

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94190080.0

[45]授权公告日 2000 年 2 月 2 日

[11]授权公告号 CN 1049000C

[22]申请日 1994.2.25 [24]颁证日 1999.11.6

[21]申请号 94190080.0

[30]优先权

[32]1993.2.26 [33]JP [31]37993/93

[86]国际申请 PCT/JP94/00305 1994.2.25

[87]国际公布 WO94/19422 日 1994.9.1

[85]进入国家阶段日期 1994.10.26

[73]专利权人 株式会社东芝

地址 日本神奈川县川崎市

[72]发明人 杉本裕司 清水洋平

[56]参考文献

CN1064301A 1992.9.9 CO9K11/81

JP56-99276 1981.8.10 CO9K11/47

JP58-127777 1983.7.29 CO9K11/08

审查员 黄 庆

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

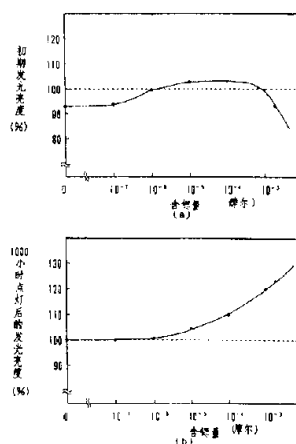
代理人 全 菁

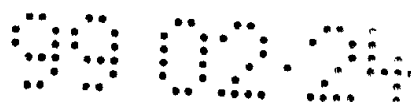
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 荧光体及使用该荧光体的荧光灯

[57]摘要

本发明涉及相对于由通式： $(L_{1-x}Eu_x)_2O_3$ (式中 L 表示选自 稀土元素中的至少一种元素, X 值在 $0.01 \leq X \leq 0.2$ 的范围内) 表示的 铕激活稀土类氧化物荧光体 1 摩尔, 按各自为 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 摩尔范围 同时含有磷和选自 镁、钙、镨、和钡中至少一种碱土金属的红色发光荧光体。该红色发光的荧光体, 具有初期发光亮度(效率)高, 而且点灯过程中的效率 降低很少的性质。荧光灯是在玻璃管内壁面上被覆形成含有至少作为红色发光 成分的上述荧光体的荧光体层, 可以抑制发光效率和发光色度的 经时变化。





权 利 要 求 书

1.一种荧光体, 由以下成分组成:

由通式 $(L_{1-x}Eu_x)_2O_3$ 表示的铕激活的稀土氧化物, 其中 L 表示选自稀土元素中的至少 1 种元素, X 值在 $0.01 \leq X \leq 0.20$ 的范围内;

磷;

选自镁、钙、锶和钡中的至少 1 种碱土金属;

其中所说的磷和碱土金属以相对于 1 摩尔铕激活的稀土氧化物分别为 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 摩尔的范围存在。

2.根据权利要求 1 的荧光体, 其中稀土金属元素 L 是选自钇、钆、镧及铈中的至少 1 种元素。

3.根据权利要求 2 的荧光体, 其中稀土金属元素 L 是选自钇、钆中的至少 1 种元素。

4.根据权利要求 1 的荧光体, 其中碱土金属是镁。

5.根据权利要求 1 的荧光体, 其中碱土金属是钙。

6.根据权利要求 1 的荧光体, 其中碱土金属是锶。

7.根据权利要求 1 的荧光体, 其中碱土金属是钡。

8.一种荧光灯, 包括:

一只玻璃管和形成在该玻璃管的内壁面上的荧光体层;

其中所说的荧光体层含有至少 1 种红色发光成分, 所说红色发光成分 由以下成分组成:

由通式 $(L_{1-x}Eu_x)_2O_3$ 表示的铕激活的稀土氧化物, 其中 L

表示选自稀土元素中的至少 1 种元素, X 值在 $0.01 \leq X \leq 0.20$ 的范围内;

磷;

选自镁、钙、锶和钡中的至少 1 种碱土金属;

其中所说的磷和碱土金属以相对于 1 摩尔铕激活的稀土氧化物分别为 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 摩尔的范围存在。

9. 根据权利要求 8 的荧光灯, 该荧光灯被用作三波长域发光型荧光灯。

说明书

荧光体及使用该荧光体的荧光灯

本发明涉及铕激活稀土类氧化物荧光体及使用该荧光体的荧光灯，特别是涉及具有高效率和高显色性，适合于三波长域发光型荧光灯用的红色发光荧光体，及使用该荧光体的荧光灯。

众所周知，铕激活氧化钇荧光体($Y_2O_3:Eu$)，由电子射线及紫外线激发的发光亮度，发光色等的荧光特性优良，因此作为彩色阴极射线管用的红色发光成分荧光体，以及作为三波长域发光型荧光灯用红色发光成分荧光体使用。

