

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97124384

01/9 51/00, (2006.01)

※ 申請日期：97.6.27

※IPC 分類：

49/00,

45/00,

09/00,

03/00,

一、發明名稱：(中文/英文)

黑色顏料組合物，厚膜黑色顏料組合物，導電性單層厚膜組合物，及由其形成之黑色導電電極

BLACK PIGMENT COMPOSITIONS, THICK FILM BLACK PIGMENT COMPOSITIONS, CONDUCTIVE SINGLE LAYER THICK FILM COMPOSITIONS, AND BLACK AND CONDUCTIVE ELECTRODES FORMED THEREFROM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 傑洛米 大衛 史密斯
SMITH, JEROME DAVID
2. 佩卓 A 吉姆奈茲
JIMENEZ, PEDRO A.
3. 東尼 傑克森
JACKSON, TONY

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年06月28日；11/823,650

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係針對顏料組合物、厚膜黑色顏料組合物、導電性單層厚膜組合物、由該等黑色導電性組合物製成之黑色電極及形成該等電極之方法，更特定言之本發明進一步係針對該等組合物、電極及方法在平板顯示器應用中之用途，其中該等應用包括交流電漿顯示面板裝置(AC PDP)。

【先前技術】

儘管就電漿顯示面板(PDP)應用而言論述本發明之背景，但應瞭解，一般而言，本發明亦適用於平板顯示器應用以及黑色陶瓷介電質。

PDP通常包含一對前向及後向絕緣基板，該等基板彼此相對排列以形成複數個作為顯示元件之單元，各單元由以恆定間隔支撐之該等絕緣基板及排列於該等絕緣基板間之單元障壁所界定；兩個交叉電極，其安置於該等絕緣基板內表面上；及一介電層，其被插入於藉由應用交流電於複數個單元內引起放電之電極之間。由於此交流電應用，故形成於單元障壁表面上之螢光幕穿過透明絕緣基板(通常稱為前玻璃基板或板)發光並顯示影像。

PDP製造商所關心之一領域為顯示器對比度，其影響消費者觀看之最終圖片。為改良顯示器對比度，必需減少外界光自排列於PDP裝置之前玻璃基板上之電極及導體的反射。此反射之減少可藉由使該等電極及導體當經由顯示器前板觀察時為黑色而實現。使用黑色顏料以藉由使電路遮

蔽於一層黑瓷漆後而改良所應用電路之外觀。在顯示器應用中，將含有黑色顏料之組合物以一定方式沈積以便當主動觀察面板時使得顯示器之發光像素與不發光區域之間的對比度增強。

PDP製造商所關心之另一領域為環境自然及PDP裝置中所用之一些習知黑色導體組合物與黑色電極中所含有之鉛與鎘。希望減少及/或消除黑色導體組合物及電極中所含有之鉛及鎘而仍維持該等組合物及電極之所需物理及電學特性。

Kanda等人之美國專利第5,851,732號及第6,075,319號揭示一種可感光黑色電極，其包含在基板與導體電極排列之間形成的 RuO_2 、基於鈦之多元氧化物或其混合物中之至少一者之導電層。

已將鈹鈦燒綠石及鉛鈹鈦燒綠石以及其他化合物用作黑色顏料。

美國專利公開案第2006-0231806 A1號揭示將鈹玻璃及鈹鈦燒綠石、銅鈹鈦燒綠石及釷鈹燒綠石用作顏料，其較佳具有小於 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 之表面積。

另外，一些先前技術組合物已使用"尖晶石"作為顏料。如本文中所用之尖晶石為由式 AB_2O_4 定義之礦物氧化物，其中A及B表示陽離子。儘管理想尖晶石式為 MgAl_2O_4 ，但已知用具有1至6原子價之一些30元素取代入A或B陽離子位置，從而產生具有尖晶石晶體結構之大大超過150種的合成化合物。尖晶石具有尖銳八面體晶體慣態，且亦於快

速冷凍高溫礦渣及熔岩中形成樹枝狀雪花形式(亦即，一種礦物以分枝或樹狀痕跡形式結晶於另一種礦物中)。迄今為止實質上已有記錄之已命名尖晶石礦物為以 A^{2+} 對 B^{3+} 陽離子之基質形式存在之氧化物。

Rangavittal N.等人，Eur. J. Solid State Inorg. Chem.，第31卷，第409頁(1994)已製得立方氧化物 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 之若干衍生物且已報導該等立方氧化物 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 之若干衍生物之陽離子分布，其中將Bi原子以以下金屬中之任一者置換：Co、Mn、Fe、Ti、Ni或Pb。詳言之，其顯示有可能製備各種化合物，其中大部分鈹可經鈷置換。

本發明之發明者已研發出可改良顯示器對比度且避免上述環境問題之新穎顏料組合物。

【發明內容】

本發明係關於一種式 $\text{Bi}_{26-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_{40-z}$ 之顏料組合物，其中x與y之和在7.8與20.8之間，且x或y為至少1.3。在一些實施例中，x與y之和在13與20.8之間，其中x或y為至少2.6。在其他實施例中，x與y之和在15.6與20.8之間，且x或y為至少5。

本發明進一步係關於一種厚膜黑色組合物，其包含：

(a)式 $\text{Bi}_{26-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_{40-z}$ 之黑色顏料，

其中x與y之和在7.8與20.8之間，且x或y為至少1.3；

(b)一或多種具有 400°C 至 600°C 範圍內之軟化點的玻璃粉；

(c)有機聚合物黏合劑；及

(d)有機溶劑。

本發明進一步係針對AC PDP裝置本身。在一些實施例中，本發明係針對單層匯流(SLB)電極、其在平板顯示器應用中之用途及特定新穎厚膜組合物在形成該等電極中之用途。或者，在一些其他實施例中，本發明係針對多層匯流電極。

【實施方式】

A.黑色顏料

本發明揭示基於Mn/Co對 γ - Bi_2O_3 中之Bi之取代的新穎黑色顏料家族。

該(等)顏料通常可由式 $\text{Bi}_{26-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_{40-z}$ 描述，其中x與y之和在7.8與20.8之間，且x或y為至少1.3。

達錳與鈷之總數之1/3可經一或多種其他金屬取代，例如Ni、Cu、Al、Ce、Pb、Ga、Mg、In、V、Li、P、Fe、Ti、Cr、Zn、Ge、Ni、Cd、Si及其他金屬，該(等)其他金屬尤其為+2、+3或+4價態，且在較小程度上為+1及+5價態。

使用確定方法來製備高表面積氧化物，已基於 γ -氧化鉍($\text{Bi}_{26}\text{O}_{40}$)製備一系列混合金屬氧化物，其中一部分鉍經一或多種金屬離子置換。該等顏料係容易地藉由混合含有化學計量之量的適當金屬硝酸鹽之水性或酸性溶液且隨後藉由添加過量30%氫氧化鈉溶液及3%過氧化氫水溶液而沈澱出顏料來製備。將沈澱用去離子水洗滌以移除可溶物質(Na^+ 、 NO_3^- 及 OH^-)且隨後藉由過濾收集。在過濾之後，可

藉由經由熱風乾燥、冷凍乾燥或噴霧乾燥或其他適用方法自濾液中除去過量水而獲得粉末。以此方式製備之顏料粉末具有極高表面積，通常為 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上且根據x射線繞射其為非晶形的。

或者，可藉由在空氣中於 600°C - 1000°C 下將經精細分開且良好混合之成分氧化物加熱16小時來製備顏料。隨後相繼再研磨混合物且再次加熱以確保完全反應。當化合物中鉍之量減少時，在此種高溫反應中變得愈加難以確保單相產物，此係因為甚至在多次燒製之後一小部分的未反應氧化鈷或錳或其尖晶石仍繼續存在。

在製備化合物之後，藉由量測x射線繞射圖、用Rigaku ZSX Mini 11 x射線螢光光譜儀測定半定量元素分析及使用Minolta CR-300色度計量測顏色來表徵粉末。

如圖5A、圖5B至圖8A、圖8B所示，新穎顏料並非簡單地為先前已知呈尖晶石結構之顏料之混合物。圖5A、圖5B及圖6A、圖6B顯示呈尖晶石結構之市售黑色顏料的x射線繞射圖，連同由國際繞射資料中心(International Centre for Diffraction Data)所報導之對應化合物之譜線及強度。與此對比，圖7A、圖7B顯示實例17中所述之新穎顏料的x射線圖。此圖案與在 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 結構中具有類似鉍含量之Bi-Co氧化物良好匹配。圖5A、圖5B及圖7A、圖7B中之圖案的視覺對比顯示於圖8A、圖8B中。

許多所製備之化合物在顏色上為黃色至棕色，但令人驚奇的是，同時取代於 γ -氧化鉍中之錳與鈷之組合產生相當

廣泛範圍的先前未揭示之具有15以下之 L^* 顏色的黑色顏料。

此研究之值得注意且出乎意料之部分為在 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 結構中鈷與錳同時取代之組合產生極暗棕色至黑色顏料($L^* \leq 4$ 至10)，而在該結構中Co或Mn單獨之取代產生顏色明顯較淺之顏料($L^* > 10$)。可用之黑色顏料可藉由包括對 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 中之鉍的額外金屬取代來製備，只要取代之大部分為Mn/Co組合即可。

當顏料形成於厚膜組合物中時，將以下B項及C項以及視情況之其他項(D、E及F)併入以形成厚膜組合物。如本文所用之術語"厚膜"及"厚膜糊劑"係指經精細分開之固體於有機介質中之分散液，其具有糊劑稠度或可流延性漿料稠度且具有適合於絲網印刷及噴霧塗佈、浸漬塗佈、噴墨塗佈或輥式塗佈之流變性。如本文所用之術語"厚膜"意謂粉末於絲網印刷媒劑或可流延性漿料中之懸浮液，其在加工後形成具有若干微米或更大厚度之薄膜。粉末通常包含功能相、玻璃及適用於黏著於基板之其他添加劑。媒劑通常包含有機樹脂、溶劑及出於流變原因而使用之添加劑。用於該等糊劑之有機介質通常係由液體黏合劑聚合物及各種流變劑(溶解於溶劑中)構成，其在燒製過程期間全部完全熱解。該等糊劑可為電阻性的或導電性的，且在一些情形下甚至可實質上具有介電性。當需要使功能固體在燒製期間燒結時，本發明之厚膜組合物含有無機黏合劑。對合適有機介質材料之更詳細的論述可見於Usala之美國專利

第4,536,535號中，該專利以引用的方式併入本文中。視應用而定，對於單次印刷或帶層，燒製厚膜層為約0.5至300微米，且所有範圍包含於其中。在Ag及黑色2層電極PDP應用中，燒製厚度可在0.5至10微米之範圍內；對於PDP應用中之介電層而言，燒製介電質厚膜層之厚度可在0.5至20微米之範圍內。

B. 玻璃粉

用於本發明之玻璃黏合劑(玻璃粉)促進顏料及/或導電性組份顆粒燒結。當形成厚膜組合物時，本發明可包含一或多種具有400°C至600°C範圍內之軟化點的玻璃粉。

在一實施例中，用於本發明之玻璃黏合劑為無鉛、低熔點玻璃黏合劑。在另一實施例中，玻璃黏合劑為無鉛且無鎘之基於Bi之非晶形玻璃。其他無鉛、低熔點玻璃為基於P或基於Zn-B之組合物，其可適用於本發明之組合物。然而，基於P之玻璃不具有良好抗水性，且Zn-B玻璃難於以非晶形狀態獲得，因此基於Bi之玻璃係較佳的。可在不添加鹼金屬之情況下使Bi玻璃具有相對低之熔點且Bi玻璃在製造粉末時基本無問題。在本發明中，具有以下特徵之Bi玻璃係最佳的。

(I) 玻璃組成

55-85 wt% Bi_2O_3

0-20 wt% SiO_2

0-5 wt% Al_2O_3

2-20 wt% B_2O_3

0-20 wt% ZnO

0-15 wt% 選自 BaO、CaO 及 SrO 之氧化物中之一或多者
(在氧化物混合物之情況下，最大總量達到 15 wt%)

0-3 wt% 選自 Na₂O、K₂O、Cs₂O 及 Li₂O 之氧化物中之一
或多者(在氧化物混合物之情況下，最大總量達到 3 wt%)

(II) 軟化點：400-600°C

在本說明書中，"軟化點"意謂由差示熱分析(DTA)測定
之軟化點。

在本發明中，玻璃黏合劑組成及軟化點係確保黑色電極
所有特性獲得良好平衡之重要特徵。當軟化點低於 400°C
時，在有機材料分解時可出現玻璃熔融，從而使組合物中
出現氣泡。因此，玻璃之軟化點最佳為 >400°C。另一方面，
在所採用之燒製溫度下玻璃必須足夠軟化。舉例而言，
若使用 550°C 之燒製溫度，則軟化點應 <520°C，若軟
化點超過 520°C，則在角落出現電極剝落且諸如電阻等特
性受到影響，從而損害電極特性之平衡。若使用更高之燒
製溫度(視基板而定)，則可使用軟化點達 600°C 之玻璃。

