2O_3$  含量低于 10 重量%时，玻璃组合物的软化点不能保持在低于  $600^\circ C$  或更低，因此优选  $Bi_2O_3$  的含量为至少 10 重量%。

另外，如果  $B_2O_3$  含量超过 35 重量%，则热膨胀系数会低于  $65 \times 10^{-7}/^\circ C$  至  $85 \times 10^{-7}/^\circ C$  的所需范围，因此优选  $B_2O_3$  不高于 35 重量%。另外，当  $ZnO$  含量高于 45 重量%时，难以形成非晶态玻璃，因此优选  $ZnO$  含量不高于 45 重量%。

铋玻璃组分中极大影响介电常数的是  $Bi_2O_3$ ，当  $Bi_2O_3$  含量降低时，介电常数随之降低。由于本实施方案中  $Bi_2O_3$  含量低于第一实施方案，介电常数也较低，具体为 11.5 或更低。这意味着采用本实施方案中的玻璃作为 PDP 的介电层可显著降低耗电量。

### 本发明玻璃组合物的作用

第一和第二实施方案中的玻璃组合物不含 PbO 也能具有低的软化点，这是因为含量范围为 10-80 重量%的  $B_2O_3$  的作用降低了玻璃组合物的软化点。

5 常规  $B_2O_3$ -ZnO 玻璃含有碱金属氧化物以达到低软化点。但是碱金属可能在电极界面上与电极所含金属反应，由此导致着色和电阻降低。相反，第一实施方案和第二实施方案中的玻璃组合物无需含有碱金属氧化物而产生低软化点。因此本发明的玻璃组合物中碱金属氧化物的含量可保持相对较低，因而当玻璃组合物应用于介电层时，不可  
10 能发生碱金属和电极间的反应。

通常由于铋玻璃的非晶体稳定性低于铅玻璃，难于在玻璃生产时形成非晶体，为获得稳定的非晶态玻璃需混入  $SiO_2$ 。但是向玻璃中混入  $SiO_2$  时会导致在随后的热处理时玻璃中极易发生晶体沉积，特别是由于  $Bi_2O_3$  和  $SiO_2$  的存在而引起如铋硅氧化物的微晶的沉积。当许多  
15 几微米或更大尺寸的晶体在玻璃上沉积时，由于透射光会发生散射将不能获得足够的显示性能。

相反，本实施方案中的玻璃组合物不含  $SiO_2$ ，而含有具有形成网络作用的  $GeO_2$ 。因此即使  $SiO_2$  在玻璃组合物中的含量为 0.5 重量%或更低也能形成结构网络。另外  $GeO_2$  沉积微晶的倾向弱于  $SiO_2$ 。这使得  
20 即使在玻璃生产和热处理时也能产生极少沉积的稳定的非晶态玻璃。

由此，当本实施方案中的玻璃组合物用于介电层时，可获得一种具有优异显示性能且介电层中不含铅的 PDP。随后对此将进行详细描述。

下面进一步描述该玻璃组合物的优选组成。

25 优选本实施方案中的玻璃组合物另外含有  $Al_2O_3$ 。虽然  $Al_2O_3$  并不是一种必要组分，但是由于  $Al_2O_3$  能提高非晶态玻璃的稳定性优选而含有少量  $Al_2O_3$ 。然而由于如果  $Al_2O_3$  含量超过 8 重量%，玻璃损失透光性，所以优选  $Al_2O_3$  含量不超过 8 重量%。

另外，在本实施方案的玻璃组合物中可包含至少一种选自 MgO、  
30 CaO、SrO 和 BaO 的氧化物。

氧化物例如 MgO、CaO、SrO 和 BaO 具有辅助形成玻璃网络的作用，因此加入适量的所述氧化物保持了非晶态的稳定性。但是当这些氧化



物的总含量超过 20 重量%时, 玻璃变得不稳定和趋向形成晶体, 因此优选这些氧化物的总含量不超过 20 重量%。

在不丧失本发明的效果的情况下, 可添加其他组分以改变玻璃配方。

5 例如, 可加入少量的碱金属氧化物, 只要介电层的绝缘电阻无损失且不产生诸如变色等的副作用。

请注意通常在生产 PDP 时在玻璃基板上形成介电层的工艺中, 介电层通过将玻璃组合物应用到玻璃基板上并经加热软化浆体而形成。广泛用作基板玻璃的高应变点玻璃的热膨胀系数为  $80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  至  $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , 因此优选用于介电层的玻璃组合物的热膨胀系数的范围为  $65 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  至  $85 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , 以降低基板玻璃和介电层之间的残留应力。

