

申請日期	91 年 12 月 13 日
案 號	91136169
類 別	09K 11/59 (2006.01)

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書	
一、發明 名稱	中 文 製備矽酸鹽磷光體的方法
	英 文 Method for producing silicate phosphor
二、發明 創作人	姓 名 (1) 大野慶司 (2) 武田隆史 (3) 宮崎進
	國 籍 (1) 日本國茨城縣筑波市天久保二一一三一一〇-四〇三
	住、居所 (2) 日本國北海道札幌市豐平區水車町二一五一一〇-八〇一 (3) 日本國茨城縣北相馬郡藤代町櫻丘二-三九-四
三、申請人	姓 名 (1) 住友化學工業股份有限公司 (名稱) 住友化学工業株式会社
	國 籍 (1) 日本
	住、居所 (1) 日本國大阪市中央區北浜四丁目五番三三號 (事務所)
	代 表 人 姓 名 (1) 米倉弘昌

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

日本	2001年12月19日	2001-385832	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2002年5月31日	2002-158909	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明領域

本發明係關於一種製備矽酸鹽磷光體的方法，特別是關於一種製備適合於真空紫外線激發光發射元件如電漿顯示板(PDP)和稀有氣體燈的矽酸鹽磷光體。

發明背景

矽酸鹽磷光體係使用於螢光劑、陰極射線管、發光體、真空紫外線激發光發射元件及類似物。特別是，真空紫外線激發光發射元件如PDP，非常需要改良元件的亮度，因此，需要改良矽酸鹽磷光體的亮度。

矽酸鹽磷光體習知為藉由鍛燒金屬化合物之混合物而製得，及氧化矽作為矽的來源之金屬化合物使用。製備矽酸鹽磷光體的方法之一實例描述在日本專利第09-316444A號中。根據此方法，用於作為電子束激發之以式 $Y_{1.84}Tb_{0.14}SiO_5$ 表示的矽酸鹽磷光體係藉由混合氧化鈮，氧化鈹和氧化矽及在還原大氣下於 $1580^{\circ}C$ 鍛燒所獲得的混合物4個小時而製得，其中所使用的氧化矽之粒子直徑從比表面積計算為 $0.5\mu m$ (轉化成比表面積為 $5.5 m^2/g$)。然而，仍需要一種製備具有較高亮度之矽酸鹽磷光體的方法。

本發明的目的為提供一種製備具有高亮度的矽酸鹽磷光體的方法及藉由該方法製得的矽酸鹽磷光體。

本發明人已深入研究一種藉由鍛燒金屬化合物之混合物製備矽酸鹽磷光體的方法且集中注意力於粉末矽酸鹽原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

料的特性。結果，本發明人已發現可藉由使用具有不少於 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積的氧化矽製備具有較高亮度的矽酸鹽磷光體，結果完成本發明。

發明概述

亦即，本發明提供一種製備矽酸鹽磷光體的方法，其包括鍛燒金屬化合物的混合物之步驟，其中金屬化合物之一為具有不少於 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積的氧化矽。本發明也提供上述的方法，其中金屬化合物的混合物為一種矽化合物與一種或以上選自包括 Ca, Sr, Ba, Mg, Eu, Mn 和 Zn 金屬的化合物之混合物。本發明進一步提供上述的方法，其中矽酸鹽磷光體包括一種以通式 $mM^1O \cdot nM^2O \cdot 2SiO_2$ 表示的化合物（其中 M^1 為一種或以上選自包括 Ca, Sr 和 Ba 的元素， M^2 為一種或以上選自包括 Mg 和 Zn 的元素， m 為從 0.5 至 3.5 的數目，與 n 為從 0.5 至 2.5 的數目），及一種或以上選自包括 Eu 和 Mn 的元素作為活性劑。本發明額外提供一種藉由任何一種上述的方法獲得的矽酸鹽磷光體，包括不少於 80 重量%之具有主要粒子直徑不超過 $5 \mu\text{m}$ 的粒子。