此外，以提高这种铕激活稀土类氧化物荧光体的发光效率为目的，迄今为止研究了各种熔剂。例如磷酸锂(参照特开昭 56—99276 号公报)，碱土金属硼酸盐(参照 55—161883 号公报)、磷酸铝(参照特开昭 58—52382 号公报)、硼酸钡(参照特开昭 59—45384 号公报)、碱土金属氧化物(参照特开昭 58——127777 号公报)、氟化钡、氟化镁(参照特开昭 61—266488 号公报)等化合物，被提议作为铕激活氧化钇荧光体的熔剂

由于使用了上述熔剂，荧光体粒子大大地成长，使用这种荧光体的荧光灯其初期发光效率提高，然而，由于以下原因产生随着点灯时间增长其发光效率缓慢降低的问题。

也就是，通常的荧光体制造(合成)工序中有清洗工序，一般要通过该清洗工序来除去熔剂，但在用上述这类熔剂制得的荧光体上残留微量的熔剂成分，该残留的熔剂成分与玻璃或水银之类的荧光灯构成物质缓慢反应，因此随着点灯时间增长就会产生发光效率降低的现象。

如上所述，红色发光成分荧光体的发光效率一旦经时地降低，不仅作为荧光灯的发光亮度降低，例如在三波长域发光型荧光灯中，还会导致发光色度的变化，使荧光灯的品质大幅降低。

本发明的目的在于提供一种初期发光亮度(效率)高、而且点

灯过程中的效率降低很慢的红色发光荧光体。此外，本发明的另一目的还在于通过使用这种荧光体，提供一种能抑制发光亮度和发光色度的经时变化、高显色性且高发光亮度的荧光灯。

本发明者们为了提高铕激活稀土类氧化物荧光体的发光效率，进而防止发光效率经时地降低，对残留熔剂一再进行了各种研究。其结果发现，通过在一定范围内同时含有磷和碱土金属，就能防止残留熔剂成分和荧光灯构成物质的反应，从而大大地减少乃至抑制铕激活稀土类氧化物荧光体随点灯时间增长而引起的发光效率降低。

本发明是基于上述认识而完成的发明。本发明荧光体的特征是基本上由通式 (1) 表示的铕激活稀土类氧化物荧光体，



(式中，L 表示选自稀土元素中的至少一种元素，X 值在 $0.01 \leq X \leq 0.20$ 的范围内)，相对于上述铕激活稀土类氧化物荧光体 1 摩尔，含有磷和选自镁、钙、锶及钡中的至少一种碱土金属，其含量范围各自为 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 摩尔。

此外，本发明的荧光灯的特征是，在具备被覆在玻璃管内壁面上而形成的荧光体层的荧光灯中包含，上述荧光体层，其中，相对于基本上由上述 (1) 式表示的铕激活稀土类氧化物 1 摩尔，含有磷和选自镁、钙、锶及钡中的至少一种碱土金属，其含量范围各自为 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 摩尔的荧光体，至少作为红色发光成分。

本发明的荧光体，基本上是由 3 价的铕激活的稀土类氧化物荧光体构成的。上述 (1) 式中的 L 元素，表示是含钇的稀土元素，具体可例举从钇 (Y)，钆 (Gd)、镧 (La) 及镱 (Lu) 中选择出来的至少一中稀土元素。铕激活稀土类氧化物荧光体中的铕量，即作为上述 (1) 式中的 X 值，规定在 $0.01 \sim 0.20$ 的范围内。如果铕量作为 X 值不足 0.01 时，激活剂浓度过低，则发光强度不够，而如果超过 0.20，则由于浓度消光而使发光亮度降低。

在本发明的荧光体中，相对于上述 (1) 式表示的由 3 价铕激活的稀土类氧化物荧光体，磷和碱土金属的含有比例成为重要因素。磷和碱土金属，相对于上述荧光体 1 摩尔，各自按 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 摩尔

的比例同时含有是很重要的。

相对于上述铕激活稀土类氧化物荧光体 1 摩尔，磷或碱土金属中任何一种元素如果少于 10^{-6} 摩尔，则初期的发光亮度变低。另一方面，如果这些元素中的任一种元素的含量超过 10^{-3} 摩尔，则发光效率大大降低。由于将磷和碱土金属的含量规定为相对于荧光体 1 摩尔，各自为 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 摩尔，在磷和碱土金属之间产生稳定的化合物，从而满足高发光亮度，并能抑制发光效率随时间增长而降低。磷和碱土金属含量的优选范围是，相对于上述铕激活稀土类氧化物荧光体 1 摩尔，各自为 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 摩尔的比例。