#### 浆体组合物

15 本发明的浆体组合物含有第一和第二实施方案中的玻璃组合物、粘合剂树脂和溶剂。

这些组分的比率优选为玻璃组合物 30-90 重量%, 粘合剂树脂 1-10 重量%和溶剂 10-80 重量%。另外, 优选以平均直径 D50 为 0.1 至  $3 \mu\text{m}$  的颗粒形式使用玻璃组合物, 该直径依据激光衍射测定。

20 优选粘合剂树脂的实例包括纤维素树脂如硝化纤维、乙基纤维素和羟乙基纤维素, 丙烯酸树脂如聚丙烯酸丁酯和聚甲基丙烯酸丁酯, 共聚物, 聚乙烯醇和聚乙烯醇缩丁醛。

25 优选溶剂的实例包括萜品类如  $\alpha$ -、 $\beta$ -和  $\gamma$ -松油醇、乙二醇单烷基醚、乙二醇二烷基醚、二甘醇单烷基醚、二甘醇二烷基醚、乙二醇单醇基醚乙酸酯、乙二醇二烷基醚乙酸酯、二甘醇单烷基醚乙酸酯、二甘醇二烷基醚乙酸酯、丙二醇单烷基醚、丙二醇二烷基醚、丙二醇单烷基醚乙酸酯、丙二醇二烷基醚乙醇酯, 以及醇类如甲醇、乙醇、异丙醇和 1-丁醇。

值得注意的是任意的添加剂如无机材料粉末、增塑剂或分散剂可加入到本实施方案中的浆体组合物中。

30 本发明作为 PDP 介电层的应用

图 3 为示出本实施方案中 PDP 主要结构的部分横截面透视图。图 1 为 PDP 的横截面图。

该 PDP 是 AC 表面放电 PDP，基本上具有常规 PDP 的构造，除了介电层由所述的玻璃组合物构成。

该 PDP 由密封在一起的前端面板 1 和后端面板 8 构成。前端面板 1 由前端玻璃基板 2、由透明导电膜 3 和汇流电极 4 的，在前端玻璃  
5 基板 2 的惰性表面（该表面面向放电空间 14）上构成显示电极 5，覆盖在显示电极 5 上的介电层 6，和由氧化镁制成的介电保护层 7。所述玻璃组合物用于介电层 6。

另外，后端面板 8 由后端玻璃基板 9，在后端玻璃基板 9 的一个  
10 表面上构成的寻址电极 10，覆盖在地址电极 10 之上的介电层 11，设置在介电层 11 的上表面上的间隔壁 12，和在间隔壁 12 中间构成的无机发光材料层。无机发光材料由层红色无机发光材料层 13 (R)，绿色无机发光材料层 13 (G) 和蓝色无机发光材料层 13 (B) 按所列顺序交替排列。

前端面板 1 和后端面板 8 为对面排列，使得显示电极 5 和寻址电  
15 极 10 在各自纵向互相呈直角，并且通过密封件（未示出）连接在一起。显示电极 5 通过将由 Ag、Al 或 Cr/Cu/Cr 制成的汇流电极 4 分别层叠在由 ITO 或氧化锡制成的透明导电膜 3 上而构成。这里 Ag、Al 或 Cr/Cu/Cr 用于确保良好的导电性。

显示电极 5 和寻址电极 10 与各自的外部驱动电路（未示出）相  
20 连。驱动电路施加的电压在放电空间 14 中产生放电，并且伴随放电而产生的具有短波长（147nm）的紫外线激发无机发光材料层 13。这导致了可见光的发射。

该 PDP 中由于介电层 6 不含铅且只含少量的碱金属，避免了碱金属与汇流电极中的金属（例如 Ag、Al、Cu）和透明导电膜 3 中的锡反  
25 应并导致前端面板 1 的着色以及介电层 6 电阻的降低的问题。