發明之詳細明

下文詳細地解釋本發明。

本發明之製備矽酸鹽磷光體的方法為一種包括鍛燒金屬化合物的混合物之步驟的方法，該金屬化合物的混合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

能夠藉由鍛燒製備矽酸鹽磷光體，其中金屬化合物之一為具有不少於 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積的氧化矽。當氧化矽的 BET 比表面積少於 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 時，則不能獲得具有高亮度的矽酸鹽磷光體。BET 比表面積較佳不少於 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ，且更佳不少於 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

而 BET 比表面積的上限沒有特別限制且通常 BET 比表面積較佳不超過 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ，BET 比表面積的上限較佳不超過 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳不超過 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 。在本發明中，上述球形氧化矽意謂氧化矽粒子的最長直徑對其最短直徑（最長直徑/最短直徑）的比例較佳不超過 1.5，且更佳不超過 1.3。當氧化矽的粒子完全球體時，最長直徑對最短直徑的比例為 1。氧化矽粒子的最長直徑及最短直徑藉由電子顯微鏡相片獲得的磷光體粒子的相片決定。

雖然為何藉由使用具有不少於 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積的氧化矽可獲得具有高亮度矽酸鹽磷光體的原因不明，但發射亮度衰退的原因被認為是構成磷光體的金屬元素（特別是活性劑）可能不均勻。當使用具有不少於 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積的氧化矽時，結果使矽酸鹽磷光體中的金屬元素的組成分佈均勻。

本發明所使用的金屬化合物也包括一種作為活性劑使用的金屬元素的化合物。

例如，當製備藍色磷光體之 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ 時，使用一種 Ca, Ba, Mg 和 Eu 的化合物，其能夠藉由鍛燒製備 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ 及具有不少於 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

氧化矽作為原料，並且可進一步加入除了氧化矽之外的其他 Si 化合物。

當金屬化合物的混合物為一種或以上選自包括 Ca, Sr, Ba, Mg, Eu, Mn 和 Zn 金屬元素的化合物和氧化矽時之混合物，較佳的應用本發明之方法。本發明更佳應用於製備一種包括以通式 $mM^1O \cdot nM^2O \cdot 2SiO_2$ 表示的化合物之矽酸鹽磷光體（其中 M^1 為一種或以上選自包括 Ca, Sr 和 Ba 的元素， M^2 為一種或以上選自包括 Mg 和 Zn 的元素， m 為從 0.5 至 3.5 的數目，及 n 為從 0.5 至 2.5 的數目），及一種或以上選自包括 Eu 和 Mn 的元素作為活性劑。當 m 少於 0.5 或超過 3.5，或 n 少於 0.5 或超過 2.5 時，則無法獲得具有高發光度的矽酸鹽磷光體。

在本發明的方法中，除了氧化矽之外，作為金屬化合物的混合物之一的金屬化合物包括在高溫中分解及轉化成氧化物的化合物，例如氫氧化物，碳酸鹽，硝酸鹽，鹵酸鹽，草酸鹽及構成矽酸鹽磷光體的金屬元素之類似物，或金屬元素的氧化物。該等金屬元素可藉由習知的技術獲得。

在本發明的方法中，金屬化合物的混合物可藉由一種一般工業上使用的混合方法混合每個金屬化合物而獲得。可應用任何乾式或濕式混合方法。乾式混合方法的混合裝置可為一種例如球磨機，V-混合機，攪拌器及其類似物的裝置。濕式混合可藉由加入水或有機溶劑及使用球磨機或攪拌器進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

當進行濕式混合時，直接或在藉由一種例如過濾，離心及其類似的方法從液體中分離固體之後乾燥所獲得的混合物。乾燥溫度較佳在 20 至 300°C 的範圍內，及更佳為 90 至 200°C。當直接乾燥混合物時，乾燥的方法包括蒸發和噴霧乾燥，其中進行乾燥同時製粒。

