



[12] 发明专利说明书

[21] 专利号 ZL 86108231

[51]Int.Cl⁵

C09K 11/87

[45]授权公告日 1993年5月19日

[24]颁证日 93.4.2

[21]申请号 86108231.1

[22]申请日 86.12.15

[30]优先权

[32]85.12.16[33]JP[31]281.146/85

[32]86.04.17[33]JP[31]87.174/86

[32]86.06.16[33]JP[31]138.343/86

[73]专利权人 化成奥甫脱尼株式会社

地 址 日本东京都

[72]发明人 吉野正彦

[74]专利代理机构 上海专利事务所

代理人 王孙佳

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 发光组成物及其制造方法和用于荧
光灯的用途

[57]摘要

本发明涉及含有荧光体或荧光体原料与碱土类金属的硫酸盐经融着而形成的粒子的发光组成物、该发光组成物的制造方法以及使用该发光组成物的荧光灯。

权利要求书

1.一种发光组成物，该组成物含有由氧化物系荧光体与含量为5%（重量）—95%（重量）的碱土金属硫酸盐融着而形成的粒子，所述的氧化物系荧光体含有稀土类元素及贵金属元素中的至少一种，所述的碱土金属硫酸盐含有钡、锶及钙中的至少一种，且按需要含有作为活化剂的微量元素。

2.根据权利要求1所述的发光组成物，其特征是上述硫酸盐的含量为10~95%（重量）。

3.根据权利要求1所述的发光组成物，其特征是上述碱土金属是钡以及锶中的至少一种，或者是以此为主要的。

4.根据权利要求1所述的发光组成物，其特征是上述荧光体为含有作为活化剂的铕的稀土类氧化物荧光体。

5.根据权利要求1所述的发光组成物，其特征是上述微量元素为铕以及铅中的至少一种。

6.一种发光组成物的制造方法，其特征是，以含有稀土元素以及贵金属元素中的至少一种的氧化物系荧光体或荧光体原料同含量为5%（重量）—95%（重量）的、含有钡、锶以及钙中的至少一种的、且按需要含有作为活化剂的微量元素的碱土金属硫酸盐两者共存的状态，把荧光体或它的活化剂放在至少一种母体原料中进行固熔而得到的该荧光体原料等与碱土金属硫酸盐进行机械地混合，调整，在550℃—1600℃的温度范围内进行烧成。

7.根据权利要求6所述的发光组成物的制造方法，其特征是添加一种作为助熔剂的含有钡、磷以及硼中至少一种的化合物。

8.根据权利要求6所述的发光组成物的制造方法，其特征是上述碱土金属硫酸盐的含量为10~95%（重量）。

9.根据权利要求6所述的发光组成物的制造方法，其特征是上述烧成是在800—1550℃范围的任一温度下进行的。

10.根据权利要求6所述的发光组成物的制造方法，其特征是在含有至少包括一种构成荧光体母体的金属元素的化合物和碱土金属盐这两者的水溶液中把草酸或可溶于水的草酸盐、以及硫酸或可溶于水的硫酸盐溶液一起或分别加入，以如此获得的上述构成母体的金属元素的草酸盐和上述碱土金属

硫酸盐的沉淀物为荧光体原料的主要部分，对该荧光体原料进行烧成。

11.根据权利要求6所述的发光组成物的制造方法，其特征是将由荧光体构成的、或通过把它的活化剂放在至少一种母体原料中进行固溶而得到的发光体原料与碱土金属的硫酸盐进行混合时，把上述碱土金属的硫酸盐以在溶剂中分散的状态下粘着到上述荧光体原料上去，从而形成复合体，再将其干燥，然后再进行烧成。

12.根据权利要求6所述的发光组成物的制造方法，其特征是上述碱土金属的硫酸盐是由它的初级物质构成的。

13.根据权利要求12所述的发光组成物的制造方法，其特征是上述初级物质是碱土金属的化合物与硫酸铵组成的。

14.一种发光组成物用于荧光灯的用途，其特征是，把含有使权利要求1所述的氧化物系荧光体与碱土金属的硫酸盐熔融粘着后形成的粒子的发光组成物作为发光物质而包含在荧光膜中。