用於本發明之玻璃黏合劑較佳具有如以 Microtrac 量測為
0.1-10 μm 之 D₅₀(亦即，½ 顆粒小於特定尺寸且 ½ 顆粒大於
特定尺寸時之點)。更佳地，玻璃黏合劑具有 0.5 至 1 μm 之
D₅₀。通常，在工業上之理想方法中，玻璃黏合劑係藉由
以下程序來製備：將諸如氧化物、氫氧化物、碳酸鹽等之
原料混合並熔融，藉由淬火、機械粉碎(濕式、乾式)製成
玻璃屑，隨後在濕式粉碎之情況下進行乾燥。此後，若有

需要時，對所要尺寸進行分級。希望用於本發明之玻璃黏合劑平均粒徑小於待形成之黑色導電層之厚度。

具有不同軟化點之玻璃組合可用於本發明。高軟化點玻璃可與低軟化點玻璃組合。各不同軟化點玻璃之比例係由所需電極特性之精確平衡所決定。某部分玻璃黏合劑可由軟化點高於600°C之玻璃構成。

以總組合物重量計，玻璃黏合劑含量應為0.5至20重量%。當玻璃黏合劑含量過小時，與基板之結合微弱。在一實施例中，玻璃黏合劑係以總黑色組合物之2至10 wt%範圍內的量存在。

(C)有機物質

本發明之組合物亦可包含有機物質。有機物質係以按總組合物計25-59 wt%之範圍內的量存在於組合物中。本發明所包括之有機物質可包含有機聚合物黏合劑及有機介質(包括溶劑)。有機物質可進一步包含經設計而允許使用光化輻射形成圖案之光引發劑、光可固化單體、寡聚物或不飽和有機聚合物。以下說明該等物質。

(D)有機聚合物黏合劑

聚合黏合劑在本發明之組合物中係重要的且應考慮基於水之顯影性及高解析度加以選擇。以下黏合劑滿足該等要求。該等黏合劑可為由(1)諸如丙烯酸C₁₋₁₀烷基酯、甲基丙烯酸C₁₋₁₀烷基酯、苯乙烯、經取代之苯乙烯或其組合之非酸性共聚單體及(2)包括總聚合物重量之至少15 wt%之烯系不飽和羧酸的酸性共聚單體製備之共聚物及互聚物(混

合聚合物)。

組合物中酸性共聚單體之存在對於本發明之技術係重要的。在此類酸性官能基之情況下，在諸如 0.4 wt% 碳酸鈉水溶液之鹼水溶液中之顯影為可能的。若酸性共聚單體含量小於 15 wt%，則組合物不能由鹼水溶液完全洗去。若酸性共聚單體含量高於 30%，則組合物在顯影條件下具有低穩定性且影像區僅部分顯影。合適酸性共聚單體可為諸如丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸等之烯系不飽和單羧酸；諸如反丁烯二酸、衣康酸、檸康酸、乙基丁二酸、順丁烯二酸等之烯系不飽和二羧酸、其半酯，以及(有時)其酸酐及混合物。為在低氧氣氛下清潔燃燒，甲基丙烯酸聚合物較佳於丙烯酸聚合物。

當非酸性共聚單體係以上所述之丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯時，該非酸性共聚單體在聚合黏合劑中之含量應為至少 50 wt%，較佳 70-75 wt%。當非酸性共聚單體係苯乙烯或經取代之苯乙烯時，該非酸性共聚單體在聚合黏合劑中之含量應為 50 wt%，剩餘 50 wt% 為酸酐，諸如順丁烯二酸酐半酯。較佳經取代之苯乙烯為 α -甲基苯乙烯。

儘管並非較佳，但聚合黏合劑之非酸性部分可含有小於約 50 wt% 之其他非酸性共聚單體來取代聚合物之丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯或經取代之苯乙烯部分。舉例而言，其包括丙烯腈、乙酸乙烯酯及丙烯醯胺。然而，在此等情況下，完全燃燒更為困難，因此此類單體含量應小於總聚合黏合劑重量之約 25 wt%。黏合劑可由滿

足上述各種標準之單一共聚物或共聚物組合組成。除上述共聚物外，其他實例包括諸如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚異丁烯、乙烯-丙烯共聚物等之聚烯烴，以及諸如低碳氧化烯聚合物(包括聚氧化乙烯)之聚醚。

該等聚合物可藉由丙烯酸酯聚合領域通常使用之溶液聚合技術製備。

通常，上述酸性丙烯酸酯聚合物可藉由以下程序來獲得：將 α -或 β -烯系不飽和酸(酸性共聚單體)與一或多種可共聚乙烯基單體(非酸性共聚單體)在沸點相對低(75-150°C)之有機溶劑中混合以獲得10-60%單體混合物溶液，隨後將聚合催化劑添加至單體中，其後進行聚合。將所得混合物在周圍壓力下在溶劑回流溫度下加熱。在聚合反應完成後，將所得酸性聚合物溶液冷卻至室溫。回收樣本且量測聚合物黏度、分子量及酸當量。

上述含酸聚合黏合劑應具有低於50,000之分子量。

當藉由絲網印刷塗佈該等組合物時，聚合黏合劑應具有超過60°C之T_g(玻璃轉移溫度)。

(E)光引發劑

合適光引發劑為熱惰性的，但當在185°C以下之溫度下曝露於光化輻射時產生自由基。該等光引發劑為在共軛碳環系統內具有兩個分子內環之化合物且包括(未)經取代之多環奎寧，例如9,10-蒽醌、2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-第三丁基蒽醌、八甲基蒽醌、1,4-萘醌、9,10-菲醌、苯并[a]蒽-7,12-二酮、2,3-并四苯-5,12-二酮、2-甲基-1,4-萘

醌、1,4-二甲基蒽醌、2,3-二甲基蒽醌、2-苯基蒽醌、2,3-二苯基蒽醌、蒽烯醌(antenquinone)[音譯]、7,8,9,10-四氫并四苯-5,12-二酮及1,2,3,4-四氫苯并[a]蒽-7,12-二酮。其他有用之光引發劑描述於美國專利第2,760,863號中[其中，一些在85°C之低溫下具熱活性，諸如鄰縮酮醇(vicinal ketaldonyl alcohol)，例如安息香及新戊偶姻(pivaloin)；醯偶姻醚，諸如安息香甲基及乙基醚； α -甲基安息香、 α -烯丙基安息香、 α -苯基安息香、噻噸酮及其衍生物、氫供體、烴取代之芳族醯偶姻等]。

對於引發劑而言，可使用光還原染料及還原劑。該等者描述於美國專利第2,850,445號、第2,875,047號、第3,097,96號、第3,074,974號、第3,097,097號及第3,145,104號中且包括吩嗪、噁嗪、醌，例如米希勒酮(Michler's ketone)、乙基米希勒酮及二苯甲酮；以及氫供體，其包括無色染料-2,4,5-三苯基咪唑基二聚物，及其混合物(美國專利第3,427,161號、第3,479,185號及第3,549,367號)。描述於美國專利第4,162,162號中之增感劑適用於光引發劑及光抑制劑的情況。光引發劑及光引發劑系統係以按乾燥光可聚合層總重量計之0.05-10 wt%存在。

(F)光可固化單體

用於本發明之光可固化單體組份具有至少一個可聚合伸乙基且含有至少一種可加成聚合的烯系不飽和化合物。

該等化合物藉由自由基引發聚合物形成且經歷鏈增長加聚反應。該等單體化合物並非氣態，亦即其沸點高於

100°C，且對有機聚合黏合劑具有增塑效應。

可單獨使用或與其他單體組合使用之較佳單體包括(甲基)丙烯酸第三丁基酯、1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基胺基乙基酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-環己二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2-二羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、描述於美國專利第3,380,381號中之化合物、二(甲基)丙烯酸2,2-二(對-羥苯基)-丙酯、異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸聚氧乙烯-1,2-二-(對-羥乙基)丙酯、雙酚A二-[3-(甲基)丙烯醯氧基-2-羥基丙基)醚、雙酚A二[2-(甲基)丙烯醯氧基乙基)醚、1,4-丁二醇二(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙基)醚、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚氧丙基三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-丁二醇[原文如此]三(甲基)丙烯酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-二甲基丙烯酸1-苯乙烯酯、反丁烯二酸二烯丙基酯、苯乙烯、1,4-苯二酚二甲基丙烯酸酯、1,4-二異丙烯基苯及1,3,5-三異丙烯基苯[(甲基)丙烯酸酯意謂丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯]。

有用的為分子量低於300之烯系不飽和化合物，例如由伸烷二醇或聚伸烷二醇(諸如含有1-10個醚鍵之C₂₋₁₅伸烷二

醇)製備之伸烷二醇二丙烯酸酯或聚伸烷二醇二丙烯酸酯，及彼等描述於美國專利第2,927,022號中之化合物(諸如彼等含有末端可加成聚合的乙烯鍵之化合物)。

其他有用單體揭示於美國專利第5,032,490號中，該專利以引用的方式併入本文中。

較佳單體為聚氧乙烯化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙基化異戊四醇丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二異戊四醇單羥基五丙烯酸酯及1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯。

其他較佳單體為單羥基聚己內酯單丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯(分子量：約200)及聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(分子量：約400)。以乾燥光可聚合層總重量計，不飽和單體組份含量為1-20 wt%。

(G)有機介質

有機介質主要用於使得含有經精細粉化之組合物之分散液易於塗佈於陶瓷及其他基板上。因此，首先，有機介質應能夠以穩定方式分散固體組份，且其次，有機介質之流變特性向分散液賦予良好塗佈性能。

在有機介質中，可為溶劑混合物之溶劑組份應選自彼等能夠完全溶解聚合物及其他有機組份之溶劑。溶劑係選自彼等相對於糊劑組合物組份為惰性(不具反應性)之溶劑。溶劑係選自彼等具有足夠高揮發性之溶劑，因此即使在周圍壓力下於相對低的溫度下進行塗佈時亦自分散液中良好蒸發，而在印刷處理之情況下，揮發性不應過高，以免導

致絲網上之糊劑在室溫下快速乾燥。在周圍壓力下，可有利地用於糊劑組合物中之溶劑應具有300℃以下之沸點，較佳250℃以下。該等溶劑可為脂族醇或其酯，諸如乙酸酯或丙酸酯；萜類，諸如松香、 α -或 β -松香醇或其混合物；乙二醇、乙二醇單丁醚及乙二醇酯，諸如丁基賽珞蘇乙酸酯 (butyl Cellosolve acetate)；丁基卡必醇 (butyl Carbitol)及卡必醇酯，諸如丁基卡必醇乙酸酯及卡必醇乙酸酯；特神龍 (Texanol)(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯)及其他合適溶劑。

除上述組份外，本發明之組合物亦可含有下述其他組份。

(H)額外組份

該等組份為此項技術中熟知之分散劑、穩定劑、增塑劑、釋放劑、剝離劑、消泡劑、濕潤劑等。常見材料揭示於美國專利第5,32,490號中，該專利以引用的方式併入本文中。

(I)可選導電性金屬顆粒

將可選導電性金屬顆粒用於形成電極層組合物。可選導電性金屬顆粒可選自包含金、銀、鉑、鈮、銅、二氧化鈦、鈦之極性氧化物及其混合物之群；其亦可用於本發明中。

顏料於非感光成像厚膜組合物中之應用

使用此等新穎顏料，已使用標準乙基纖維素介質及市售含鈹氧化物玻璃製備厚膜電子組合物。當該等組合物應用

於基板上之層中且在400℃與600℃之間燒製時，所得薄膜顏色通常為黑色且具有4與10之間的L*。

組成空間之L*顏色指數之模型化

在氧化鉍、氧化鐵、二氧化錳系統中使用設計性實驗研究顏料顏色。混合實驗包括專利實例1、2、5、7以及氧化鉍、二氧化錳及氧化鐵。使用Minitab-14將L*顏色指數擬合為二次混合模型。顯示繪製為圖1中之等值線圖的以二次混合模型模擬($R^2=99\%$)之L*模型。將三線軸顯示為氧化物中之金屬的莫耳%。舉例而言，可將 $\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{13}\text{O}_{40}$ 以(Bi, 0.5; Mn, 0.5; Fe, 0.0)繪於圖上。顏色主要係以組份氧化物(氧化鉍、二氧化錳及氧化鐵)L*指數之線性組合表示。顏色在二氧化錳附近最黑，接近氧化鐵顏色較淺且接近氧化鉍逐漸趨於淺黃色。

圖2顯示氧化鉍、氧化鈷、氧化鐵系統之對應三線等值線圖。在此情況下，L*之二次模型(針對專利實例2、3、4及6以及由氧化鉍、氧化鐵及氧化鈷表示之角而模擬， $R^2=99\%$)與圖1中所示相當類似。此外，L*顏色接近氧化鈷為最小(最黑)且當顏料組成移向氧化鐵及/或氧化鉍時逐漸變得較大(較淡)。