作为与磷一起含在荧光体中的碱土金属，如果是选自镁、钙、锶和钡中的至少一种，即可获得上述效果，但从初期发光亮度和发光亮度的经时变化等观点考虑，上述碱土金属中特别优选钡和钙。

本发明的红色发光荧光体，例如可按以下方法制造。

也就是，首先分别准备氧化钇之类的稀土类氧化物和各添加成分的初始原料。此处，作为铕源，使用氧化物和碳酸盐等；作为磷源，使用 Mg、Ca、Sr、Ba 之类碱土金属的磷酸盐和磷酸氢化物等。此外，作为碱土金属源，使用其氧化物、或氢氧化物、碳酸盐等高温下容易变成碱土金属氧化物的化合物。

在化学计量上满足上述 (1) 式的同时，称取上述各初始原料，其条件为：相对于上述 (1) 式表示的铕激活稀土类氧化物荧光体 1 摩尔，同时含有 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 摩尔的磷和 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 摩尔的碱土金属，充分混合后得到荧光体原料混合物。混合操作可用球磨机、搅拌机、乳钵等干式进行，也可用水或乙醇等湿式进行。

本发明的荧光体中，如上所述，在铕激活稀土类氧化物荧光体的制造工序中，可以是作为各自的初始原料，积极添加磷源和碱土金属源使其含有这些元素；也可以是将磷和碱土金属作为熔剂添加，并调节它们的残存量。也就是，还可以在荧光体原料混合物中添加氧化磷 (P_2O_5)、磷酸锂、磷酸铝等含磷的熔剂，和碱土金属的硼酸盐、氟化物，氧化物等含碱土金属的熔剂，并通过调整它们的添加量和制造工序，使得磷和碱土金属在最终制得的荧光体中的含量在上

述范围内。此外，还可以一部分使用上述熔剂的同时，另一部分作为初始原料添加，制得本发明荧光体。

然后，将上述荧光体原料混合物充填在氧化铝坩埚、石英坩埚等耐热容器中进行焙烧。焙烧，是在空气中（氧化性气氛）、氮气气氛、氩气气氛等中性气氛中，或含少量氢的氮气气氛等还原性气氛中，于 1000°C — 1350°C ，优选 1200°C ~ 1300°C 温度，进行一次或数次焙烧。焙烧时间，根据充填在耐热容器中的荧光体原料混合物的数量、焙烧温度而异，但一般说来，在上述焙烧温度范围内，焙烧时间以0.5~6小时为宜，优选1~4小时。焙烧后，将所得焙烧物粉碎、清洗（用水、弱无机酸、弱碱、弱有机酸等进行）、干燥、筛分等、施以荧光体制造工序中通常采用的各项操作，制得本发明的荧光体。

本发明的荧光灯具有至少含上述本发明荧光体作为红色发光成分的荧光体层。上述荧光体层，可以用本发明的荧光体单独构成，也可以用本发明的红色发光荧光体和蓝色发光荧光体和绿色发光荧光体的混合荧光体，还可根据需要添加深红色发光荧光体和蓝绿色发光荧光体等的混合荧光体等构成，可采用各种形态。

本发明的荧光灯特别适合于使用上述那种混合荧光体的，所谓三波长域发光型荧光灯。适用于这种三波长域发光型荧光灯的情况下，除红色发光荧光体之外，还可使用以前就已知的各种蓝色发光荧光体和绿色发光荧光体等。

以下简单说明附图。

图1示出按本发明实施例制成的荧光灯结构的部分剖面图。图2所示曲线表示使用按本发明实施例和对比例荧光体的荧光灯的特性，图(a)示出含磷为 10^{-5} 摩尔的铕激活氧化钇荧光体的铕含量和初期发光亮度之间的关系，图(b)同样示出铕含量和1000小时点灯后的发光亮度之间的关系。图3所示曲线表示使用按本发明其他实施例和对比例荧光体的荧光灯的特性，图(a)示出含钆为 10^{-5} 摩尔的铕激活氧化钇荧光体的磷含量和初期发光亮度之间的关系，图(b)同样示出磷含量和1000小时点灯后的发光亮度之间的关系。图

4 所示曲线表示使用按本发明其它实施例和对比例荧光体的荧光灯的特性, 图 (a) 示出含磷为 10^{-5} 摩尔的铕激活氧化钇荧光体的镁含量和初期发光亮度之间的关系, 图 (b) 同样示出镁含量和 1000 小时点灯后的发光亮度之间的关系。图 5 所示曲线表示使用按本发明其它实施例和对比例荧光体的荧光灯的特性, 图 (a) 示出含钙为 10^{-5} 摩尔的铕激活氧化钇荧光体的磷含量和初期发光亮度之间的关系, 图 (b) 同样示出磷含量和 1000 小时点灯后的发光亮度之间的关系。