在本發明的製備方法中，作為鍛燒金屬化合物混合物的最大可達到溫度較佳在從 1000°C 至 1400°C 的範圍內。在鍛燒期間，將溫度保持在 1000°C 至 1400°C 範圍內的時間較佳為從 0.5 至 50 小時。當金屬化合物的混合物包括在高溫下分解及轉化成氧化物的化合物，例如金屬元素的氫氧化物，碳酸鹽，硝酸鹽，鹵酸鹽，草酸鹽時，在鍛燒之前混合物可在 600°C 至 900°C 的溫度範圍內進行前鍛燒。在鍛燒的步驟中，例如，原料可填入氧化鋁器皿中並且在所需要的氣體組成物的大氣及上述溫度下鍛燒。此外，助熔劑例如氧化硼，氟化鋁及類似物可視要選擇性加入原料中以便促進鍛燒，藉此可獲得具有較高結晶度及較高亮度的矽酸鹽磷光體。

例如，當稱重，混合與鍛燒金屬化合物的原料以獲得一種以組成式 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}$ 表示的磷光體化合物（其為藍色磷光體）時，金屬化合物原料的混合物可在還原大氣下，於 1000°C 至 1400°C 的溫度內鍛燒 0.5 至 40 小時一次或更多次。在還原大氣下鍛燒的方法包括一種在氮與氫的混合大氣，或在稀有氣體與氫的混合大氣下鍛燒的方法。這些大氣可包括水蒸氣。該混合物在空氣大氣之下於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

1000°C 至 1400°C 的溫度鍛燒之後，可在還原大氣下於 1000°C 至 1400°C 的溫度再次鍛燒。

藉由上述方法獲得的磷光體可藉由使用球磨機，噴射磨機及其類似物壓碎，或可用水及類似物洗滌。磷光體可被分類。可進行再鍛燒以便改良所得磷光體的結晶度。藉由本發明方法獲得的矽酸鹽磷光體的主要粒子的聚集狀態比藉由已知的方法獲得的磷光體弱，因此可能省略後處理例如壓碎。

藉由本發明方法獲得的矽酸鹽磷光體包含不少於 80 重量%的具有不超過 $5\mu\text{m}$ 之主要粒子直徑的粒子，且主要粒子直徑有時小於藉由已知方法獲得的矽酸鹽磷光體之主要粒子直徑。因為有效地減少磷光體的主要粒子直徑，所以藉由本發明方法製備的磷光體可有效地應用在 PDP 的顯示晶胞的微—放電空間的內表面上，及可製備發射式顯示器例如具有高發射亮度的 PDP。此外，可能是因為金屬元素在磷光體中的均勻組成分配，造成藉由本發明方法獲得的矽酸鹽磷光體具有高顏色純度。

藉由本發明方法獲得的矽酸鹽磷光體在真空紫外線激發（其較佳用於真空紫外線激發光發射元件如 PDP，稀有氣體燈及其類似物）下具有高亮度。此外，藉由本發明方法獲得的矽酸鹽磷光體不僅在真空紫外線激發下顯示極佳的發射性，且在紫外線，陰極射線或 X-射線激發下也顯示極佳的發射性。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(7)