15.根据权利要求14所述的发光组成物用于荧光灯的用途，其特征是上述荧光膜含有在430~475nm范围内具有发光最大波长的蓝色发光物质、在520~560nm范围内具有发光最大波长的绿色发光物质、以及在595~630nm范围内具有发光最大波长的红色发光物质。

16.根据权利要求15所述的发光组成物用于荧光灯的用途，其特征是上述荧光膜进一步含有在480~500nm范围内具有发光最大波长的蓝绿色发光物质。

17.根据权利要求15所述的发光组成物用于荧光灯的用途，其特征是上述红色发光物质是由含有一种粒子的发光组成物组成的，这种粒子是通过使含有作为活化剂的铕的稀土氧化物荧光体和碱土金属的硫酸盐熔融粘着而形成的。

18.根据权利要求14所述的发光组成物用于荧光灯的用途，其特征是上述荧光体为含有作为构成母体元素的稀土元素的氧化物系荧光体。

本发明涉及发光组成物及其制造方法和使用该组成物的荧光灯。更具体地说是涉及既是由发光体和碱土类金属的硫酸盐组成的发光组成物、又是虽

大量含有这种非发光物质但仍能维持极高亮度且价格十分低廉的发光组成物、这种组成物的制造方法和把这种发光组成物用作荧光膜的荧光灯。

由于荧光体通常具有能把人眼看不见的激发能变换成可见光这种特殊性能，因此它与单纯的化学材料相比是高价物品。尤其是近几年来，为了满足各种特性，目前已经发展到其原料大量采用稀土类元素和贵金属元素，因而在使用上受到了因价格引起的各种限制，从而产生了最适合的荧光体经常不能为其目的而使用这样的问题。所以人们非常希望这类荧光体的价能够变低。

另一方面，有关这方面的技术，作为与本发明接近的技术，有例如英国专利第 603326 号公报，其中记载到，在荧光灯中，通过在支承体与荧光体之间夹入有良好紫外线反射率的物质就能降低发光物质的使用量。另外，作为这一技术之改进，在美国专利第 4069441 号公报中揭示了一种气体放电灯，其结构是，把由硫酸钡、焦性磷酸钙、氧化镁等紫外线吸收性小的白色物质和荧光体混合后所得的混合物所构成的膜设置在玻璃管侧，然后在其上层叠仅由荧光体所构成的膜，并且使由上述混合物所构成的膜中白色物质对荧光体的比率朝向玻璃管侧逐步变大。此外，作为相关技术的还有特开昭 57-128452 号公报。同样地，其它根据各自的特殊用途（X 射线像变换荧光屏），把荧光体与白色颜料单纯地加以混合的混合物已在美国专利 4039840 号公报、特公昭 56-5478 号公报和特开昭 55-146447 号等公报中得到了揭示。

另外，又例如特公昭 54-37069 公报、特公昭 57-50832 号公报所揭示的碱土类金属的硫酸盐系荧光体（即以碱土类金属的硫酸盐作母体的荧光体）也已为人所知。这些荧光体含有作为活化剂的铅和二价钨，对于激发能它能显示出紫外的或蓝色的发光。

上述发光荧光体与该白色物质的混合物，如从实用水准来考虑，则其发光亮度的低降极大，为了使这种亮度降低减小，以及为了产生其它效果，就得如上述各专利公报所记载的那样要求采取形成特殊层结构等的复杂手段，另外其使用量也往往被限制在百分之几（重量）以下。

如上所述，所有的现有技术都没能做到在几乎不降低发光物质的亮度下能大幅度地降低这些发光

物质的价格，因此，人们强烈要求能够出现这种荧光物质。

本发明的目的是要提供一种几乎不降低对于激发能的亮度的、更惊奇地是甚至可提高其亮度、并且能显著降低发光物质之价格的发光物质。

本发明者为了达到上述目的，对价格低廉的非发光材料和高价的荧光体之组合体进行了种种研究，结果发现，一旦把荧光体与碱土类金属的硫酸盐加以混合并烧成后，就能获得符合上述目的的发光物质，从而就完成了本发明。