以下对本发明的实施例进行说明。

实施例 1~4

在制造由组成式: $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ 表示的铕激活钇荧光体时, 在初始原料中按各自适当的比率混入磷源和铈源, 然后规定磷含量为一定量, 同时变化铈含量, 从而制得许多种的荧光体。

具体做法是, 称取氧化钇 $[Y_2O_3]$ 214.7g 和氧化铕 $[Eu_2O_3]$ 17.6g, 向其中添加磷酸氢 $[(NH_4)_3HPO_4]$ 0.015g, 进而变化其添加量添加氧化铈 $[SrO]$, 将它们充分混合后, 充填在氧化铝坩埚中, 于氧化气氛中 $1350^{\circ}C$ 下焙烧。对如此得到的焙烧物, 进行粉碎、分散, 清洗、干燥、筛分等通常处理, 从而制得荧光体。

于是, 相对于由上述组成式表示的铕激活氧化钇荧光体 1 摩尔, 除含磷 10^{-5} 摩尔外, 还按以下比例进一步含有铈: 10^{-7} 摩尔 (对比例 1), 10^{-6} 摩尔 (实施例 1)、 10^{-5} 摩尔 (实施例 2)、 10^{-4} 摩尔 (实施例 3)、 10^{-3} 摩尔 (实施例 4)、 2×10^{-3} 摩尔 (对比例 2)。

然后, 分别使用由实施例 1~4 和对比例 1、2 得到的各荧光体, 按常规方法制作图 1 中示出的荧光灯 (FL20SS/18)。在图 1 示出的荧光灯 1 中, 在玻璃管 2 的内壁面 2a 上被覆形成荧光体层 3。玻璃管 2 内封入按规定电压放电用气体, 即水银和氩之类稀有气体的混合气体。玻璃管 2 的两端部, 分别装有电极 4, 在这些电极 4 间施加规定的电压, 利用激发源使荧光层 3 发光。

分别测定由此制得的各荧光灯的初期发光亮度和 1000 小时点灯后的发光亮度。将这些测定结果示于图 2 的 (a)、(b) 中。这些

曲线中，发光亮度用将不含磷和铈的铕激活氧化钇荧光体 ($Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$) 的发光亮度规定为 100 时的相对值 (%) 来表示。

从图 2 示出的曲线可清楚地看出以下几点。也就是，从初期发光亮度观点来看，希望相对于铕激活氧化钇荧光体 1 摩尔，规定铈的含量在 10^{-3} 摩尔以下；但从 1000 小时点灯后的发光亮度观点来看，希望在 10^{-6} 摩尔以上。总的来说，可确认由于使用同时含有 10^{-5} 摩尔磷和 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 摩尔铈的各实施例荧光体，就可得到初期发光亮度和 1000 小时点灯后的发光亮度都很优良的荧光灯。

实施例 5~8

按照实施例 1 方法制作各种荧光体，该荧光体是通过适当调整各初始原料的混合比率，使其相对于组成式： $(Y_{0.94}Eu_{0.06})_2O_3$ 表示的铕激活氧化钇荧光体 1 摩尔，除含有钡 10^{-5} 摩尔外，还按以下比例含有磷： 10^{-7} 摩尔（对比例 3）、 10^{-6} 摩尔（实施例 5）、 10^{-5} 摩尔（实施例 6）、 10^{-4} 摩尔（实施例 7）、 10^{-3} 摩尔（实施例 8）、 2×10^{-3} 摩尔（对比例 4）。

然后，分别使用由实施例 5~8 和对比例 3、4 得到的各种荧光体，按常规方法制作与实施例 1 相同的荧光灯 (FL20SS/18)。分别测定这些荧光灯的初期发光亮度和 1000 小时点灯后的发光亮度。图 3 的 (a) 和 (b) 中示出这些测定结果。这些曲线中，发光亮度用将不含磷和钡的先有技术铕激活氧化钇荧光体 ($Y_{0.94}Eu_{0.06})_2O_3$ 的发光亮度规定为 100 时的相对值 (%) 来表示。

从图 3 示出的曲线可清楚地看出，由于采用了相对于铕激活氧化钇荧光体 1 摩尔，同时含有 10^{-5} 摩尔钡和 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 摩尔磷的各实施例荧光体，则能获得初期发光亮度及 1000 小时点灯后的发光亮度皆优良的荧光灯。

实施例 9~12

按照实施例 1 方法制作各种荧光体，该荧光体是通过适当调整各初始原料的混合比率，使其相对于组成式： $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ 表示的铕激活氧化钇荧光体 1 摩尔，除含有磷 10^{-5} 摩尔外，还按以下比例含有镁： 10^{-7} 摩尔（对比例 5）、 10^{-6} 摩尔（实施例 9）、 10^{-5} 摩尔