介电层 6 可通过应用所述的玻璃浆体，接着焙烧该结构而形成。

更具体地，可用于形成介电层 6 的代表性方法的实例是一种例如  
通过丝网印刷、条涂、辊涂、染涂或刮刀而施用所述浆体组合物，并对所得结构进行焙烧的方法。但是，使用的方法并不限于此，另一  
30 可能的方法是使用包含所述玻璃组合物的片材，并焙烧所得结构。

优选介电材料的厚度不超过 50  $\mu\text{m}$ 。这是为了控制透过光的损失。

下面描述了本发明的玻璃组合物应用于 PDP 中的实施例，其中 PDP

的介电层为如图 2 所示的双层结构。

在图 2 所示的 PDP 中，双层结构由代替介电层 6 的第一介电层 15 和第二介电层 16 构成。图 2 所示的 PDP 在所有其他方面与图 1 中的 PDP 等同。

5 如图 2 所示，第一介电层 15 覆盖在透明导电膜 3 和汇流电极 4 上，而第二介电层 16 进一步覆盖在第一介电层 15 上。

在本例中，介电层具有双层结构，本发明的玻璃组合物用于第一介电层 15。这意味着至少在第一介电层 15 中避免了由于晶体沉积而导致的透光度降低，且不含铅。

10 另外，如果含有相对较高含量的碱金属的玻璃用于第二介电层 16，则能抑制前端面板 1 的着色和介电层电阻的降低，这是因为第一介电层 15 中所含的少量碱金属直接与电极 3 和 4 接触。

因此，将本发明的玻璃组合物用于第二介电层 16 或将另一玻璃组合物用于第二介电层 16 都是可能的。但是将本发明的玻璃组合物同时用于第一介电层 15 和第二介电层 16 能在整个介电层中防止由于晶体扩散而导致的透光度降低，并提供具有更高可靠度的 PDP。

另一方面，如果例如将  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$  玻璃组合物用于第二介电层 16，该  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$  玻璃具有比铅玻璃或铋玻璃低的介电常数（通常在室温下铅玻璃的介电常数为 10-15，铋玻璃为 8-13， $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$  玻璃为 5-9）。因此，采用  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$  作为第二介电层 16 可以降低 PDP 的能耗。

25 应注意在  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$  玻璃的情况下，优选采用下面的组成以获得 600℃ 或更低的低软化点以及无结晶的稳定的非晶体： $\text{SiO}_2$  5-25 重量%； $\text{B}_2\text{O}_3$  25-50 重量%； $\text{ZnO}$  25-60 重量%； $\text{Al}_2\text{O}_3$  不超过 6 重量%；和另外  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Cs}_2\text{O}$  中的至少一种，不超过 20 重量%；和  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{CuO}$  和  $\text{TiO}_2$  中的至少一种，不超过 10 重量%。

规定这些组分的含量为上述范围的原因如下。

$\text{SiO}_2$  是形成玻璃网络的组分，优选玻璃组合物中  $\text{SiO}_2$  含量至少为 5 重量%以获得稳定化作用。但是当  $\text{SiO}_2$  含量超过 25 重量%是不理想的，因为这样可造成软化点升高并超过 600℃。

30  $\text{B}_2\text{O}_3$  具有降低软化点、同时形成玻璃网络的效果，优选玻璃组合物中  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量至少为 25 重量%。但是  $\text{B}_2\text{O}_3$  的总含量超过 50 重量%是

不理想的，因为这样会降低热膨胀系数。

优选 ZnO 含量至少为 25 重量%以有助于使玻璃稳定和保持低软化点。但是 ZnO 的含量超过 60 重量%是不理想的，因为这样会造成玻璃损失透明度。

- 5 虽然  $Al_2O_3$  并不是一种必要组分，但是由于它能防止玻璃透明度的损失，优选含有少量  $Al_2O_3$ 。但是  $Al_2O_3$  的含量超过 6 重量%是不理想的，因为这样会造成软化点的上升并超过  $600^\circ C$ 。