然而，在氧化鉍、氧化鈷、二氧化錳系統之情況下，可見到不同且出乎意料的圖案。針對以下者之L*指數：專利實例1、3、4、8、9、12至33以及由氧化鉍、氧化鈷及二氧化錳表示之角點模擬($R^2=86\%$)的二次混合模型顯示於圖3中。較大組成區域存在於10與70莫耳%鉍之間，其中

錳、鈷及鈹氧化物之組合組合形成黑色顏料 $L^* < 20$ ，其中黑色在很大程度上與錳/鈷比率無關。擬合可藉由包括混合模型之全套三次項而改良。圖4中顯示之此模型($R^2 = 99\%$)中，在圖中心最低 L^* 值之區域係以當錳或鈷含量降低至約5莫耳%以下時較高 L^* 之區域為界。最低 L^* 指數之區域在圖之中心，大致集中在33莫耳%鈷及33莫耳%錳(34莫耳%鈹)處。

實例

已對形成於沈澱中之氧化物粉末運行x射線繞射掃描，但其始終為非晶形粉末。與此發現一致的為SEM顯微照片，其顯示粉末之固有粒度為直徑達約30 nm。該等粉末之表面積極高，通常超過 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 。為確定該等材料實際上係基於經取代之 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ，使用標準高溫方法製備幾個實例。實例17之x射線繞射圖與由Rangvitall等人量測之 $\text{Bi}_{16}\text{Co}_{10}\text{O}_{40}$ 的圖案緊密匹配，且其 $L^*a^*b^*$ 顏色指數與相同組成之沈澱化合物(實例16)之 $L^*a^*b^*$ 顏色指數緊密匹配。同樣地，實例25之x射線繞射圖與由Rangvitall報導之 $\text{Bi}_{10}\text{Co}_{16}\text{O}_{40}$ 之圖案良好匹配。在文獻報告中，持續存在少量(5%)未反應之 Co_3O_4 且在吾人之高溫合成中，觀察到類似少量之錳-鈷尖晶石。對於高溫材料而言 L^* 指數並非相當低，但仍同樣足以使吾人相信經取代之 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 為沈澱粉末之適當分配。

在自沈澱反應中產生較多結晶粉末之獨立嘗試中，製備組成為 $\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$ 之沈澱固體且隨後將其留在鹼性

硝酸鈉溶液中，加以攪拌且在 80°C 下加熱5天。隨後將奧斯特瓦爾德熟化(Ostwald-ripened)粉末過濾，洗滌且空氣乾燥。此粉末之x射線繞射圖顯示有較多結晶，顯示一系列與由Rangivittal等人發現之 $\text{Bi}_{10}\text{Co}_{16}\text{O}_{40}$ 圖案良好對應的寬繞射峰。此有較多結晶的粉末之 L^* 顏色與藉由直接過濾、洗滌及乾燥沈澱製備之非晶形粉末之 L^* 顏色緊密匹配。

由於缺乏確定性x射線繞射圖，故難以確定僅經取代之 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 形成於Bi-Co-Mn氧化物沈澱中之最低鉍含量。但咸信為Co-Mn尖晶石之物的混合物及經取代之 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相仍然為有效黑色顏料。

在沈澱之後，顏料粉末之表面積通常 $>100\text{ m}^2/\text{g}$ 。如此項技術中所知，該等高表面積粉末可能難以充分分散於有機介質中。可在 300°C 以上煅燒粉末以使顆粒燒結且減小表面積。煅燒顏料粉末之典型概況為 520°C 歷時3小時，其將原始表面積減小至約 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 。

在此研究期間製備之實例顏料組成及顏色之概述顯示於表1中。表2列出粉末之理論金屬含量(金屬總量=100%)與如使用x射線螢光光譜術之半定量分析法測定之組成的比較。

表 1. 粉末組成及顏色指數

	標稱組成	CIELAB 1976 L*a*b* 顏色指數		
		L*	a*	b*
實例1	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{13}\text{O}_{40}$	18.25	2.08	0.69
實例2	$\text{Bi}_{13}\text{Fe}_{13}\text{O}_{40}$	33.08	11.84	12.84
實例3	$\text{Bi}_{13}\text{Co}_{13}\text{O}_{40}$	16.05	1.43	0.31
實例4	$\text{Bi}_{10}\text{Co}_{16}\text{O}_{40}$	24.93	2.11	1.14
實例5	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Fe}_{6.5}\text{O}_{40}$	21.58	2.95	1.35
實例6	$\text{Bi}_8\text{Co}_9\text{Fe}_9\text{O}_{40}$	8.15	1.54	0.00
實例7	$\text{Bi}_8\text{Mn}_9\text{Fe}_9\text{O}_{40}$	10.37	1.62	0.29
實例8	$\text{Bi}_{5.2}\text{Co}_{20.8}\text{O}_{40}$	11.02	1.37	-0.02
實例9	$\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{20.8}\text{O}_{40}$	10.12	1.39	-0.10
實例10	$\text{Bi}_{11}\text{Co}_{7.5}\text{Cu}_{7.5}\text{O}_{40}$	25.12	1.92	1.12
實例11	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_{7.5}\text{Cu}_{7.5}\text{O}_{40}$	20.40	2.29	0.80
實例12	$\text{Bi}_{20.8}\text{Mn}_{2.6}\text{Co}_{2.6}\text{O}_{40}$	30.64	1.59	1.73
實例13	$\text{Bi}_{18.2}\text{Mn}_{5.2}\text{Co}_{2.6}\text{O}_{40}$	14.80	1.45	0.31
實例14	$\text{Bi}_{18.2}\text{Mn}_{2.6}\text{Co}_{5.2}\text{O}_{40}$	13.00	1.40	0.09
實例15	$\text{Bi}_{18.2}\text{Mn}_{3.9}\text{Co}_{3.9}\text{O}_{40}$	15.57	1.51	0.34
實例16	$\text{Bi}_{15.6}\text{Mn}_{5.2}\text{Co}_{5.2}\text{O}_{40}$	5.44	0.56	-0.40
實例17	$\text{Bi}_{15.6}\text{Mn}_{5.2}\text{Co}_{5.2}\text{O}_{40}$	6.77	0.08	-0.93
實例18	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$	4.52	0.48	-0.42
實例19	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$	4.00	0.44	-0.42
實例20	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$	3.81	0.42	-0.41
實例21	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{9.75}\text{Co}_{3.25}\text{O}_{40}$	7.65	1.05	-0.29
實例22	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{3.25}\text{Co}_{9.75}\text{O}_{40}$	7.12	0.91	-0.32
實例23	$\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$	4.53	0.49	-0.41
實例24	$\text{Bi}_{8.67}\text{Mn}_{8.67}\text{Co}_{8.67}\text{O}_{40}$	4.44	0.47	-0.45
實例25	$\text{Bi}_{8.67}\text{Mn}_{8.67}\text{Co}_{8.67}\text{O}_{40}$	11.27	0.39	-0.91
實例26	$\text{Bi}_{6.5}\text{Mn}_{13}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$	4.39	0.53	-0.38
實例27	$\text{Bi}_{6.5}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{13}\text{O}_{40}$	4.67	0.54	-0.39
實例28	$\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{10.4}\text{Co}_{10.4}\text{O}_{40}$	4.38	0.57	-0.42
實例29	$\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{18.2}\text{Co}_{2.6}\text{O}_{40}$	4.54	0.59	-0.37
實例30	$\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{2.6}\text{Co}_{18.2}\text{O}_{40}$	6.68	0.97	0.37
實例31	$\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{19.5}\text{Co}_{1.3}\text{O}_{40}$	5.94	0.90	-0.33
實例32	$\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{1.3}\text{Co}_{19.5}\text{O}_{40}$	7.97	1.05	-0.26
實例33	$\text{Bi}_{2.6}\text{Mn}_{11.7}\text{Co}_{11.7}\text{O}_{40}$	4.42	0.52	-0.40
實例34	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Al}_5\text{O}_{40}$	5.13	0.33	-0.41
實例35	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Ce}_5\text{O}_{40}$	11.30	1.37	-0.04
實例36	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Cu}_5\text{O}_{40}$	4.54	0.39	-0.27
實例37	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Ni}_5\text{O}_{40}$	4.49	0.48	-0.48
實例38	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Fe}_5\text{O}_{40}$	4.97	0.43	-0.35
實例39	$\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Nd}_5\text{O}_{40}$	5.10	0.18	-0.41

表 2. 實例之 x 射線螢光半定量分析

計算及實際金屬含量(以 100% 金屬計)

	標稱組成	Bi		Co		Mn		其他 金屬		
		計算值	實際值	計算值	實際值	計算值	實際值		計算值	實際值
實例 1	Bi ₁₃ Mn ₁₃ O ₄₀	79.2	81.4			20.8	18.6			
實例 2	Bi ₁₃ Fe ₁₃ O ₄₀	78.9	81.6					Fe	21.1	18.4
實例 3	Bi ₁₃ Co ₁₃ O ₄₀	78.0	79.8	22.0	20.2					
實例 4	Bi ₁₀ Co ₁₆ O ₄₀	68.9	72.8	31.1	27.2					
實例 5	Bi ₁₃ Mn _{6.5} Fe _{6.5} O ₄₀	79.1	81.3			10.4	9.6	Fe	10.6	9.1
實例 6	Bi ₈ Co ₉ Fe ₉ O ₄₀	61.8	59.6	19.6	21.1			Fe	18.6	19.2
實例 7	Bi ₈ Mn ₉ Fe ₉ O ₄₀	62.6	63.5			18.8	15.9	Fe	18.5	20.6
實例 8	Bi _{5.2} Co _{20.8} O ₄₀	47.0	50.0	53.0	50.0					
實例 9	Bi _{5.2} Mn _{20.8} O ₄₀	48.7	50.8			51.3	49.1			
實例 10	Bi ₁₁ Co _{7.5} Cu _{7.5} O ₄₀	71.5	73.5	13.7	13.1			Cu	14.8	13.4
實例 11	Bi ₁₁ Mn _{7.5} Cu _{7.5} O ₄₀	72.1	73.6			12.9	12.8	Cu	15.0	13.6
實例 12	Bi _{20.8} Mn _{2.6} Co _{2.6} O ₄₀	93.6	94.8	3.3	2.7	3.1	2.5			
實例 13	Bi _{18.2} Mn _{5.2} Co _{2.6} O ₄₀	89.7	90.7	3.6	3.2	6.7	6.1			
實例 14	Bi _{18.2} Mn _{2.6} Co _{5.2} O ₄₀	89.4	90.2	7.2	6.3	3.4	3.5			
實例 15	Bi _{18.2} Mn _{3.9} Co _{3.9} O ₄₀	89.5	90.3	5.4	4.9	5.0	4.8			
實例 16	Bi _{15.6} Mn _{5.2} Co _{5.2} O ₄₀	84.6	85.8	8.0	7.3	7.4	6.9			
實例 17	Bi _{15.6} Mn _{5.2} Co _{5.2} O ₄₀	84.6	79.2	8.0	10.2	7.4	10.6			
實例 18	Bi ₁₃ Mn _{6.5} Co _{6.5} O ₄₀	78.6		11.1		10.3				
實例 19	Bi ₁₃ Mn _{6.5} Co _{6.5} O ₄₀	78.6		11.1		10.3				
實例 20	Bi ₁₃ Mn _{6.5} Co _{6.5} O ₄₀	78.6		11.1		10.3				
實例 21	Bi ₁₃ Mn _{9.75} Co _{3.25} O ₄₀	78.9	80.1	5.6	5.3	15.6	14.6			
實例 22	Bi ₁₃ Mn _{3.25} Co _{9.75} O ₄₀	78.3	79.5	16.6	15.4	5.2	5.0			
實例 23	Bi ₁₃ Mn _{6.5} Co _{6.5} O ₄₀	78.6	79.7	11.1	10.2	10.3	10.0			
實例 24	Bi _{8.67} Mn _{8.67} Co _{8.67} O ₄₀	64.7	66.7	18.3	16.5	17.0	16.7			
實例 25	Bi _{8.67} Mn _{8.67} Co _{8.67} O ₄₀	64.7	64.9	18.3	16.9	17.0	18.1			
實例 26	Bi _{6.5} Mn ₁₃ Co _{6.5} O ₄₀	55.3	56.0	15.6	15.0	29.1	29.0			
實例 27	Bi _{6.5} Mn _{6.5} Co ₁₃ O ₄₀	54.7	56.8	30.9	29.3	14.4	13.9			
實例 28	Bi _{5.2} Mn _{10.4} Co _{10.4} O ₄₀	47.9	52.8	27.0	25.7	25.2	21.8			
實例 29	Bi _{5.2} Mn _{18.2} Co _{2.6} O ₄₀	47.2	49.9	6.2	6.6	46.6	43.4			
實例 30	Bi _{5.2} Mn _{2.6} Co _{18.2} O ₄₀	48.5	49.4	6.8	6.6	44.6	44.0			
實例 31	Bi _{5.2} Mn _{19.5} Co _{1.3} O ₄₀	48.6	52.5	3.4	3.1	47.9	44.4			
實例 32	Bi _{5.2} Mn _{1.3} Co _{19.5} O ₄₀	47.1	49.0	49.8	47.6	3.1	3.4			
實例 33	Bi _{2.6} Mn _{11.7} Co _{11.7} O ₄₀	29.0	33.8	36.8	34.8	34.3	31.4			
實例 34	Bi ₁₁ Mn ₅ Co ₅ Al ₅ O ₄₀	76.6	79.9	9.8	9.1	9.2	9.7	Al	4.5	1.2
實例 35	Bi ₁₁ Mn ₅ Co ₅ Ce ₅ O ₄₀	64.4	68.4	8.3	7.5	7.7	7.6	Ce	19.6	16.6
實例 36	Bi ₁₁ Mn ₅ Co ₅ Cu ₅ O ₄₀	72.2	74.2	9.3	7.9	8.6	9.6	Cu	10.0	8.2
實例 37	Bi ₁₁ Mn ₅ Co ₅ Ni ₅ O ₄₀	72.7	75.5	9.3	7.7	8.7	8.5	Ni	9.3	8.3
實例 38	Bi ₁₁ Mn ₅ Co ₅ Fe ₅ O ₄₀	73.0	76.9	9.4	5.9	8.7	9.1	Fe	8.9	8.1
實例 39	Bi ₁₁ Mn ₅ Co ₅ Nd ₅ O ₄₀	64.0	66.4	8.2	7.0	7.7	7.3	Nd	20.1	19.3