本发明是涉及含有把荧光体与碱土类金属的硫酸盐熔融粘着而形成的粒子的发光组成物。

另外，本发明是涉及发光组成物的制造方法，其特征是在荧光体或荧光体原料与碱土类金属的硫酸盐共同存在的状态下进行烧成。

再者，本发明还涉及一种荧光灯，其特征是在荧光膜中含有包含一种粒子的发光组成物，所说的粒子是通过荧光体碱土类金属的硫酸盐熔融粘着而形成的。

图 1 表示在本发明的发光组成物中，使荧光体与碱土类金属的硫酸盐的组成比变化时在紫外线激发下的相对发光亮度与材料费降低率之间的关系，曲线 1 和 2 为本发明的发光组成物，曲线 3 为现有技术的混合物。图 2 显示了在紫外线激发下的荧光体、本发明的发光组成物、本发明以外的发光组成物和混合物等的发光色（x 值）与相对发光亮度之间的关系。图 3 显示了在制造本发明的发光组成物时烧成温度（℃）与相对发光亮度（%）之间的关系。图 4-a 是显示混合物的粒子结构的电子显微镜照片图，图 4-b 和图 4-c 是分别显示了本发明发光组成物之粒子结构的电子显微镜照片图。同样地图 5-a 和图 5-b 以及图 5-c 也是分别显示了本发明发光组成物之粒子结构的电子显微镜照片图。图 6-a 和图 6-b 是分别显示了本发明发光组成物之 X 射线绕射像的图。

以下，将对本发明进行更详细的说明。

本发明的发光组成物，作为一个例子，是如下所述地进行制造的（以下称制法 1）。首先，把荧光体与碱土类金属的硫酸盐进行充分混合，接着在 550~1600℃ 之范围的任一温度下对该混合物进行烧成。

上述本发明中所使用的荧光体，可以使用现有

公知的荧光体中的任何一种,但是从烧成的气体介质等来考虑,实际上主要还是使用在母体元素中含有氧化物、氧硫化物、钒酸盐、硅酸盐、磷酸盐、铝酸盐、硼酸盐等氧的氧化物系列的荧光体。也就是说,适合于在氧气的气体介质、中性气体介质以及弱还原性气体介质中烧成的荧光体。另外,从实用的观点作进一步分析,从材料费的降低效果来看,适用于含有稀土类元素及贵金属元素至少一种的荧光体,特别是越是大量含有这些元素的荧光体,该效果越大。例如,如果把本发明适用于含有在大量实用着的灯用荧光体中其价格最高且为氧化物荧光体的铕作为活化剂的稀土类氧化物荧光体(组成式为 Ln_2O_3 : Eu 荧光体,但 Ln 为 Y、Gd、La、Lu 中的至少一种),那么这一效果就会极大。另外,本发明所说的碱土类金属的硫酸盐为钡(Ba)、锶(Sr)、钙(Ca)、镁(Mg)中的至少一种元素的硫酸盐,作为其代表性的例子有硫酸钡(BaSO_4)、硫酸锶(SrSO_4)、硫酸钙(CaSO_4)等。这些碱土类金属的硫酸盐,通常在与荧光体混合前先采用筛子把凝集块松开,筛分出小颗粒,然后再时行使用。此外,这两者的混合可利用研钵和研磨机等充分地进行,干式和湿式均可。

把这些混合物投入耐热容器,在上述温度下进行烧成,这种烧成通常是在所使用的荧光体与所使用的碱土类金属的硫酸盐的熔点以下的温度下进行,这时的烧成时间为几十分钟至几小时之范围。烧成时的气体介质虽然是使用通常所使用的制造荧光体时的烧成气体介质,任其中也要求具备使碱土类金属的硫酸盐难以产生变化的条件。上述烧成温度最好为 $800\sim 1550^\circ\text{C}$ 之范围。

又,在对上述原料进行混合时,提倡适量地添加一些助熔剂。尤其提倡添加含有钡、磷以及硼元素中至少一种的一个化合物。通过含有这种助熔剂就可获得具有良好亮度和良好颗粒性的发光组成物。