- 10 优选含有  $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  和  $Cs_2O$  中的至少一种，因为这些化合物具有降低软化点的作用。但是它们的总含量超过 20 重量%是不理想的，因为这样会造成热膨胀系数的增加。

- 15  $MnO_2$  和  $CuO$  具有抑制由于介电层和电极反应而脱色的作用，因此如果可能发生脱色，优选含有这两者。另外由于加入少量的  $TiO_2$  可极大地改变介电常数，如果 PDP 的设计需要对介电常数作必要的调整，优选含有  $TiO_2$ 。但是选自  $MnO_2$ 、 $CuO$  和  $TiO_2$  中至少一种组分的总含量超过 10 重量%是不理想的，因为这样会造成透明度的损失。

应注意除上述组分之外，可以含有至少一种选自  $P_2O_5$ 、 $V_2O_5$  和  $TeO_2$  的组分以调节软化点。另外，可以含有至少一种选自  $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$  和  $BaO$  的组分以稳定非晶形态。

- 20 该双层结构介电层可以由先形成第一介电层 15，然后施加用于第二介电层的玻璃组合物，再焙烧该结构而形成。如果使用该方法，优选第一介电层采用的玻璃组合物的软化点高于第二介电层采用的玻璃组合物的软化点。

也优选第一介电层 15 至少为  $1\mu m$  厚以隔离电极 3 和 4 以及第二介电层 16，防止它们之间的表面反应。

- 25 另外，优选第一导电层和第二导电层的组合厚度不超过  $50\mu m$ ，以控制透过光的损失。

如上所述，通过将所述本发明的玻璃组合物应用于 PDP 的介电层，由介电层的脱色和透光度降低导致的显示性能下降的问题无需含有铅即可以得到控制。

- 30 应注意的是所述表面放电 PDP 是具代表性的 PDPs，其中可应用本发明的玻璃组合物。然而该玻璃组合物不限于应用在此种 PDP，也可用于相对放电 PDP。

另外，PDP 不限于 AC PDP。如果 PDP 含有介电层，本发明可用于 DC PDP。

### 实施例

- 5 下面描述的是本发明的玻璃组合物、玻璃浆体和 PDP 的实施例。应注意的是本发明不限于下列实施例。

#### 实施例 1：玻璃组合物和玻璃浆体

10

表 1

编号		实施例				对比实施例	
		1	2	3	4	5	6
组分 (重量%)	SiO <sub>2</sub>					15.7	12.0
	GeO <sub>2</sub>	9.7	8.1	11.7	10.8		
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.3	5.7	8.0	8.7	6.6	7.0
	ZnO	13.6	13.3	14.9	16.7		6.5
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68.3	69.0	64.2	63.8	76.9	74.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1	0.8	1.2		0.8	
	CaO		1.2				
	SrO		1.9				
软化点 (°C)		535	530	552	547	540	531
热膨胀系数 (×10 <sup>-7</sup> /°C)		80	83	79	79	78	76
介电常数		12.1	12.5	12.0	12.0	12.5	12.3
稳定性		良好	良好	良好	良好	差	差

表 2

编号		实施例				
		11	12	13	14	15
组分 (重量%)	SiO <sub>2</sub>					0.5
	GeO <sub>2</sub>	12.6	10.3	0.7	12.0	6.1
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.4	20.9	28.0	25.9	17.9
	ZnO	24.8	27.7	40.8	19.3	23.0
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.5	25.5	10.3	18.1	31.9
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9		1.2	4.7	0.9
	CaO	7.8	6.6			
	SrO		9.0			
	BaO			19.0	20.0	19.7
软化点 (°C)		597	598	580	585	583
热膨胀系数 (×10 <sup>-7</sup> /°C)		76	77	78	76	80
介电常数		11.5	10.8	10.1	9.8	11.4
稳定性		良好	良好	良好	良好	良好

5 玻璃组合物的实施例和对比实施例由表 1 所列组分制成，然后用这些玻璃组合物制成浆体。

表 1 中编号 1-4 为第一实施方案的实施例，其中含有 GeO<sub>2</sub> 0.1-20 重量%，B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3-20 重量%，ZnO 4-30 重量%，Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40-80 重量%，但不含 SiO<sub>2</sub>。相反，编号 5 和 6 为对比实施例，含有 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、  
10 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>，但不含 GeO<sub>2</sub>。