(实施例10)、 10^{-4} 摩尔(实施例11)、 10^{-3} 摩尔(实施例12)、 2×10^{-3} 摩尔(对比例6)。

然后,分别使用由实施例9—12和对比例5、6得到的各种荧光体,按常规方法制作与实施例1相同的荧光灯(FL 20SS/18)。分别测定这些荧光灯的初期发光亮度和1000小时点灯后的发光亮度。图4的(a)和(b)中示出这些测定结果。这些曲线中,发光亮度用将不含磷和镁的先有技术铕激活氧化钇荧光体($Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$)的发光亮度规定为100小时的相对值(%)来表示。

从图4示出的曲线可清楚地看出,由于采用了相对于铕激活氧化钇荧光体1摩尔,同时含有 10^{-5} 摩尔磷和 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 摩尔镁的各实施例荧光体,则能获得初期发光亮度及1000小时点灯后的发光亮度皆优良的荧光灯。

实施例13—16

按照实施例1的方法制作各种荧光体,该荧光体是通过适当调整各初始原料的混合比率,使其相对于组成式: $(Y_{0.93}Eu_{0.07})_2O_3$ 表示的铕激活氧化钇荧光体1摩尔,除含有钙 10^{-5} 摩尔外,还按以下比例含有磷: 10^{-7} 摩尔(对比例7)、 10^{-6} 摩尔(实施例13), 10^{-5} 摩尔(实施例14)、 10^{-4} 摩尔(实施例15)、 10^{-3} 摩尔(实施例16)、 2×10^{-3} 摩尔(对比例8)。

然后,分别使用由实施例13—16和对比例7、8得到的各种荧光体,按常规方法制作与实施例1相同的荧光灯(FL 20SS/18)。分别测定这些荧光灯的初期发光亮度和1000小时点灯后的发光亮度。图5的(a)和(b)中示出这些测定结果。这些曲线中,发光亮度用将不含磷和钙的先有技术铕激活氧化钇荧光体($(Y_{0.93}Eu_{0.07})_2O_3$)的发光亮度规定为100时的相对值(%)来表示。

从图5示出的曲线可清楚地看出,由于采用了相对于铕激活氧化钇荧光体1摩尔,同时含有 10^{-5} 摩尔钙和 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 摩尔磷的各实施例荧光体,则能获得初期发光亮度及1000小时点灯后的发光亮度皆优良的荧光灯。

实施例17

按与实施例2同样的方法制作由组成式： $(\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ 表示的铕激活氧化钆荧光体，相对于上述铕激活氧化钆荧光体1摩尔，含有磷 10^{-5} 摩尔和铈 10^{-6} 摩尔。

采用所得荧光体，按常规方法制作与实施例1同样的荧光灯(FL 20SS/18)。分别测定这些荧光灯的初期发光亮度和1000小时点灯后的发光亮度。其结果是，相对于不含磷和铈的先有技术铕激活氧化钆荧光体 $(\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ 的发光亮度100，各自可获得102，103的良好值。

由该实施例可清楚地看出，由于铕激活氧化钆荧光体中同时含有磷和铈，则可获得初期发光亮度及1000小时点灯后的发光亮度皆优良的荧光灯。

实施例18

按与实施例2同样的方法制作由组成式： $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ 表示的铕激活稀土类氧化物荧光体，相对于上述铕激活稀土类氧化物荧光体1摩尔，含有磷 10^{-5} 摩尔和铈 10^{-6} 摩尔。

使用制得的荧光体，按常规方法制作与实施例1同样的荧光灯(FL 20SS/18)，分别测定初期发光亮度和1000小时点灯后的发光亮度。其结果是，相对于不含磷和铈的先有技术铕激活稀土类氧化物荧光体 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ 的发光亮度100，各自可获得101，102的良好值。

由该实施例可清楚地看出，由于铕激活稀土类氧化物荧光体中皆含有磷和铈，则可获得初期发光亮度和1000小时点灯后的发光亮度同时优良的荧光灯。

在上述各实施例中，是对本发明适用于使用氧化钇和氧化钆等稀土类氧化物荧光体的例子进行说明，但除这些以外，在使用氧化镧(La_2O_3)、氧化镨(Lu_2O_3)以及它们的混晶(例如 $(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ 等)的稀土类氧化物荧光体时，也获得同样的本发明效果。

如以上说明，按照本发明，就能提供呈高发光亮度，而且点灯中的发光亮度经时劣化很少的红色发光荧光体。将这种荧光体作为三波长域发光型荧光灯等的红色发光成分使用，不仅呈现出高的发