如采用上述制造方法,则通过把荧光体原料与碱土类金属的硫酸盐单纯地以干式或湿式进行混合并烧成就可获得熔融粘着体,但一般说来,碱土类硫酸盐其 1 次粒径为 1μ 左右,而凝聚后就会变成 10μ 以上的大粒子,要把它彻底分散是非常困难的,而将凝聚的大粒子直接与荧光体以及助熔剂混合后烧成时,就会形成巨大的熔融粘着粒子。另

外,如果为了防止此类情况的发生而减少助熔剂或减弱烧成的温度条件,则相反没能与荧光体完全熔融粘着的微细的碱土类硫酸盐的单独粒子却增加了,而这些从发光特性和涂膜特性上来说均不够理想。

现将能够把本发明的发光组物的以适宜的粒径使粒度分布变小来制造的其它制造方法叙述如下(以下称制法 2)。

其特征是,在含有至少包括一种构成荧光体母体的金属元素的化合物和碱土类金属盐的溶液把草酸或可溶于水的草酸盐以及硫酸或可溶于水的硫酸盐溶液一起或分别加入后,获得构成上述母体的金属元素的草酸盐与上述碱土类金属的硫酸盐的沉淀物,以该沉淀物为荧光体原料的主要部分进而对该荧光体原料进行烧成。

作为荧光体材料的稀土材料往往是把氧化物作为主发原料,但作为前处理,一般是把水溶性稀土盐类(氯化物、硝酸盐、硫酸盐等)作成水溶液,或者把氧化物、氢氧化物和碳酸盐等溶解在酸(盐酸、硫酸、硝酸)中而作成水溶液,再在该水溶液中加入草酸水溶液从而使其以稀土草酸盐沉淀,并在 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 下对此进行熔烧而使之形成氧化物。对于稀土母体中含有少量稀土活化剂的荧光体 Ln_2O_3 : Lu、 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$: Ln 尤其采用这种处理。

碱土类金属硫酸盐是通过在水溶性的碱土类盐(硝酸盐等、氯化物)的水溶液或在氧化物、碳酸盐等溶于盐酸、硝酸的水溶液中添加硫酸后形成的。在水中极稳定,在酸中也难以溶解。

于是,在含有(包含构成上述荧光体母体之金属元素的稀土类元素的)水溶性稀土盐类、和上述水溶性碱土类盐的溶液把草酸或可溶于水的草酸盐(草酸铵、二乙基草酸、碱金属草酸盐、尤其是草酸铵和二甲基草酸更可取)、以及硫酸或可溶于水的硫酸盐(硫酸铵、碱金属硫酸盐、尤其是硫酸铵更为可取)的溶液一起或分别加入后,使之生成构成上述母体的金属元素草酸盐与上述碱土类金属硫酸盐的沉淀物。欲使其形成沉淀时,通常是把溶液置于搅拌条件下,而通过调节该搅拌条件、溶液的浓度、草酸和硫酸的添加速度等就能形成所望粒度的沉淀物。

如上所述,构成荧光体母体的金属元素的沉淀以及碱土类金属硫酸盐的沉淀可以通过共沉来生

成,或使之逐步生成,从而获得各成份分散良好的沉淀物,因此,就能获得所希望的粒质特性,又能够稳定地获得发光特性良好的发光组成物。

把如此得到的沉淀物放在例如耐热容器里,通过烧成来使上述荧光体与碱土类金属的硫酸盐熔融粘着,但该烧成是在与上述同样的烧成条件下进行的。

又,产生同样效果的本发明的其它制造方法如下。

把由荧光体构成的、或把这种活化剂固溶在至少一种母体原料中形成的发光体原料与碱土类金属的硫酸盐进行混合时,使上述碱土类金属的硫酸盐以分散在溶剂中的状态粘着到上述发光体原料上而形成复合体,然后使其干燥,再以 $550\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 范围中的任一温度进行烧成就可完成了(以下称制法3)。