實例

下文藉由參考實例詳細解譯本發明，且本發明不限制於該等實例。

實例 1

使用具有 $210 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積的氧化矽 (SiO_2) (由瓦庫純化學工業公司製造，目錄編號 192-09071)，混合碳酸鈣原料 (CaCO_3 ，由瓦庫純化學工業公司製造)，碳酸鋇 (SrCO_3 ，由瓦庫純化學工業公司製造)，氧化鎔 (Eu_2O_3 ，由實依速化學公司製造)，鹼式碳酸鎂 ($(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，由瓦庫純化學工業公司製造) 及上述 SiO_2 以便 $\text{CaCO}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : (\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 的莫耳比為 $0.855 : 0.095 : 0.025 : 0.2 : 2$ ，且所得的混合物在包括 2 體積 % H_2 的 Ar 大氣下、於 1200°C 鍛燒 2 個小時。因而獲得以組成式 $\text{Ca}_{0.855}\text{Sr}_{0.095}\text{Eu}_{0.05}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ 表示的磷光體化合物。所得磷光體的主要粒子直徑不超過 $1.5 \mu\text{m}$ ，藉由掃描電子顯微鏡獲得之磷光體粒子相片測量。在 6.7Pa (5×10^{-2} 托) 的真空管中使用 exima 146 nm 燈 (由優稀歐公司製造，H0012 型) 以紫外線照射此磷光體，且在顏色調整之後的亮度為 $18 \text{ cd}/\text{m}^2$ 。發射的顏色目視辨認為具有高顏色純度的藍色。

實例 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

使用具有 $51 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積的氧化矽 (SiO_2) (由尼蓬 aerosil 公司製造, 等級號 50), 混合碳酸鈣原料 (CaCO_3 , 由瓦庫純化學工業公司製造), 碳酸鋇 (SrCO_3 , 由瓦庫純化學工業公司製造), 氧化鎔 (Eu_2O_3 , 由實依速化學公司製造), 鹼式碳酸鎂 ($(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 由瓦庫純化學工業公司製造) 及上述 SiO_2 以便 $\text{CaCO}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : (\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 的莫耳比為 $0.855 : 0.095 : 0.025 : 0.2 : 2$, 且所得混合物在包括 2 體積 % H_2 的 Ar 大氣下於 1200°C 鍛燒 2 個小時。因而獲得以組成式 $\text{Ca}_{0.855}\text{Sr}_{0.095}\text{Eu}_{0.05}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ 表示的磷光體化合物。所獲得的磷光體的主要粒子直徑不超過 $2 \mu\text{m}$, 藉由掃描電子顯微鏡獲得之磷光體粒子相片測量。在 6.7Pa (5×10^{-2} 托) 的直空管中使用 exima 146 nm 燈 (由優稀歐公司製造, H0012 型) 以紫外線照射此磷光體, 且在顏色調整之後的亮度為 $17 \text{ cd}/\text{m}^2$ 。發射的顏色目視辨認為具有高顏色純度的藍色。

實例 3

使用具有 $0.3 \mu\text{m}$ 的平均粒子直徑, $15.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積及 1.0 的長直徑/短直徑的比例之球形氧化矽 (SiO_2 , 由艾迪美迪克公司製造), 混合碳酸鈣原料 (CaCO_3 , 由瓦庫純化學工業公司製造), 碳酸鋇 (SrCO_3 , 由瓦庫純化學工業公司製造), 氧化鎔 (Eu_2O_3 , 由實依速化學公司製造), 鹼式碳酸鎂 ($(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

由瓦庫純化學工業公司製造)及上述 SiO_2 以便 CaCO_3 : SrCO_3 : Eu_2O_3 : $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: SiO_2 的莫耳比為 0.855 : 0.095 : 0.025 : 0.2 : 2, 且所得混合物在包括 2 體積 % H_2 的 Ar 大氣下、於 1200°C 鍛燒 2 個小時。因而獲得以組成式 $\text{Ca}_{0.855}\text{Sr}_{0.095}\text{Eu}_{0.05}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ 表示的磷光體化合物。所獲得的磷光體的主要粒子直徑不超過 $5\mu\text{m}$, 藉由掃描電子顯微鏡獲得之磷光體粒子相片測量。在 6.7Pa (5×10^{-2} 托) 的直空管中使用 exima 146 nm 燈(由優稀歐公司製造, H0012 型)以紫外線照射此磷光體, 且在顏色調整之後的亮度為 $13\text{cd}/\text{m}^2$ 。