光亮度，而且可以实现在点灯过程中的经时稳定性方面优良的荧光灯。

图1

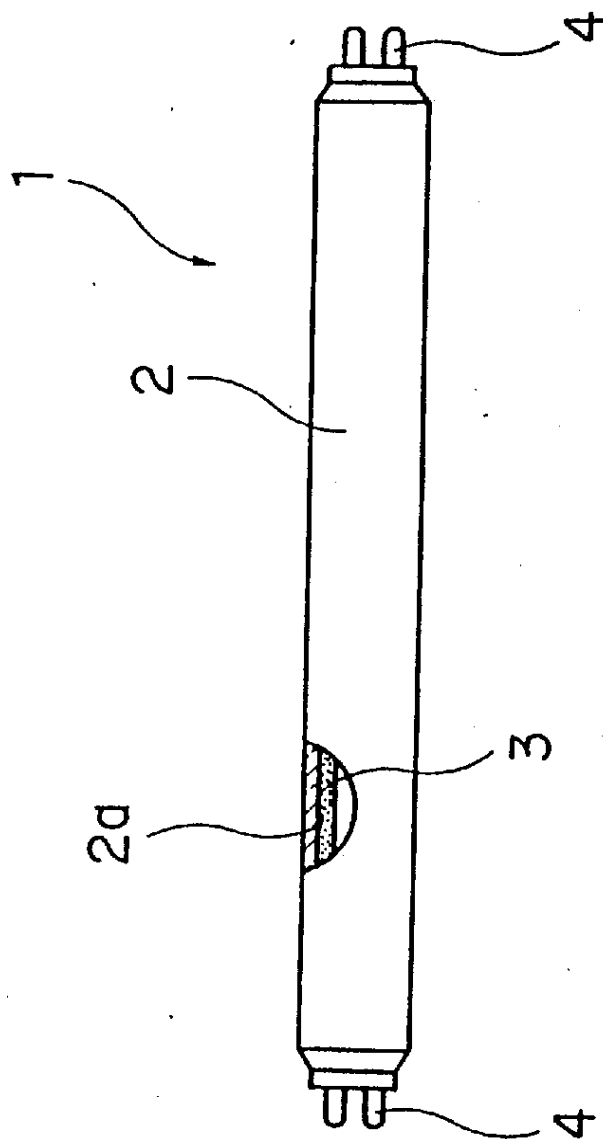


图 2

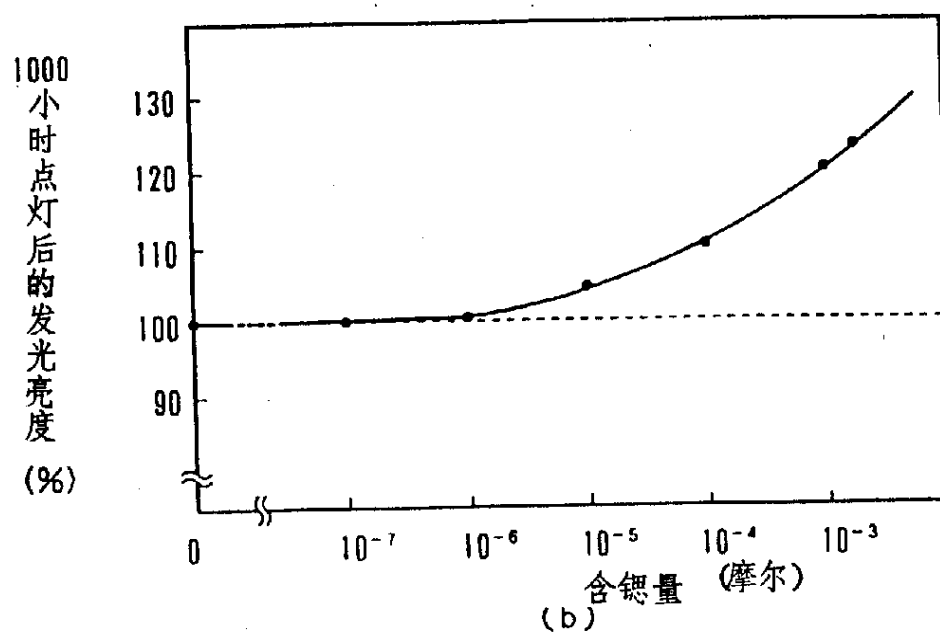
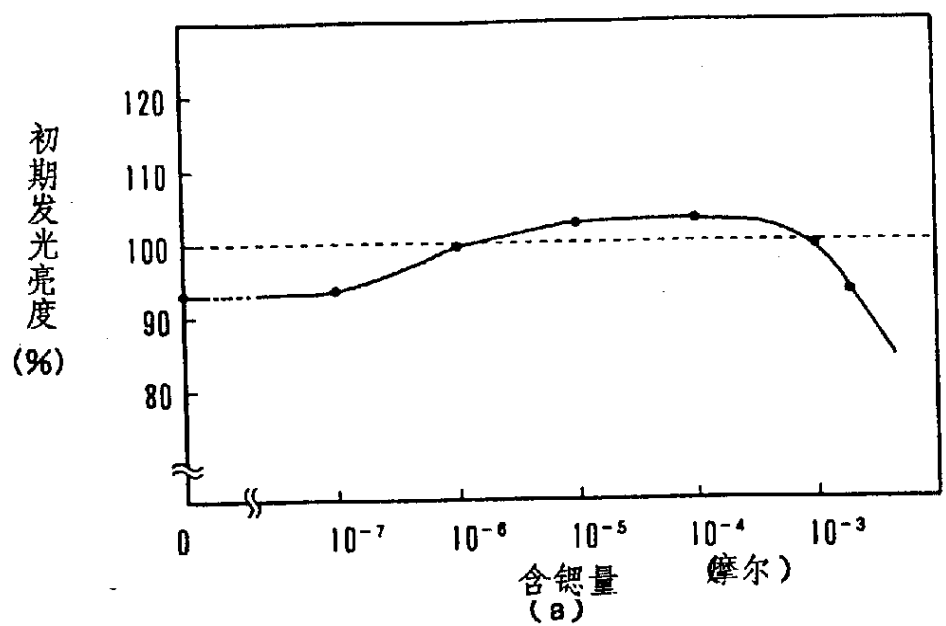