更详细地说,在把上述发光体原料与碱土类金属的硫酸盐进行混合时,必须预先把该硫酸盐分散在溶剂中。作为该分散之方法,也可以是仅仅在溶剂中搅拌,但如果用球磨机事先进行机械地分散,或在溶剂中通过超声波来强化分散,则更为理想。作为溶剂,一般是使用水,但特别在发光体原料为不具有耐水性的氧化物的情况下,就可以使用例如甲醇、乙醇、异丙醇等有机溶剂。分散在溶剂中的碱土类金属的硫酸盐接着就与上述发光体原料进行混合。该混合通常是在搅拌的条件下进行的。

这样一来,碱土类金属的硫酸盐与发光体原料根据混合的情况有些就在溶剂中产生了物理吸附,发光体原料的粒子与碱土类金属的硫酸盐均匀地粘着,生成一种复合体。另外一些物质虽不产生物理吸附,但这种情况下,为了提高附着力采用少量有机粘合剂是可取的。作为这种有机粘合剂的有丙烯酸树脂、醋酸乙烯树脂、聚乙烯缩丁醛树脂、合成橡胶乳、聚乙烯皮酯烷酮、聚乙烯乙醇和凝胶体等。

如此得到的复合体经干燥处理,然后在例如耐热容器中烧成。该烧成在与上述相同的条件下进行。

按照本发明的制造方法中,也可不采用上述碱土类金属的硫酸盐,在上述烧成过程中也可使用取代碱土类金属硫酸盐的初级物质。本发明所谓的碱土类金属的硫酸盐,也含有这类初级物质。作为这种初级物质的有碱土类金属的碳酸盐、硝酸盐这种

无机盐、或者是有机盐(醋酸盐、柠檬酸盐、草酸盐)等与硫酸盐(例如硫酸铵等)的混合物。

此外,本发明的烧成条件与发光组成物的亮度之间的关系,其代表例如下。

图3显示了,在制造本发明的发光组成物时,原料的烧成温度($^{\circ}\text{C}$)与 253.7nm 的紫外线激发时的相对发光亮度(%)之间的关系。图3中的点A是 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 荧光体(把相对发光亮度定为100%),曲线1是把50重量单位的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 荧光体和50重量单位的 BaSO_4 机械地混合后,以得到的混合物为原料进行烧成的情况,曲线2为把50重量单位的含有作为 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 荧光体原料的Eu的 Y_2O_3 与50重量单位的 BSO_4 混合后得到的混合物作为原料进行烧成的情况。正如从该曲线1也可得知的,一旦对荧光体与碱土类金属的硫酸盐进行烧成,这两者就开始依次熔融粘着,与此同时亮度也提高, 500°C 以下时,观察不到该现象。一旦烧成温度达到 800°C 以上,其亮度也急剧上升(与原料时相比上升20%),因而达到与荧光体本身的亮度同等或超过该亮度。又,从曲线2来看,一旦对荧光体原料与碱土类金属的硫酸盐进行烧成,则荧光体原料作为荧光体而成长的同时,与碱土类金属的硫酸盐的熔融粘着就依次开始了。如果两者之间不出现任何变化,那么就不可能上升到曲线1的 500°C 以下的相对发光亮度以上,而在本发明中,亮度则进一步上升。这样在本发明中,烧成温度为 550°C 上,更好为 800°C 以上,最好为 1000°C 以上,这时的效果显著。此外从热效率的观点来看,若是通常的烧成法,虽然与烧成时间也有关,但一般是在 1600°C 以下,最好是在 1550°C 以下进行。

这样做了以后就可获得本发明的发光组成物。本发明的发光组成物与采用荧光体和碱土类金属的硫酸盐以外的材料、并用上述方法获得的发光组成物和荧光体与碱土类金属硫酸盐粒子的单纯混合物相比较,则显示出极高的亮度。

图2显示了,用 253.7nm 的紫外线激发时的荧光体 $(\text{Y}\cdot\text{Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、该荧光体与碱土类金属硫酸盐的上述单纯混合物以及上述发光组成物等的发光色(CIE色度座标的X值)与相对发光亮度(%)之间的关系。图2的点A显示 $(\text{Y}\cdot\text{Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 荧光体的发光色与相对发光亮度,图上的其它