根據文獻，顯然， γ -氧化鉍結構易於為各種金屬離子所取代。因此，不會令人驚訝的是類似金屬離子可取代至此處所述之含Co/Mn之氧化鉍顏料中。

製備實例34至39中所述之若干化合物，其中約1/3之Co-Mn內含物經對於取代入 γ -氧化鉍結構中而言已知之其他金屬置換。該等實例中之每一者產生具有4至11範圍內之 L^* 指數的相對黑色之顏料。可將此等實例與實例5、10及11作對比，其中在大致相當之Bi含量下，在無Mn與Co之組合的情況下顏料顏色遠為較淺。

為證實新穎黑色顏料之效用，將黑色顏料與硼矽酸鉍玻璃一起併入電子組合物中且分散於基於乙基纖維素之介質中來製備一系列組合物。該等組合物之製備描述於實例40至43中。在將顏料及玻璃粉完全分散於有機媒劑中之後，如所述般製備測試部分且加以燒製。在燒製之後，各個別部分之 $L^*a^*b^*$ 顏色指數係經由玻璃/著色組合物介面上之玻璃載片量測。結果之概述列於表3中。在400°C下，由於缺乏玻璃料燒結及顏料之潤濕，故所有部分顯著為灰色。當燒製溫度增加時，如由較低 L^* 指數所顯示，多數組合物、尤其實例41及42之顏色變深。具有最高Bi含量之實例40在450°C下達到其最深之顏色，且隨後逐漸變淡，此可能係由於顏料於Bi玻璃中分解或溶解所致。在顏料中具有最低Bi含量之實例43在低燒製溫度下似乎抑制燒結，但在600°C下其幾乎與實例42及43一樣深。

表 3. 實例 40-43 之 顏色指數對比燒製溫度

	實例40	實例41	實例42	實例43
400°C				
L*	27.1	30.7	24.4	25.1
a*	0.42	0.55	0.72	0.99
b*	-0.23	0.01	-0.1	0.14
450°C				
L*	5.1	5.6	6.4	15.3
a*	0.33	0.38	0.45	0.70
b*	-0.6	-0.61	-0.58	-0.27
500°C				
L*	5.3	5.4	5.1	10.9
a*	0.35	0.46	0.33	0.60
b*	-0.68	-0.67	-0.68	-0.46
550°C				
L*	7.7	4.8	4.9	6.1
a*	1.15	0.51	0.32	0.32
b*	-0.49	-0.50	-0.51	-0.60
600°C				
L*	21.4	5.3	4.4	5.3
a*	3.04	0.64	0.37	0.25
b*	0.84	-0.51	-0.46	-0.54

實例 45 顯示新穎黑色顏料組合物於如 Kanda 等人所述經設計用來與含有銀粉末之糊劑結合使用之感光性黑色糊劑中的使用。糊劑係藉由將無機玻璃料及顏料分散至由 Kanda 所述之有機媒劑中而製備。隨後將組合物絲網印刷於玻璃載片上且加以乾燥。隨後將感光成像銀導體層印刷於黑色薄層上且加以乾燥。隨後使該等兩層使用 UV 曝露裝置曝露於 400-800 mJ 下且在 85°F 下於 1% 碳酸鈉溶液中顯影約 15 秒。隨後將所得圖案化導體燒製，從而形成於不透

明黑色層上具有燒結Ag之導電性網路，其根據Kanda等人適用於顯示器製造。

實例46顯示已沈澱且乾燥之顏料粉末可經煅燒以減小其表面積。

實例47顯示所得燒製薄膜之黑度視經煅燒顏料粉末之表面積而定，當燒製薄膜較薄時尤然。在表面積小於 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 之情況下觀察到較深顏色。

實例1.

在2公升錐形瓶中，將37.9公克五水合硝酸鉍及8.98公克碳酸錳溶解於55 ml 70%硝酸及200 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將120 ml 30%氫氧化鈉溶液及177 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得棕色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90°C下乾燥8小時。

實例2.

在2公升錐形瓶中，將37.8公克五水合硝酸鉍及31.47公克九水合硝酸鐵溶解於50 ml 70%硝酸及200 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將120 ml 30%氫氧化鈉溶液及74 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得棕色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃

皿中且在90℃下乾燥8小時。

實例3.

在2公升錐形瓶中，將37.44公克五水合硝酸鈹及22.46公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於50 ml 70%硝酸及200 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將120 ml 30%氫氧化鈉溶液及175 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得棕色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90℃下乾燥8小時。

實例4.

在2公升錐形瓶中，將19.28公克五水合硝酸鈹及18.51公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於25 ml 70%硝酸及100 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將57 ml 30%氫氧化鈉溶液及144 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得棕色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90℃下乾燥8小時。

實例5.

在2公升錐形瓶中，將37.9公克五水合硝酸鈹、15.76公克九水合硝酸鐵及4.49公克碳酸錳溶解於53 ml 70%硝酸及200 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將120 ml 30%氫氧化鈉溶液及88 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加

至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得棕色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90°C下乾燥8小時。

實例6.

在2公升錐形瓶中，將23.20公克五水合硝酸鈹、21.73公克九水合硝酸鐵及15.66公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於40 ml 70%硝酸及200 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將120 ml 30%氫氧化鈉溶液及91 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得暗棕色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90°C下乾燥8小時。

實例7.

在2公升錐形瓶中，將23.46公克五水合硝酸鈹、21.97公克九水合硝酸鐵及18.91公克51%硝酸錳溶液溶解於40 ml 70%硝酸及200 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將123 ml 30%氫氧化鈉溶液及91 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得暗棕色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90°C下乾燥8小時。

實例 8.

在1公升錐形瓶中，將10.68公克五水合硝酸鉍及25.63公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於25 ml 70%硝酸及100 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將57 ml 30%氫氧化鈉溶液及200 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90°C下乾燥8小時。

實例 9.

在1公升錐形瓶中，將10.99公克五水合硝酸鉍及33.43公克51%硝酸錳溶液溶解於25 ml 70%硝酸及100 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將57 ml 30%氫氧化鈉溶液及200 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90°C下乾燥8小時。

實例 10.

在1公升錐形瓶中，將27.67公克五水合硝酸鉍及11.32公克六水合硝酸鈷(ii)及9.04公克水合硝酸銅(ii)溶解於40 ml 70%硝酸及100 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將91 ml 30%氫氧化鈉溶液及88 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將

所得棕色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90°C下乾燥8小時。

實例11.

在1公升錐形瓶中，將27.88公克五水合硝酸鉍及13.63公克51%硝酸錳溶液及9.12公克水合硝酸銅(ii)溶解於40 ml 70%硝酸及100 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將114 ml 30%氫氧化鈉溶液及86 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得棕色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90°C下乾燥8小時。

實例12.

在2公升錐形瓶中，將51.12公克五水合硝酸鉍、4.58公克51%硝酸錳溶液及3.83公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於50 ml 70%硝酸及200 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將114 ml 30%氫氧化鈉溶液及60 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得棕色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90°C下乾燥8小時。

實例 13.

在 1 公升錐形瓶中，將 36.16 公克五水合硝酸鈹、7.41 公克 51% 硝酸錳溶液及 3.10 公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於 40 ml 70% 硝酸及 100 ml 去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將 91 ml 30% 氫氧化鈉溶液及 72 ml 3% 過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約 1 小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑 15 cm 的 Whatman GF/B 濾盤過濾。將沈澱用 10 等分之 100 ml 去離子水洗滌，隨後移至 Pyrex® 玻璃皿中且在 90°C 下乾燥 8 小時。

實例 14.

在 1 公升錐形瓶中，將 36.09 公克五水合硝酸鈹、3.70 公克 51% 硝酸錳溶液及 6.19 公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於 40 ml 70% 硝酸及 100 ml 去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將 91 ml 30% 氫氧化鈉溶液及 72 ml 3% 過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約 1 小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑 15 cm 的 Whatman GF/B 濾盤過濾。將沈澱用 10 等分之 100 ml 去離子水洗滌，隨後移至 Pyrex® 玻璃皿中且在 90°C 下乾燥 8 小時。

實例 15.

在 1 公升錐形瓶中，將 36.13 公克五水合硝酸鈹、5.55 公克 51% 硝酸錳溶液及 4.64 公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於 40 ml 70% 硝酸及 100 ml 去離子水中。其次，在用力攪拌該溶

液時，將91 ml 30%氫氧化鈉溶液及72 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90°C下乾燥8小時。

實例 16.

在2公升錐形瓶中，將42.66公克五水合硝酸鈹、10.19公克51%硝酸錳溶液及8.53公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於50 ml 70%硝酸及200 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將114 ml 30%氫氧化鈉溶液及133 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90°C下乾燥8小時。

實例 17.

將47.17公克氧化鈹(iii)、5.42公克氧化鈷(Co_3O_4)及7.76公克碳酸錳用研鉢及杵一起研磨。將所得混合物置於氧化鋁坩堝中且在775°C下燒製20小時兩次，在燒製之間重新研磨該等粉末。

實例 18.

在2公升錐形瓶中，將37.67公克五水合硝酸鈹、4.46公克碳酸錳及11.30公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於52 ml 70%硝

酸及200 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將120 ml 30%氫氧化鈉溶液及176 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90°C下乾燥8小時。

實例 19.

在500 ml量瓶中，將75.34公克五水合硝酸鈹、27.00公克51%硝酸錳溶液及22.60公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於100 ml 70%硝酸及200 ml去離子水中。隨後用去離子水使溶液達到總共500 ml。在獨立500 ml量瓶中，用去離子水將352 ml 3%過氧化氫水溶液稀釋至500 ml。使用蠕動泵，使用Y形連接器將兩種溶液混合於一起且經約10分鐘時間排入含有被強烈攪拌之280 ml 30%氫氧化鈉溶液之不鏽鋼燒杯中。在溶液已完全排入燒杯中之後，將其再攪拌1小時。將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至不鏽鋼托盤中且冷凍。隨後使用工業冷凍乾燥器將經冷凍沈澱冷凍乾燥。

實例 20.

在2公升錐形瓶中，將37.67公克五水合硝酸鈹、14.78公克51%硝酸錳溶液及11.30公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於50 ml 70%硝酸及200 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶

液時，將140 ml 30%氫氧化鈉溶液及176 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至不鏽鋼托盤中且冷凍。隨後使用工業冷凍乾燥器將經冷凍沈澱冷凍乾燥。

實例21.

在2公升錐形瓶中，將37.79公克五水合硝酸鈹、6.72公克碳酸錳及5.67公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於54 ml 70%硝酸及200 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將123 ml 30%氫氧化鈉溶液及177 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90°C下乾燥8小時。

實例22.

在2公升錐形瓶中，將37.55公克五水合硝酸鈹、2.22公克碳酸錳及16.90公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於51 ml 70%硝酸及200 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將120 ml 30%氫氧化鈉溶液及175 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子

水洗滌，隨後移至 Pyrex®玻璃皿中且在 90°C 下乾燥 8 小時。

實例 23.

在 2 公升錐形瓶中，將 37.67 公克五水合硝酸鉍、14.78 公克 51% 硝酸錳溶液及 11.30 公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於 50 ml 70% 硝酸及 200 ml 去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將 140 ml 30% 氫氧化鈉溶液及 176 ml 3% 過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約 1 小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑 15 cm 的 Whatman GF/B 濾盤過濾。將沈澱用 10 等分之 100 ml 去離子水洗滌，隨後移至 Pyrex®玻璃皿中且在 90°C 下乾燥 8 小時。

實例 24.