表 2 中编号 11-15 为第二实施方案的实施例，其中含有 GeO<sub>2</sub> 0.1-20 重量%，B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12-35 重量%，ZnO 15-45 重量%，Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10-40 重量%，但不含 SiO<sub>2</sub> 或 SiO<sub>2</sub> 的含量不超过 0.5 重量%。

下面详细说明实施例中玻璃组合物的生产。

15 在计量和混合各玻璃组合物的各组分后，将得到的各混合物放入铂坩锅中，在电炉中 1100-1350°C 熔融一小时。然后将得到的熔融玻璃用滚筒快速淬冷制得玻璃组合物。另外，将玻璃组合物在球磨中粉碎以获得平均粒径 D50 在 1.5 μm 和 2.2 μm 之间的玻璃微粒。

测定得到的各种玻璃的软化点、热膨胀系数和介电常数。软化点

用宏观 TG-DTA 在玻璃颗粒以加热速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的条件下得出的表测定。热扩散系数通过玻璃的再熔融并形成  $4 \times 4 \times 20\text{-mm}$  的杆，用热力学分析仪测得。介电常数通过将玻璃再熔融形成  $50 \times 50 \times 3\text{-mm}$  的盘，依据沉积在盘的表面形成电极，在频率为  $1\text{MHz}$  条件下用 LCR 测定仪测得。

接着，将每组获得的玻璃颗粒与溶解在  $\alpha$ -松油醇中的乙基纤维素组成的载体混合，在三辊研磨机中制成浆体。制成浆体组合物，使其含有玻璃组合物 60 重量%、乙基纤维素 5 重量%和  $\alpha$ -松油醇 35 重量%。

每种玻璃浆体的稳定性通过将玻璃浆体丝网印刷到玻璃基板上，将所得结构在各自的软化点条件下热处理 30 分钟，然后用光学显微镜观察而测得。那些没有出现  $10\mu\text{m}$  或更大的晶体沉积的被评价为“良好”，而那些出现  $10\mu\text{m}$  或更大的晶体沉积的被评价为“差”。

软化点、热膨胀系数、介电常数和玻璃稳定性的评价结果如表 1 和表 2 所示。

实施例和对比实施例中玻璃组合物的软化点低于  $600^{\circ}\text{C}$ ，热膨胀系数范围为  $65 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  至  $85 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

对于介电常数，实施例 1-4 和对比实施例大致相同，但是实施例 11-15 (含有较少  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) 较实施例 1-4 具有较低的介电常数。

对于玻璃稳定性，所有实施例为“良好”，而所有对比实施例为“差”。这些结果表明实施例的玻璃为稳定的非晶态玻璃，不存在由于热处理的晶体沉积，这是由于其不含有  $\text{SiO}_2$ ，而对比实施例中的玻璃因为热处理出现了晶体沉积并且不稳定，原因是不含  $\text{SiO}_2$ 。

下面的实施例 2 和 3 描述了实施例 1 中的玻璃组合物应用于 PDP 的介电层的例子。

## 实施例 2

首先，将形成 ITO 透明介电层的浆体丝网印刷在由高应变点玻璃制备的前端玻璃基板上，再将用于形成有助于导电性的汇流电极的银浆丝网印刷在形成 ITO 透明介电层的浆体上面。对其进行焙烧的形成显示器电极。

然后将用前面提及的玻璃组合物编号 3 和编号 14 制得的每种浆

体分别丝网印刷在显示器电极的上面，编号 3 的情况在 560℃ 下烘烤，编号 14 的情况下在 590℃ 下烘烤，以形成 30 μm 厚的介电层。通过沉积在该介电层的表面上形成了由氧化镁制成的介电保护层，从而完成了前端面板。

- 5 然后将 Ag 电极浆以条纹状丝网印刷在由高应变点玻璃制成的后端玻璃基板上，通过焙烧该结构而形成寻址电极。将含介电玻璃的浆体丝网印刷在寻址电极的上面，然后焙烧该结构而形成介电层。