圆印(●)表示了,在把上述荧光体与图上分别标入的材料以每次各 50 重量单位进行混合,再以大约 12000℃ 烧成 4 小时后的各个值。又,图上的三角印(▲)表示,把上述荧光体与图上各自标入的材料分别以每次 50% 重量单位进行机械混合后得到的混合物的值。从图 2 也可明确地看到,由上述荧光体与 BaSO_4 、 SrSO_4 组成的本发明的各发光组成物,虽然含有多达 50% (重量) 的大量非发光物质,但是与由 100% 的荧光体构成的点 A 相比,其发光色以及相对发光亮度都几乎不变。另一方面也使用了其他的 ZnO 、 Al_2O_3 、 BaHPO_4 、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 AlPO_4 等。本发明中不包括的发光组成物,其相对发光亮度要降低 20~80% 以上,或者发光色也发生变化,因而达不到本发明的目的,另外,也没有象本发明那样显示出预想不到的效果。又,(▲)印所表示的荧光体与 BaSO_4 或 SrSO_4 的混合物,由于含有这些大量的非发光物质,其亮度与点 A 或本发明的发光组成物相比大约降低 20%。它们的亮度虽然已确认具有美国专利 4069441 号公报中所记载的效果,但 20% 的亮度降低是不能供实用的。

图 1 显示了,在本发明的发光组成物中,当使荧光体与碱土类金属硫酸盐的组成比(重量%)变化时,在 253.7nm 紫外线激发下的相对发光亮度(%)与材料费降低率(%)之间的关系。

图 1 的曲线 1 显示了由 Y_2O_3 :Eu 荧光体与 BaSO_4 组成的本发明的发光组成物的相对发光亮度特性、曲线 2 显示了由 $(\text{Y}\text{Gd})_2\text{O}_3$:Eu 荧光体与 BaSO_4 组成的本发明的发光组成物相对发光亮度特性、曲线 3 显示了把 Y_2O_3 :Eu 荧光体与 BaSO_4 机械地混合后得到的混合物这一现有技术的各个相对发光亮度特性、曲线 4 显示了材料费降低率(%)相对于 Y_2O_3 :Eu 荧光体与 BaSO_4 的组成的关系。通过图 1 可明确地看到,与曲线 3 所示的现有技术相比,曲线 1 和 2 所表示的本发明的发光组成物,例如碱土类金属的量为 50% (重量) 时,所显示的亮度提高百分之二十几,又,在 80% (重量) 时所显示的亮度提高百分之三十几。而且当碱土类金属的量在 80% (重量) 以下时,对于那种不含有这种非发光物质即仅靠荧光体本身的亮度,其亮度显示了大体相同或者提高近 7% 这种令人惊奇的效果。再者,这时的材料费减

低率最高达 76%。

因此,从亮度和材料费降低率等观点来看,本发明的发光组成物其碱土类金属硫酸盐的含量最好为 5~95% (重量),更好为 10~95% (重量) 之范围,而实用上最好为 25~90% (重量)。

本发明所使用的碱土类金属的硫酸盐最好是钡、锶以及钙的硫酸盐,从上述的效果、比重、热稳定性这几点来看,至少采用钡以及锶中的一种,或者以这为主形成的硫酸盐在实用上也是可取的,此外,这时的烧成温度最好为 800~1550℃,更好地为 1000~1500℃。

以上显示了用紫外线对本发明的发光组成物进行激发时的效果,但电子线也显示了同样的效果。因此就可明显地看到本发明并不象现有技术仅仅通过紫外线反射效果本身来使用 BaSO_4 等。