在 2 公升錐形瓶中，將 27.89 公克五水合硝酸鉍、19.99 公克 51% 硝酸錳溶液及 16.73 公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於 50 ml 70% 硝酸及 200 ml 去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將 261 ml 30% 氫氧化鈉溶液及 114 ml 3% 過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約 1 小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑 15 cm 的 Whatman GF/B 濾盤過濾。將沈澱用 10 等分之 100 ml 去離子水洗滌，隨後移至 Pyrex®玻璃皿中且在 90°C 下乾燥 8 小時。

實例 25.

將 54.12 公克氧化鉍(iii)、18.93 公克氧化鈷(Co_3O_4)及

26.70公克碳酸錳用研鉢及杵一起研磨。將所得混合物置於氧化鋁坩堝中且在750℃下燒製20小時兩次，在燒製之間重新研磨該等粉末。

實例 26.

在2公升錐形瓶中，將24.76公克五水合硝酸鈹、35.50公克51%硝酸錳溶液及14.85公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於50 ml 70%硝酸及200 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將114 ml 30%氫氧化鈉溶液及347 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90℃下乾燥8小時。

實例 27.

在2公升錐形瓶中，將24.56公克五水合硝酸鈹、17.60公克51%硝酸錳溶液及29.47公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於50 ml 70%硝酸及200 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將114 ml 30%氫氧化鈉溶液及344 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90℃下乾燥8小時。

實例 28.

在1公升錐形瓶中，將17.33公克五水合硝酸鈹、24.85公克51%硝酸錳溶液及20.80公克六水合物硝酸鈷(ii)溶解於40 ml 70%硝酸及100 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將91 ml 30%氫氧化鈉溶液及327 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90°C下乾燥8小時。

實例29.

在1公升錐形瓶中，將17.52公克五水合硝酸鈹、43.95公克51%硝酸錳溶液及5.26公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於40 ml 70%硝酸及100 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將91 ml 30%氫氧化鈉溶液及327 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90°C下乾燥8小時。

實例30.

在1公升錐形瓶中，將17.15公克五水合硝酸鈹、6.15公克51%硝酸錳溶液及36.01公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於40 ml 70%硝酸及100 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將91 ml 30%氫氧化鈉溶液及327 ml 3%過氧化氫水

溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90℃下乾燥8小時。

實例31.

在1公升錐形瓶中，將10.97公克五水合硝酸鉍、29.48公克51%硝酸錳溶液及1.65公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於25 ml 70%硝酸及100 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將57 ml 30%氫氧化鈉溶液及200 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90℃下乾燥8小時。

實例32.

在1公升錐形瓶中，將10.70公克五水合硝酸鉍、1.92公克51%硝酸錳溶液及24.07公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於25 ml 70%硝酸及100 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將57 ml 30%氫氧化鈉溶液及200 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90℃下乾燥8小

時。

實例 33.

在 2 公升錐形瓶中，將 15.6 公克五水合硝酸鉍、50.32 公克 51% 硝酸錳溶液及 42.12 公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於 50 ml 70% 硝酸及 200 ml 去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將 114 ml 30% 氫氧化鈉溶液及 656 ml 3% 過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約 1 小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑 15 cm 的 Whatman GF/B 濾盤過濾。將沈澱用 10 等分之 100 ml 去離子水洗滌，隨後移至 Pyrex® 玻璃皿中且在 90°C 下乾燥 8 小時。

實例 34.

在 1 公升錐形瓶中，將 29.29 公克五水合硝酸鉍、9.54 公克 51% 硝酸錳溶液、10.3 公克九水合硝酸鋁及 7.99 公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於 40 ml 70% 硝酸及 100 ml 去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將 91 ml 30% 氫氧化鈉溶液及 124 ml 3% 過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約 1 小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑 15 cm 的 Whatman GF/B 濾盤過濾。將沈澱用 10 等分之 100 ml 去離子水洗滌，隨後移至 Pyrex® 玻璃皿中且在 90°C 下乾燥 8 小時。

實例 35.

在 1 公升錐形瓶中，將 25.36 公克五水合硝酸鉍、8.26 公克 51% 硝酸錳溶液、10.32 公克六水合硝酸鈷(iii)及 6.91 公

克六水合硝酸鈷(ii)溶解於40 ml 70%硝酸及100 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將91 ml 30%氫氧化鈉溶液及108 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90℃下乾燥8小時。

實例36.

在1公升錐形瓶中，將20.22公克五水合硝酸鈹、6.59公克51%硝酸錳溶液、4.41公克2.5水合硝酸銅及5.52公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於25 ml 70%硝酸及100 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將60 ml 30%氫氧化鈉溶液及86 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90℃下乾燥8小時。

實例37.

在1公升錐形瓶中，將28.07公克五水合硝酸鈹、9.15公克51%硝酸錳溶液、7.65公克六水合硝酸鎳(ii)及5.52公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於40 ml 70%硝酸及100 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將91 ml 30%氫氧化鈉溶液及119 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於

布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90°C下乾燥8小時。

實例38.

在1公升錐形瓶中，將28.18公克五水合硝酸鉍、9.18公克51%硝酸錳溶液、10.66公克九水合硝酸鐵及7.66公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於40 ml 70%硝酸及100 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將91 ml 30%氫氧化鈉溶液及91 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90°C下乾燥8小時。

實例39.

在1公升錐形瓶中，將25.23公克五水合硝酸鉍、8.22公克51%硝酸錳溶液、8.53公克水合乙酸鉍及6.88公克六水合硝酸鈷(ii)溶解於40 ml 70%硝酸及100 ml去離子水中。其次，在用力攪拌該溶液時，將91 ml 30%氫氧化鈉溶液及107 ml 3%過氧化氫水溶液同時添加至溶液中。將混合物攪拌約1小時。隨後，將所得黑色沈澱經由安裝於布赫納漏斗中之直徑15 cm的Whatman GF/B濾盤過濾。將沈澱用10等分之100 ml去離子水洗滌，隨後移至Pyrex®玻璃皿中且在90°C下乾燥8小時。

實例40.

將16公克乙基纖維素介質、0.8公克大豆卵磷脂、5.6公克(R3838)、8.4公克(R3899)及5.20公克來自實例16之黑色顏料混合，且隨後將其用三輥研磨機分散。將20 μm 組合物濕膜刀片刮抹至一系列玻璃載片上。將濕膜在150℃烘箱中乾燥10分鐘。隨後將個別玻璃載片在以下溫度中之一溫度下燒製15分鐘：400、450、500、550及600℃。

實例41.

將16公克乙基纖維素介質、0.8公克大豆卵磷脂、5.6公克(R3838)、8.4公克(R3899)及5.20公克來自實例8之黑色顏料混合，且隨後將其用三輥研磨機分散。將20 μm 組合物濕膜刀片刮抹至一系列玻璃載片上。將濕膜在150℃烘箱中乾燥10分鐘。隨後將個別玻璃載片在以下溫度中之一溫度下燒製15分鐘：400、450、500、550及600℃。

實例42.

將16公克乙基纖維素介質、0.8公克大豆卵磷脂、5.6公克(R3838)、8.4公克(R3899)及5.20公克來自實例11之黑色顏料混合，且隨後將其用三輥研磨機分散。將20 μm 組合物濕膜刀片刮抹至一系列玻璃載片上。將濕膜在150℃烘箱中乾燥10分鐘。隨後將個別玻璃載片在以下溫度中之一溫度下燒製15分鐘：400、450、500、550及600℃。

實例43.

將16公克乙基纖維素介質、0.8公克大豆卵磷脂、5.6公克(R3838)、8.4公克(R3899)及5.20公克來自實例14之黑色顏料混合，且隨後將其用三輥研磨機分散。將20 μm 組合

物濕膜刀片刮抹至一系列玻璃載片上。將濕膜在150℃烘箱中乾燥10分鐘。隨後將個別玻璃載片在以下溫度中之一溫度下燒製15分鐘：400、450、500、550及600℃。

實例44.

Kanda所述類別之感光成像組合物係藉由混合33%之媒劑(34.8%之75%甲基丙烯酸甲酯與25%甲基丙烯酸之共聚物，Mw約等於7000，T_g=120℃，酸值=164；46.6% 2,2,4-三甲基戊二醇-1,3-單異丁酸酯；1.5% PVP/VA S-630, ISP Corp；8.8%二乙基噻噸酮；8.2% 4-(二甲基胺基)苯甲酸乙酯；0.06% 1,4,4-三甲基-2,3-二氮二環[3.2.2]-壬-2-烯-N,N'-二氧化物)、8.0%三羥甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯單體、1%丙二酸、0.2%丁基化羥基甲苯、6.8% 2,2,4-三甲基戊二醇-1,3-單異丁酸酯、27%玻璃粉BT328-Nihon Yamamura Glass、8%玻璃粉BT2602-5-Nihon Yamamura Glass及16%之來自實例24之顏料製備。使用三輥研磨機將組合物分散。隨後將組合物絲網印刷至於玻璃載片上4 μm的乾燥厚度且在箱式烘箱中在100℃下乾燥15分鐘。另外，將一些部分使用DuPont DC204 Fodel®銀導體以約10 μm之乾燥厚度套印且在箱式烘箱中於100℃下乾燥15分鐘。隨後將部分(單層或雙層結構)經由具有準直UV曝光源之光工具曝光。將曝光部分使用含有於水中之1 wt%碳酸鈉作為顯影液之輸送化噴霧處理器顯影。將顯影劑溫度維持在約30℃且將顯影液以10-20 psi噴霧。在顯影之後，在強制空氣流下將顯影部分藉由吹掉過量水來乾燥。隨後通

常將乾燥部分使用具有580°C峰值溫度之90分鐘概況在空氣中燒製10分鐘。對部分作顯微鏡檢驗，其顯示約40微米寬之顯影線已清晰地得以圖案化。隨後，使用以多重標準校準之Minolta CR-300色度計量測玻璃載片背面之黑色層的顏色。單層黑色部分之L*指數為20.0且黑色/DC204部分之L*指數為6.3。當將黑色組合物以6 μm 乾燥厚度印刷且在同等條件下處理時，黑色部分與黑色/DC204部分之L*指數為5.1。

實例45.

將700公克濃硝酸添加至2公升去離子水中。隨後將611.1公克五水合硝酸鉍、465.4公克51%硝酸錳溶液及367.1公克六水合硝酸鈷(ii)添加至酸溶液且加以攪拌直至溶解。再用去離子水將該溶液稀釋至5公升且標記為溶液A。藉由用4.5公升去離子水稀釋500 ml 35%過氧化氫水溶液來製備溶液B。將兩種溶液使用2-通道蠕動泵以180毫升/分鐘之速率經由Y形連接器之兩通道泵送且當其流經25 cm長的與Y-連接器之剩餘通道連接之 $\frac{1}{2}$ 管材時使其混合。隨後使混合物滴入用力攪拌之2.4 kg 30%氫氧化鈉溶液中。立即形成黑色沈澱。在反應結束後，使溫熱溶液再攪拌1小時，之後轉移至過濾器中。將沈澱過濾以移除大部分濾液且隨後用若干1公升等分之去離子水洗滌，藉由進一步過濾連續移除該等去離子水。隨後將經洗滌沈澱轉移至不鏽鋼托盤中，冷凍且使用市售裝置冷凍乾燥。冷凍乾燥粉末之表面積約100 m^2/g 。

實例 46.

將來自實例 46 之粉末的 4 個 100 g 樣品相繼置於氧化鋁坩堝中且在箱式烘箱中於各種條件下煅燒以得到以下表 4 中所示之較低表面積。

表 4

時間 (小時)	溫度(°C)	表面積m ² /g
3	470	41.1
3	520	24.0
3	570	15.2
5	600	8.3

實例 47.