然后区分放电空间的间隔壁以条纹状光刻形成，将三色即红 (R)、绿 (G) 和蓝 (B) 无机发光材料交替地按所列顺序通过丝网印刷施用于将成为放电空间的区域中。对该结构进行焙烧的形成无机发光材料层，如此形成了后端面板。

将密封玻璃料制成的浆体应用于如上所述制成的后端面板的边缘，将前端面板和后端面板放在一起，使得显示电极与寻址电极呈直角，并将前端面板和后端面板连接在一起。

- 15 然后使玻璃排空管的终端与后端面板中设置的通孔相连。该连接通过将含有密封玻璃料的浆体注入到通空开口的边缘，随后对该结构进行焙烧而进行。

然后在加热整个结构的同时，使惰性气体从玻璃管中排出，在预定压力下使放电气体经玻璃管引入放电空间，然后将玻璃管加热封口。最后，将显示电极和寻址电极连接到外部驱动电路，PDP 即完成。

由此方法生产的 PDP 的显示性能通过 PDP 播放图象进行评估，结果显示该 PDP 不存在诸如面板脱色和着色和透光度降低的问题。

#### 屏板评估

- 25 屏板的着色利用色度计测量，并对屏板的变色进行测试。当由于介电层和电极反应发生变色时以及介电层本身发生着色时，可以观察到测定值的变化。

另外 PDP 的亮度使用显示彩色分析器在 PDP 为全屏图象时测定，并对显示性能进行评定。

#### 30 实施例 3

在本实施例中，覆盖显示电极的介电层为由第一介电层和第二介电层构成的双层结构。实施例之一中的玻璃组合物应用于第一和第二



介电层。

下面描述用于生产 PDP 的方法。

实施例 3 中的 PDP 由实施例 2 的相同方法生产，仅形成前端面板的介电层的工序不同。

- 5 形成介电层的工序中，将采用玻璃组合物编号 3 生产的浆体组合物应用于显示电极的上面，将该结构在 560℃ 下焙烧以形成第一介电层。接着将由玻璃组合物编号 1 生产的浆体组合物应用于第一介电层的上面，将该结构在 545℃ 下焙烧以形成第二介电层。

第一介电层制成 5 μm 厚，而第二介电层制成 25 μm 厚。

- 10 完成的 PDP 经如上所述的方法评估显示性能，发现其亮度表现良好。结果显示该 PDP 不存在诸如屏板的变色和着色和透光度降低的问题。

#### 实施例 4

- 15 在实施例 4 中覆盖显示电极的介电层也是由第一介电层和第二介电层构成的双层结构。然而，实施例 1 中的玻璃组合物用于第一介电层，而  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$  玻璃组合物用于第二介电层。

下面描述的方法用于生产 PDP。

- 20 实施例 4 中的 PDP 由实施例 2 的相同方法，仅形成前端面板的介电层的工艺不同。

在形成介电层的工艺中，第一介电层按实施例 3 的相同方法形成。

然后，采用由  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  组成的玻璃组合物（软化点 545℃，介电常数 6.8）制成的浆体组合物，将该结构在 550℃ 下焙烧以形成第二介电层。

- 25 第一介电层制成 5 μm 厚，而第二介电层制成 15 μm 厚。

由此法生产的 PDP 的亮度在 PDP 播放全屏图象时测定，由显示性能的评估结果，发现其亮度表现良好。结果显示该 PDP 不存在诸如屏板变色和着色和透光度降低的问题。

- 30 对实施例 2 至 4 的 PDP 以及对比实施例之一的 PDP 的亮度和耗电量进行测定。

对比实施例的 PDP 基于实施例 2 所描述的方法，利用玻璃组合物编号 5 和在 545℃ 下焙烧介电层而进行制备。

每种 PDP 的耗电量在 PDP 运行全屏图象时测定，测定施加于电极的电压和其时的放电电流，并计算其乘积。结果如表 3 所示。

表 3 (附表 3)

5

用于介电层的 玻璃组合物	实施例 2		实施例 3	实施例 4	对比实施例
	No. 3	No. 14	No. 3+No. 1	No. 3+SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	No. 5
亮度 (相对值%)	122	123	120	125	100
能耗 (相对值%)	97	89	98	82	100