比較例 1

在與實例 1 相似的方法備製磷光體, 除了使用具有 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積的氧化矽 (SiO_2) (由瓦庫純化學工業公司製造, 目錄編號 199-00625) 之外。顏色調整後, 以與實例 1 相似的方法測量之亮度為 $9\text{cd}/\text{m}^2$ 。發射的顏色目視辨認為鮮綠色和偏離純藍色。

本發明可提供一種具有高亮度的矽酸鹽磷光體。該矽酸鹽磷光體在真空紫外線激發下具有高亮度且因此為一種用於真空紫外線激發光發射元件如 PDP, 稀有氣體燈及其類似物的較佳磷光體。本發明的製造方法在工業上極為有用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 製備矽酸鹽磷光體的方法)

本發明之目的為提供一種製備具有高亮度之矽酸鹽磷光體的方法。此目的藉由包括鍛燒金屬化合物之混合物的步驟之製備矽酸鹽磷光體的方法達成，其中金屬化合物之一為具有不少於 $10\text{m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積的氧化矽。

英文發明摘要(發明之名稱：METHOD FOR PRODUCING SILICATE PHOSPHOR)

The object of the present invention is to provide a production method for a silicate phosphor having high brightness. This object is achieved by the method for producing a silicate phosphor comprising a step of calcining a mixture of metal compounds, wherein one of the metal compounds is silicon oxide having BET specific surface area of not less than $10\text{ m}^2/\text{g}$.

I285672

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

六、申請專利範圍 1

第 91136169 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 95 年 9 月 29 日修正

1. 一種備製矽酸鹽磷光體的方法，包括鍛燒金屬化合物之混合物的步驟，其中金屬化合物之一者為具有不少於 $10\text{m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積的氧化矽，其中金屬化合物的混合物為矽化合物與一或多種選自 Ca, Sr, Ba, Mg, Eu, Mn 和 Zn 的金屬之化合物的混合物，及

其中矽酸鹽磷光體包括以通式 $m\text{M}^1\text{O}\cdot n\text{M}^2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 表示的化合物（其中 M^1 為一或多種選自 Ca, Sr 和 Ba 的元素， M^2 為一或多種選自 Mg 和 Zn 的元素， m 為從 0.5 至 3.5，與 n 為從 0.5 至 2.5），及一或多種選自 Eu 和 Mn 的元素作為活性劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中 BET 比表面積不超過 $400\text{m}^2/\text{g}$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中 BET 比表面積不少於 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中氧化矽為球形氧化矽。

5. 如申請專利範圍第 4 項的方法，其中氧化矽具有不超過 $50\text{m}^2/\text{g}$ 之 BET 比表面積。

6. 如申請專利範圍第 4 項的方法，其中球形氧化矽之最長直徑對最短直徑的比例為從 1 至 1.5。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

六、申請專利範圍 2

7.如申請專利範圍第6項的方法，其中球形氧化矽之最長直徑對最短直徑的比例為從1至1.3。

8.一種矽酸鹽磷光體，其包含不少於80重量%之具有主要粒子直徑不超過 $5\mu\text{m}$ 的粒子，及藉由包括鍛燒金屬化合物的混合物之步驟的方法予以獲得其中金屬化合物之一者為具有不少於 $10\text{m}^2/\text{g}$ 之BET比表面積的氧化矽，其中金屬化合物的混合物為矽化合物與一或多種選自Ca，Sr，Ba，Mg，Eu，Mn和Zn的金屬之化合物的混合物，及

其中矽酸鹽磷光體包括以通式 $m\text{M}^1\text{O}\cdot n\text{M}^2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 表示的化合物（其中 M^1 為一或多種選自Ca，Sr和Ba的元素， M^2 為一或多種選自Mg和Zn的元素， m 為從0.5至3.5，與 n 為從0.5至2.5），及一或多種選自Eu和Mn的元素作為活性劑。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