具有實例 46 之組合物的感光成像糊劑係使用實例 46 中之顏料來製備。將所得部分使用實例 45 之相同條件處理。部分之 L* 指數係使用經校準之 Minolta CR-300 色度計來量測。結果列於以下表 5 中。

表 5：4 μm 乾燥之黑色層厚度

顏料表面積 (m ² /g)	8.3	15.2	24.0	41.1
單獨黑色之 L*	4.5	4.8	9.8	24.3
黑色+ DC204 之 L*	5.0	5.7	6.9	9.7

6 μm 乾燥之黑色層厚度

顏料表面積 (m ² /g)	8.3	15.2	24.0	41.1
單獨黑色之 L*	4.6	4.7	4.6	12.0

【圖式簡單說明】

圖1詳述氧化鉍、二氧化錳及氧化鐵系統之L*顏色指數之擬合二次模型的三線等值線圖。

圖2詳述氧化鉍、氧化鈷及氧化鐵系統之L*顏色指數之擬合二次模型的三線等值線圖。

圖3詳述氧化鉍、二氧化錳及氧化鈷系統之L*顏色指數之擬合二次模型的三線等值線圖。

圖4詳述氧化鉍、二氧化錳及氧化鈷系統之L*顏色指數之擬合三次模型的三線等值線圖。

圖5A、圖5B顯示與對於銅鉻鐵礦尖晶石所報導之譜線及強度相比的工業銅鉻鐵礦黑色尖晶石顏料之x射線繞射圖。

圖6A、圖6B顯示與對於尖晶石結構之氧化鈷所報導之譜線及強度相比的工業黑色氧化鈷顏料之x射線繞射圖。

圖7A、圖7B顯示與對於在 γ - Bi_2O_3 結構中具有類似鉍含量之氧化鉍鈷所報導之譜線及強度相比的實例17之x射線繞射圖。

圖8A、圖8B顯示與工業銅鉻鐵礦黑色尖晶石之圖案對比的實例17之顏料的x射線繞射圖。

五、中文發明摘要：

本發明係針對顏料組合物、厚膜黑色顏料組合物、導電性單層厚膜組合物、由該等黑色導電性組合物製成之黑色電極及形成該等電極之方法，且係針對該等組合物、電極及方法在平板顯示器應用中之用途，其中該等應用包括交流電漿顯示面板裝置(AC PDP)。

六、英文發明摘要：

The present invention is directed to pigment compositions, thick film black pigment compositions, conductive single layer thick film compositions, black electrodes made from such black conductive compositions and methods of forming such electrodes, and to the uses of such compositions, electrodes, and methods in flat panel display applications, including alternating-current plasma display panel devices (AC PDP).

十、申請專利範圍：

1. 一種式 $\text{Bi}_{26-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_{40-z}$ 之顏料組合物，
其中 x 與 y 之和在 7.8 與 20.8 之間，且 x 或 y 為至少 1.3。
2. 如請求項 1 之顏料組合物，其中 x 與 y 之和在 13 與 20.8 之間，且 x 或 y 為至少 2.6。
3. 如請求項 1 之顏料組合物，其中 x 與 y 之和在 15.6 與 20.8 之間，且 x 或 y 為至少 5。
4. 如請求項 1 之顏料組合物，其中一部分該錳及該鈷經一或個選自由以下者組成之群的元素置換：Ni、Cu、Al、Ce、Pb、Ga、Mg、In、V、Li、P、Fe、Ti、Cr、Zn、Ge、Ni、Cd、Si、鑷系金屬及其混合物。
5. 如請求項 1 之顏料組合物，其中該顏料組合物係藉由在氧化條件下使用過量鹼自酸性溶液中沈澱出可溶性金屬硝酸鹽來製備。
6. 如請求項 1 之顏料組合物，其中該顏料係藉由無機材料之高溫反應來製備。
7. 一種如請求項 1 之組合物的用途，其係用作具有 4 至 10 範圍內之 L^* 值的黑色顏料。
8. 一種如請求項 1 之組合物的用途，其係用於平板顯示器應用中。
9. 一種厚膜黑色組合物，其包含：
(e) 式 $\text{Bi}_{26-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_{40-z}$ 之黑色顏料，
其中 x 與 y 之和在 7.8 與 20.8 之間，且 x 或 y 為至少 1.3；
(f) 一或多種具有 400°C 至 600°C 範圍內之軟化點的玻璃