应注意表 3 中的亮度和耗电量为相对值，其中以对比实施例中的值为 100。

表 3 的结果显示实施例 2-4 中的每种 PDP 比对比实施例的亮度高。

10

另外，结果显示实施例 2 采用玻璃组合物编号 14 的 PDP 和实施例 4 的 PDP 与对比实施例相比具有较低的耗电量。耗电量的降低被认为归功于介电层中相对较低的介电常数（在实施例 4 中，整个介电层的介电常数相对较低，因为实施例 3 的第二介电层的介电常数相对较低）。

15

除 PDP 之外的其他应用

如上所述，本发明的玻璃组合物作为无铅、低熔点玻璃可用于 PDP 的介电层。然而本发明的玻璃组合物也可用于其他用途，如粘合、密封和涂覆陶瓷、玻璃、金属等等。

20

另外，本发明的玻璃组合物可用于具有各种功能的浆体组合物，例如，该玻璃组合物可用于代替通常以各种方式使用如用作电子装置的元件的低熔点玻璃材料。该玻璃组合物具体可用于各种类型的 LCR 元件、半导体组件及其他电子元件，以及显示设备例如 CRT、液晶显示屏和荧光显示管及 FED。另外该玻璃组合物还可用于照明用途的灯具、瓷制品、陶瓷制品等。