本发明的发光组成物究竟是由于何种理由才产生这种令人惊奇之效果还不明确。图 4-a 显示了把 Y_2O_3 :Eu 荧光体与 BaSO_4 粒子以各 50% 重量混合而得到的混合物的电子显微镜照片 (3000 倍),图 4-b 显示了对该混合物进行烧成而得到的本发明发光组成物的合个电子显微镜照片 (3000 倍)。又,图 4-c 显示了对把 $(\text{Y}\cdot\text{Gd})_2\text{O}_3$:Eu 荧光体与 BaSO_4 粒子各 50% 重量混合而形成的混合物进行烧成而得到的本发明的发光组成物的电子显微镜照片 (3000 倍) (以上,图 4 的样品是通过蒸镀碳来测定的)。图 5-a 和图 5-b 显示了,对把 Y_2O_3 :Eu 荧光体与 BaSO_4 粒子 (各 50% 重量) 混合而形成的混合物,在与上述不同的条件下分别进行烧成而得到的本发明发光组成物的各个电子显微镜照片。又,图 5-c 显示了对把 Y_2O_3 :Eu 荧光体原料与 BaSO_4 以各 50% 的重量比进行共沉而形成的共沉物进行烧成而得到的本发明的发光组成物的电子显微镜照片 (3 万倍)。(以上,图 5 的样品是通过蒸镀金来测定的)。

图 5-a 和图 5-b 是用 x 射线微分析仪测定的结果,粟粒状的微粒子为 Y_2O_3 :Eu 荧光体,熔融粘着有这些的物质为 BaSO_4 。又,图 5-c 中的大颗粒也是 BaSO_4 ,熔融粘着在其表面的结晶粒子为 Y_2O_3 :Eu 荧光体。

图 6-a 显示了图 4-b 所示的本发明发光组成物的 X 射线绕射模型图,图 6-b 显示了图 4-c 所示的本发明发光组成物的 X 射线绕射模型图。从

这些电子显微镜照片和 X 射线绕射模型图可以这样认为, 本发明的发光组成物虽然是由荧光体和碱土类金属的硫酸盐的一部分或大部分经熔融粘着而形成的粒子所构成的, 但据认为该组成物没有形成两者的固溶体。此外, 为取得光谱, $Y_2O_3: Eu$ 荧光体以外的光谱, 尤其是处在 $BaSO_4: Eu$ 荧光体的紫外部的光谱, 这时没有检测出来。因此, 通过上述制造方法获得的本发明的发光组成物是用组成式 $(Ln, Eu)_2O_3 \cdot xM^{II}SO_4$ (但 Ln 为 Y, Gd, La, Lu 中的至少一种, N 为碱土类金属以及 X 为表示组成比的正数) 来表示的。又, 从上述事例可得到这样的概念, 即本发明所述的荧光体与碱土类金属的硫酸盐经熔融粘着而成的粒子不仅包括在 $550^\circ C$ 以上最好在 $800^\circ C$ 以上对两者进行烧成后这两者如图 4-b 所示的尽是境界不明的物质, 也包括如图 5 所示的两者形成烧结的情况。

在本发明中, 使上述碱土类金属的硫酸盐含有作为活化剂的微量元素时所得到的发光组成物的亮度与不含这些微量元素的情况相比为相等或超过。作为上述微量元素的代表性的例子可推荐如铕 (Eu)、铅 (Pb)、铽 (Tb)、铈 (Ce)、锰 (Mn) 等, 尤其是从上述效果来看, 以铕和铅中的至少一种为活化剂的情况为更理想。

如上所述, 本发明的发光组成物通过紫外线能显示出极高的亮度。因此, 采用这种发光组成物, 按照现有的方法制造的荧光灯也极其有用。特别是本发明的发光组成物, 亮度高且能使含有稀土类元素和贵金属元素的荧光体的价格显著降低。因此, 推荐把它实际用于大量使用这种荧光体的高演色性荧光灯上。

这即是说, 荧光灯的荧光膜包括 $430 \sim 475 nm$ 的范围内具有发光的最大波长的蓝色发光物质、在 $520 \sim 560 nm$ 的范围内具有发光的最大波长的绿色发光物质以及在 $595 \sim 630 nm$ 的范围内具有发光的最大波长的红色发光物质, 上述发光物质的至少一种是由本发明的发光组成物组成的。作为上述蓝色发光物质中所含有的荧光体有 2 价的镨活化氯磷酸钙系列的荧光体 (例如 $Ca_2B_3O_9Cl: Eu^{2+}$)、2 价的镨活化碱土类金属铝酸盐系列的荧光体 (例如 $BaMg_2Al_6O_{27}: Eu$)、2 价的镨活化碱土类金属卤磷酸盐荧光体 [例如 $aM_1^I(PO_4)_2: bM^{II}Cl_2: Eu^{2+}$ (但 $M^{II} = Co, Sr, Ba, 1 < a/b < 3$)] , 作为上述