粉；

(g)有機聚合物黏合劑；及

(h)有機溶劑。

10. 如請求項9之組合物，其進一步包含光引發劑及光可固化單體。

11. 如請求項10之組合物，其進一步包含導電性粉末。

12. 如請求項8之組合物的用途，其中將該組合物沈積於一表面上且加以燒製以得到一著色玻璃層。

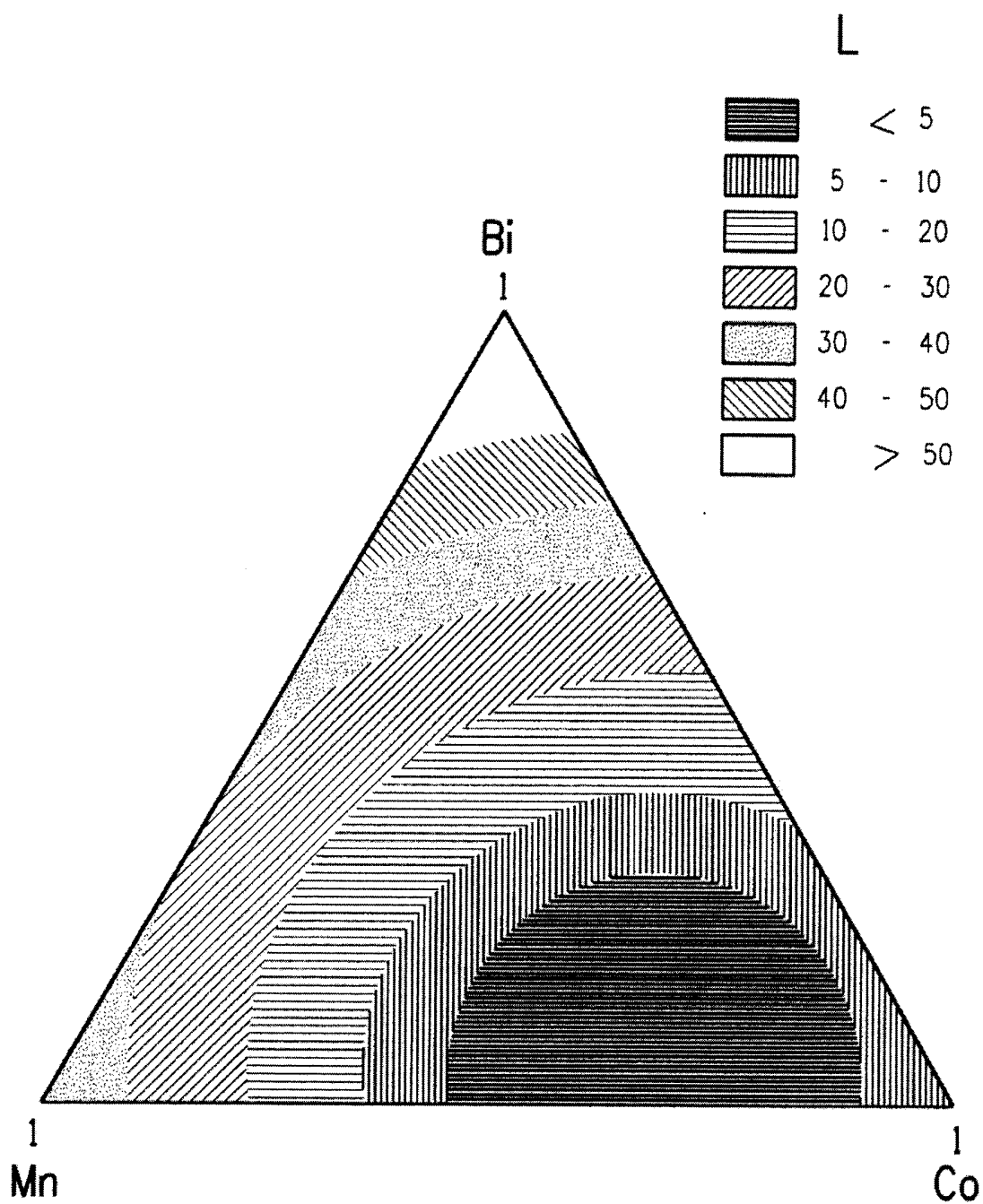


圖 1

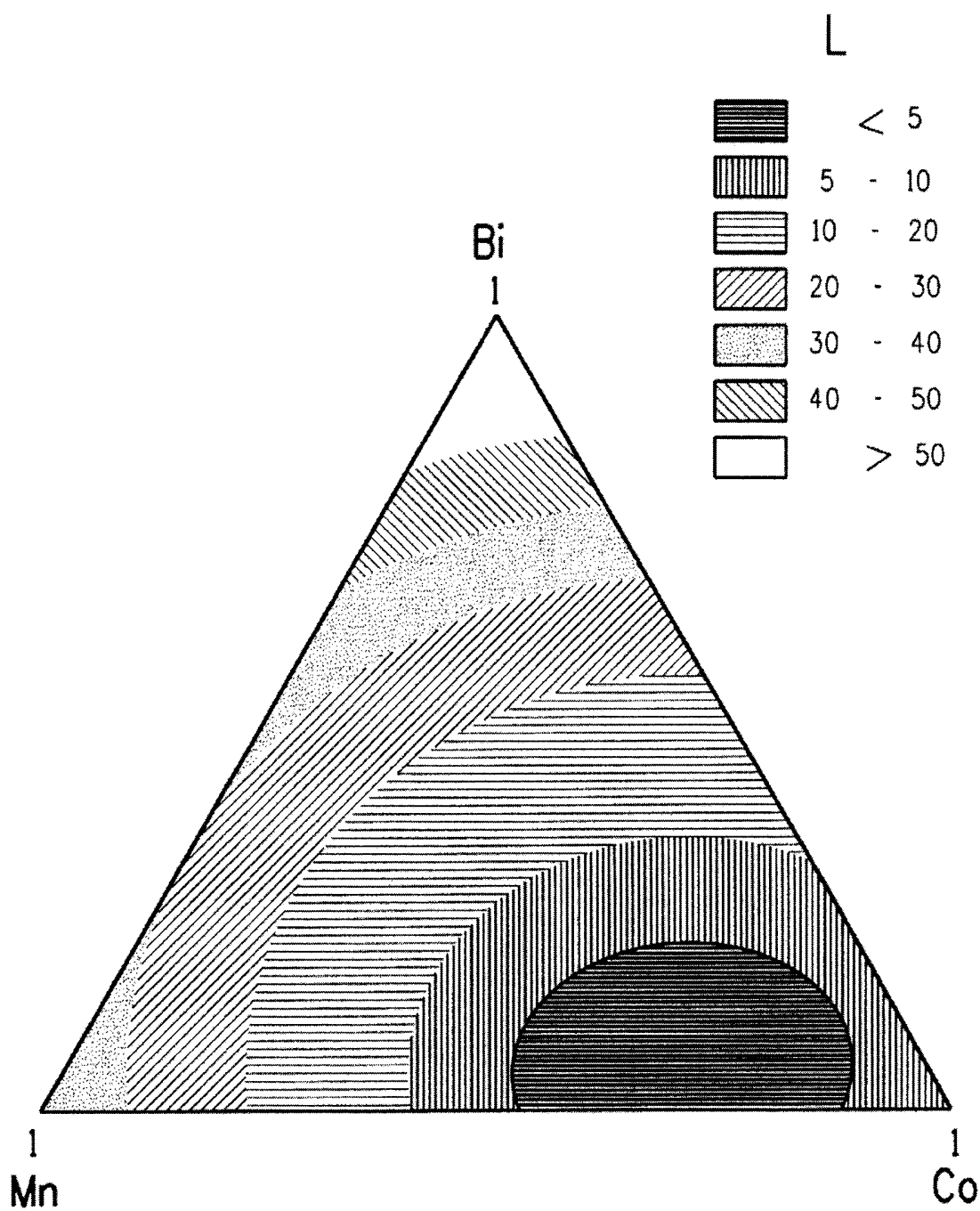


圖2

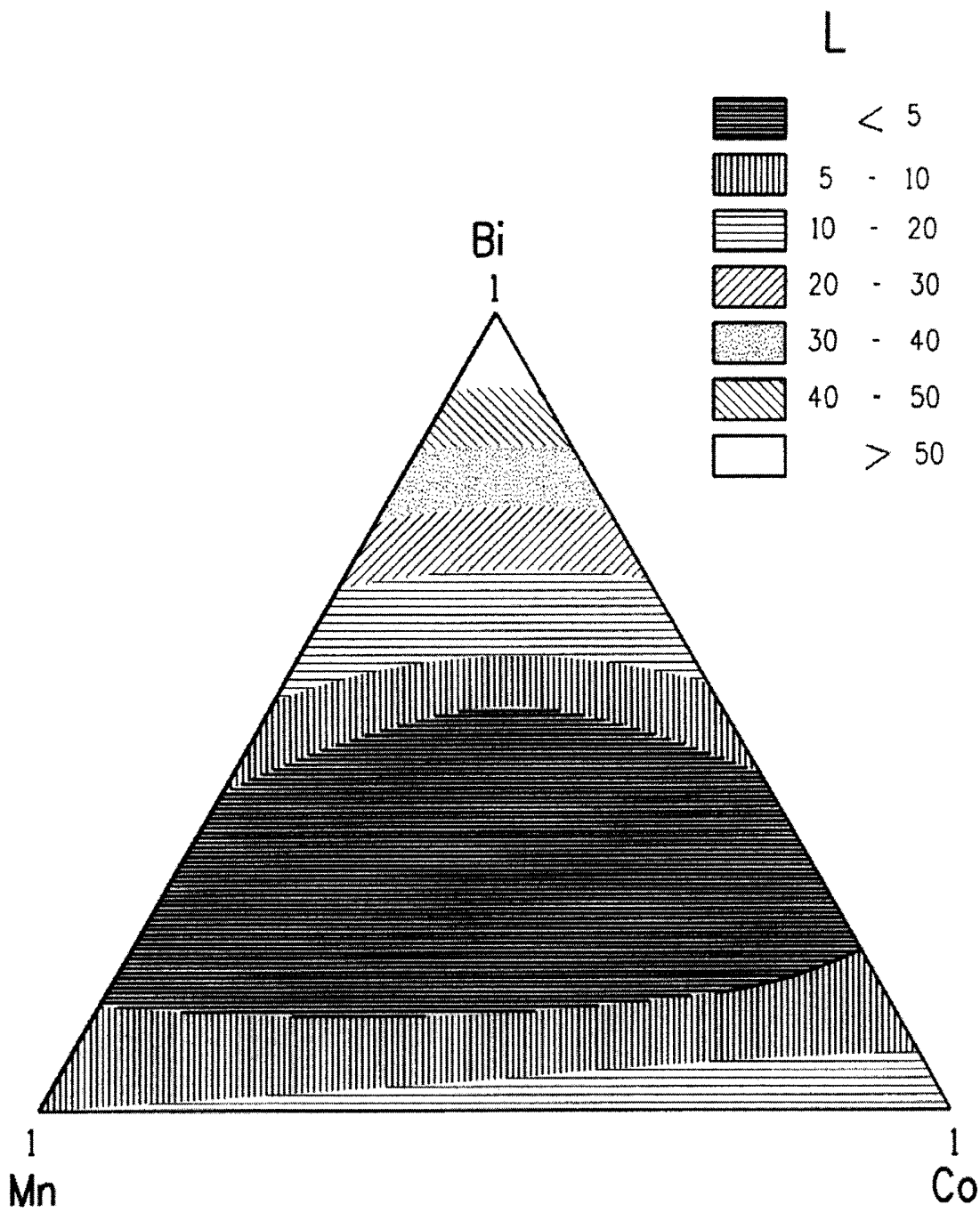


圖3

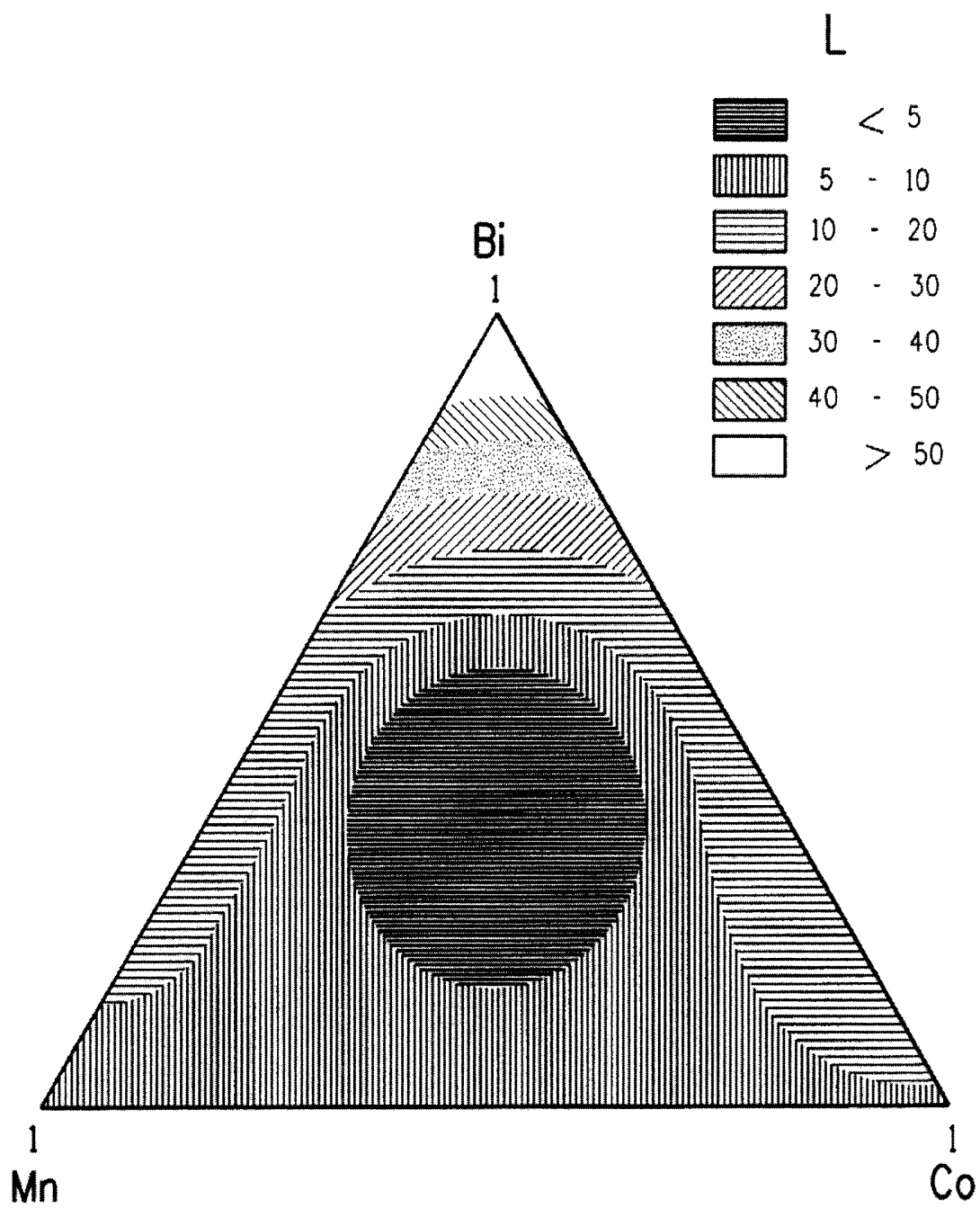
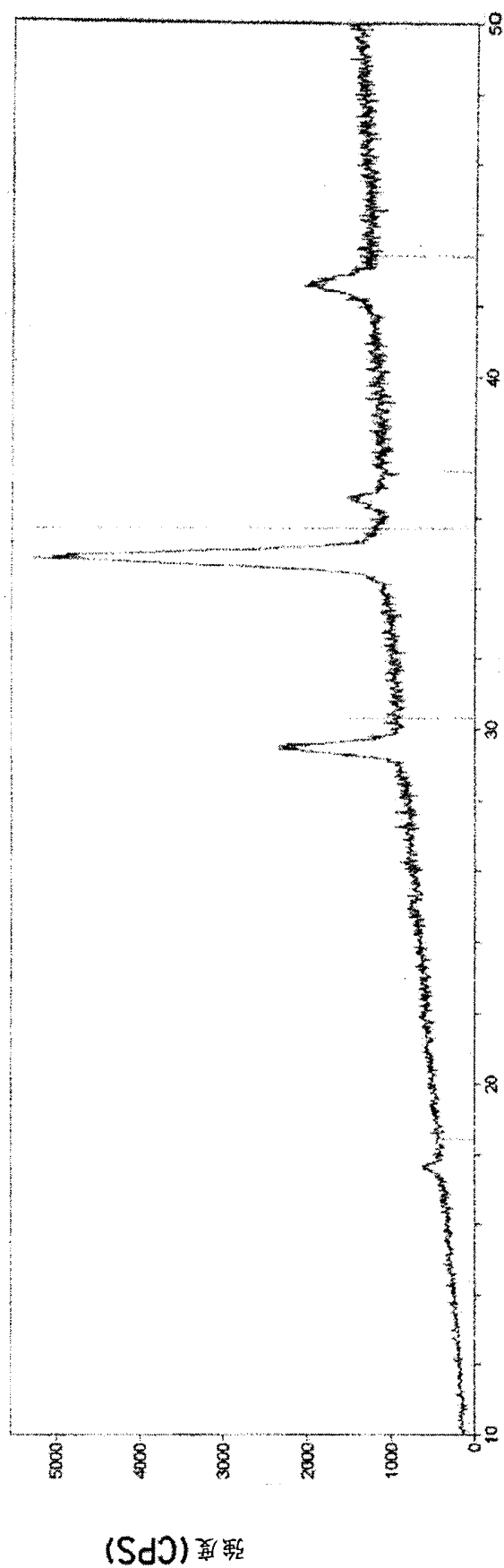
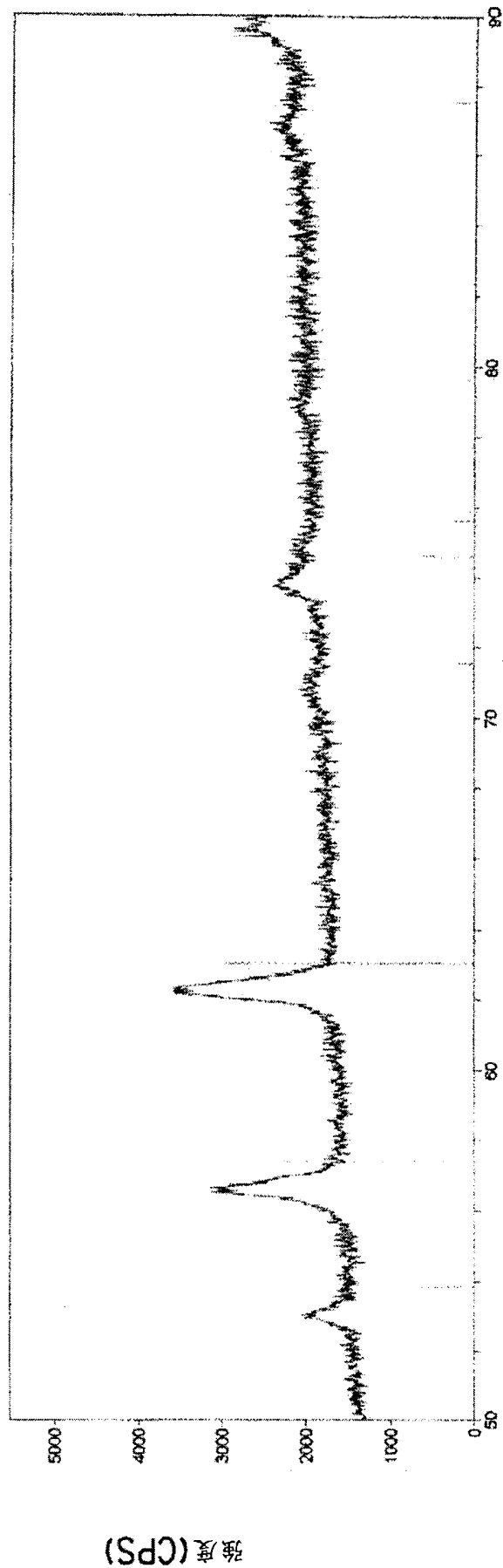


圖 4

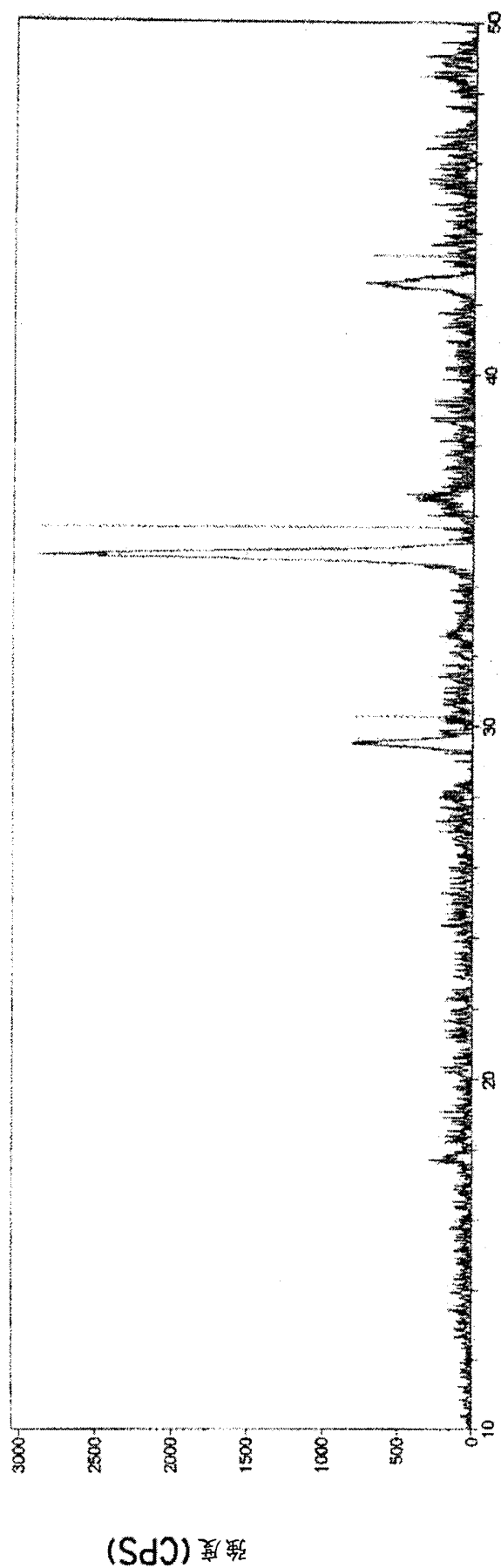


2θ (度)