25

尽管本发明已通过实施例和参考附图得以全面地描述，但应注意

---

的是各种变化和对本领域技术人员而言是显而易见的。因此除非这些变化和进步偏离了本发明的范围，否则应当认为是包括于本发明的范畴中。

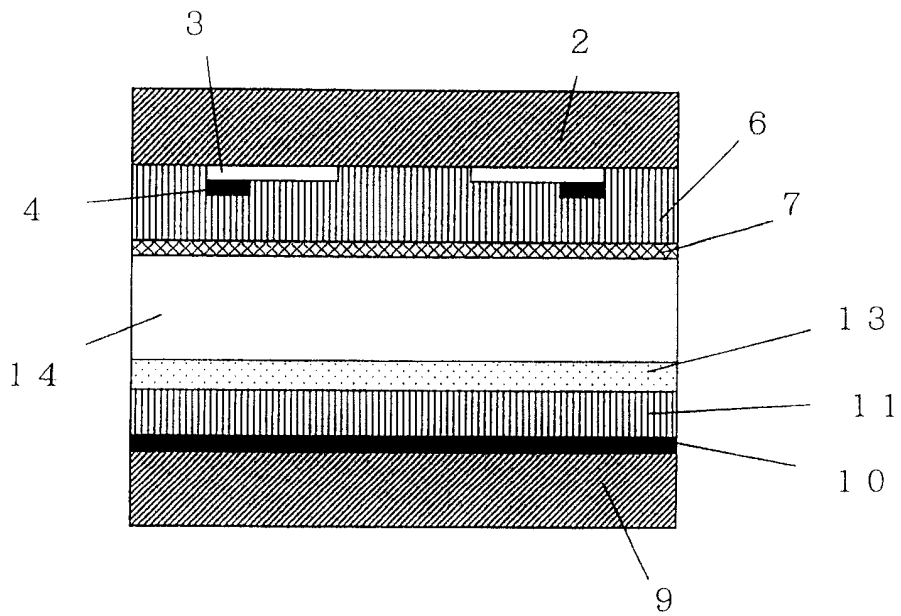


图 1

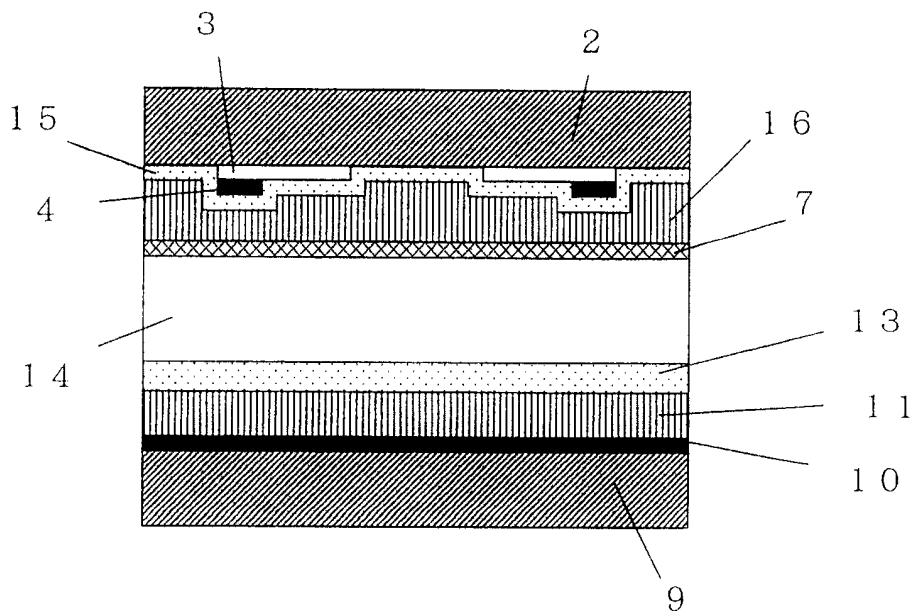


图 2

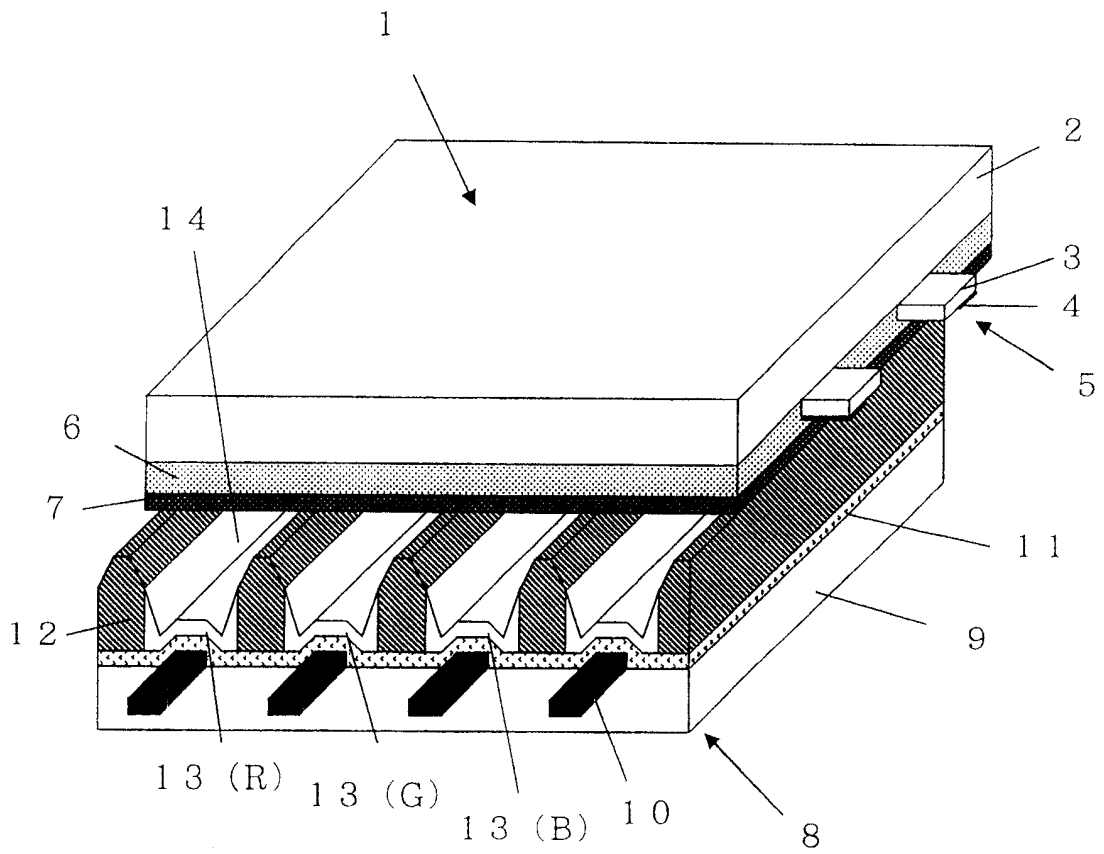


图 3