图 3

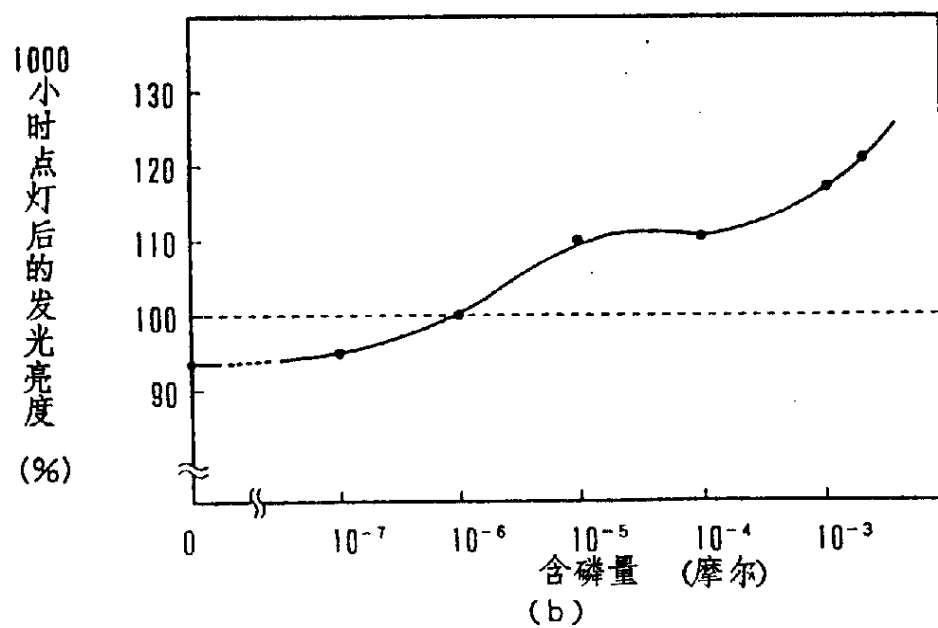
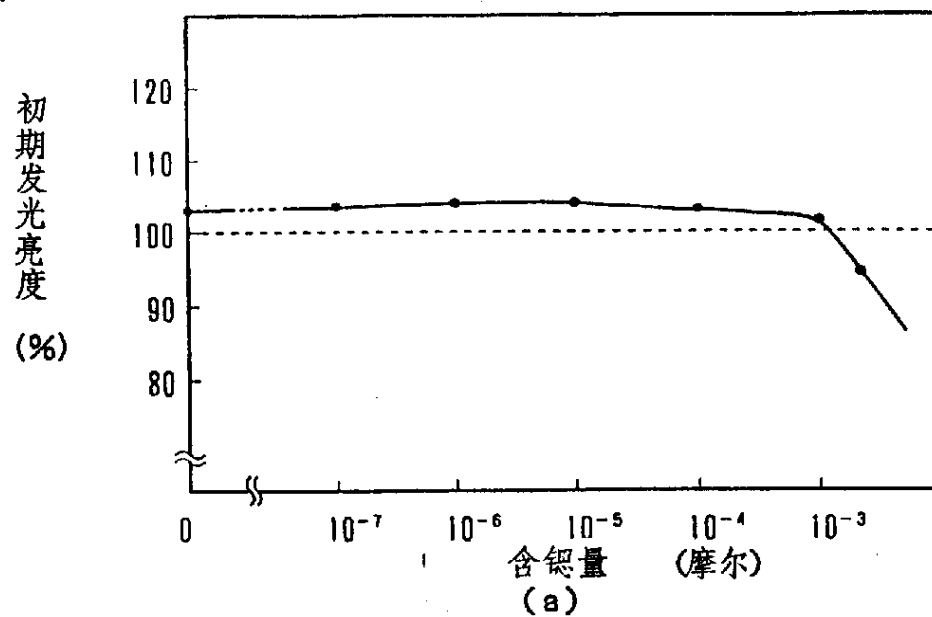