圖5A

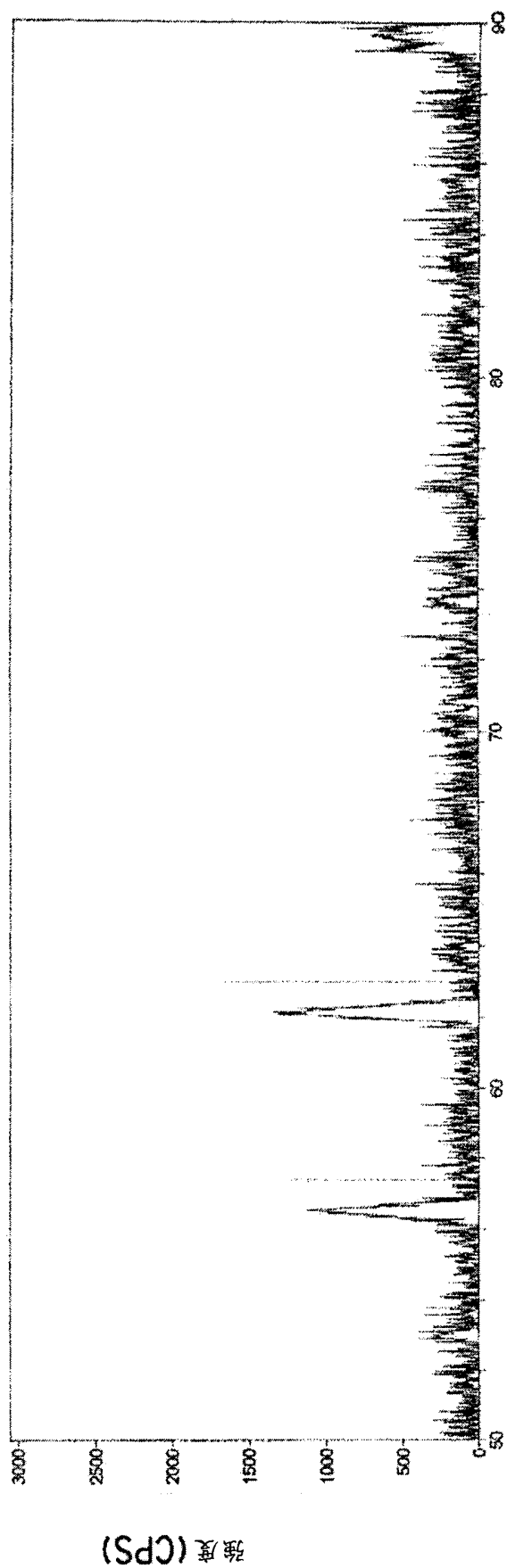


2θ (度)
圖 5B

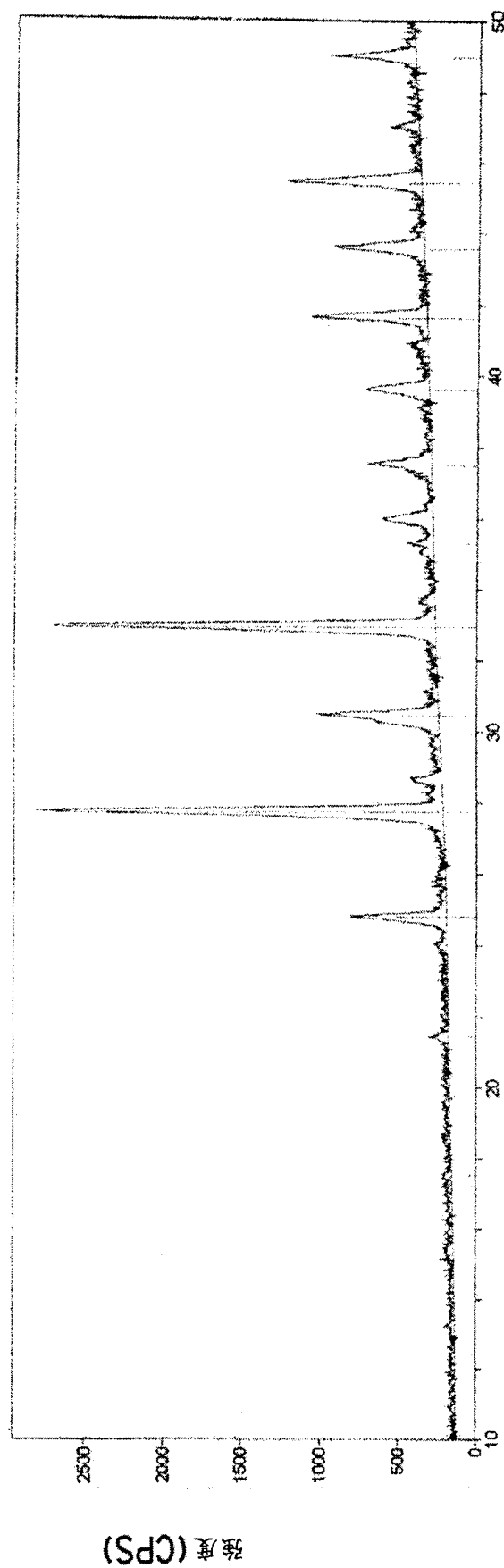


2 θ (度)

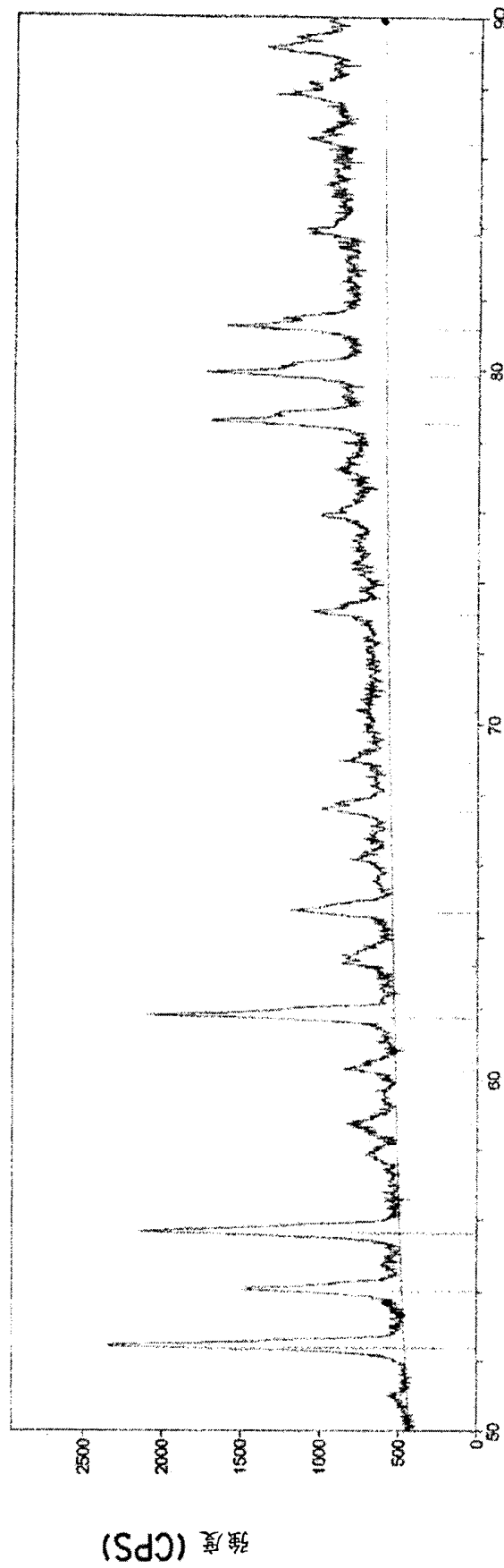
圖6A



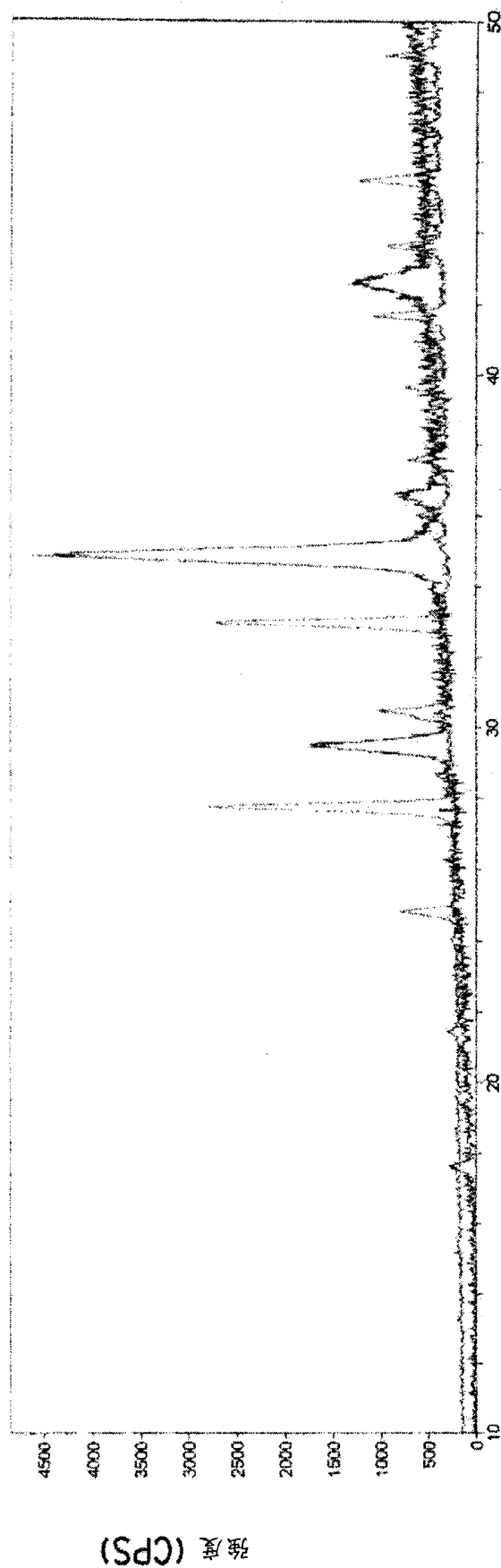
2θ (度)
圖6B



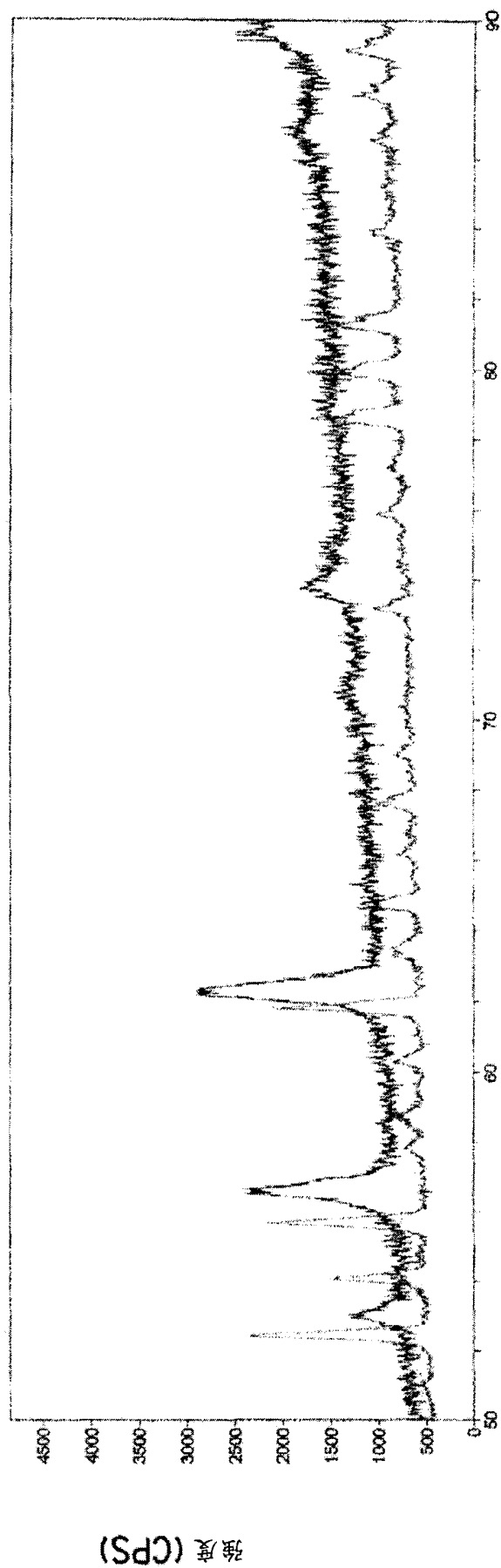
2θ (度)
圖7A



2θ (度)
圖 7B



2θ (度)
圖8A



2θ (度)
圖8B

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(8B)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