图 4

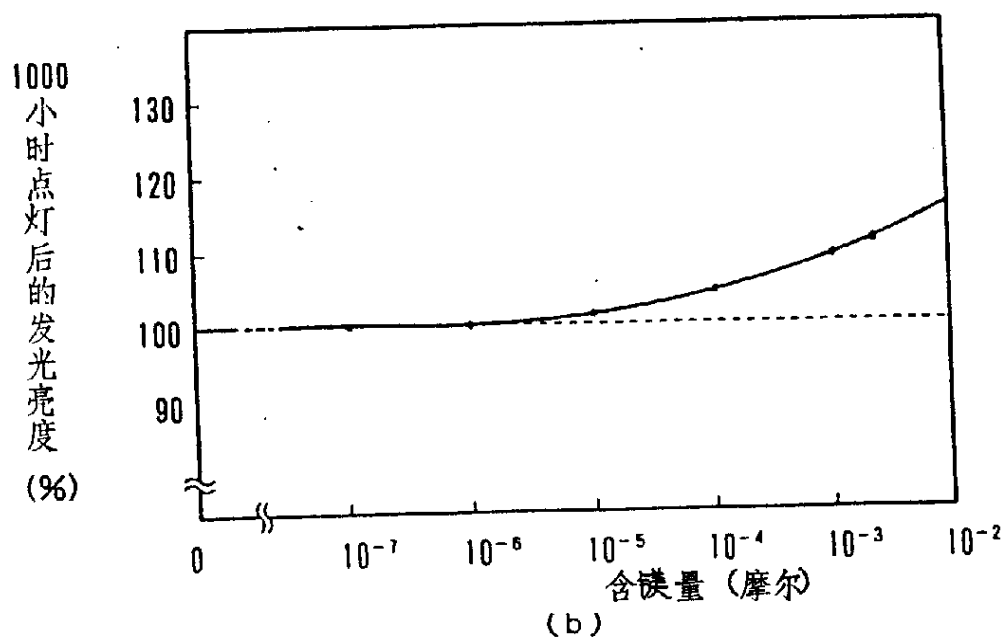
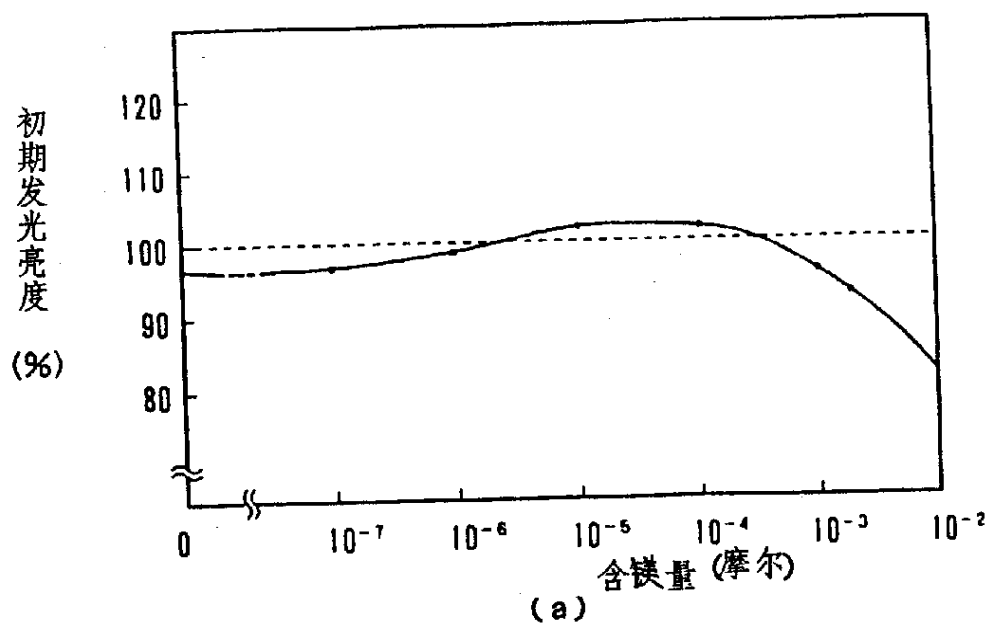


图 5