绿色发光物质中所含有的荧光体有铈, 铈活化磷酸镧系列的荧光体 (例如 $LaPO_4: Ce, Tb$)、铈·铈活化碱土类金属磷酸盐系列的荧光体 [例如 $nM^{II}O \cdot 1/2O_3: Ce, Tb$ (但 $M^{II} = Mg, Zn, 0 < n < 2$)、 $GdMgB_3O_{10}: Ce, Tb$]、铈活化碱土类金属铈·铝酸盐荧光体 [例如 $(Ce, Tb) M^{II}Al_{11}O_{19}$ (但 $M^{II} = Mg \cdot Zn$)]、铈·铈活化稀土类硅酸盐荧光体 [例如 $LnSiO_3Ce, Tb$ (但 $Ln = Y, Gd, La$)] , 作为上述红色发光物质中所含有的荧光体有镨活化稀土类氧化物系列的荧光体 [例如 Ln_2O_3Eu ($Ln = Y, Gd, La$)] , 以上分别被推荐为有代表性的荧光体。再者, 为了获得演色性也可加入在 $480 \sim 500 nm$ 范围内具有发光峰值波长的蓝绿色发光物质。作为该蓝绿色发光物质中所含有的荧光体有 2 价的镨活化镨铝酸盐荧光体 [例如 $4SrO \cdot nAl_2O_3: Eu^{2+}$ (但 $5 < n < 8$)、2 价的镨活化碱土类金属硼磷酸盐荧光体 [例 $mM^{II}O \cdot (1-n)P_2O_5 \cdot nB_2O_3: Eu^{2+}$ (但 $M^{II} = Cu, Sr, Ba, 1.75 < m < 2.30, 0.05 < n < 0.23$)] , 这些可作为代表性的例子来推荐。

采用了把至少一种上述荧光体与碱土类金属的硫酸盐熔融粘着而形成的本发明的发光组成物就能使上述荧光体的使用量大幅度减少。从这一目的出发可推荐的是, 本发明的发光组成物, 作为上述荧光体, 或者是含有构成母体元素的稀土类元素, 或者是选择含有作为活化剂的大量稀土元素的氧化物系列的荧光体。即, 所谓这种荧光体是指镨活化稀土类氧化物系列的荧光体和铈·铈活化稀土类硅酸盐系列的荧光体等。

又, 本发明发光组成物的令人惊奇的效果是在于不但能提高已熔融粘着过的荧光体的亮度, 而且对于与本发明的发光组成物作机械混合的没有经过熔融粘着的其它荧光体也带来了发光效率提高的效果。例如, 具有把作为本发明发光组成物的 $(LnEu)_2O_3 \cdot BaSO_4$ 与上述绿色发光荧光体以及上述蓝色发光荧光体进行混合而得到的荧光膜的本发明的高演色性荧光灯, 为了获得与不含有上述 $BaSO_4$ 的现有高演色性荧光体相同的发光色, 不但 $(LnEu)_2O_3$ 荧光体的使用量减少了, 而且其它的绿色发光荧光体以及蓝色发光荧光体的使用量也能同时减少。此例子可用实施例来说明。根据这一事实可推荐的是, 在本发明的高演色性荧光灯中

应当选择与碱土类金属的硫酸盐最稳定的或更容易地制得本发明的发光组成物的荧光体。这种荧光体的代表性物质为显示红色发光的铕活化稀土类氧化物系列的荧光体。因此，以下所示的实施例是就采用了使用这种荧光体的本发明的发光组成物的荧光灯进行说明，但本发明并不受这些实施例的限制。

以下，通过列举若干实施例来对本发明作更详细的说明。

实施例 1

采用 76 重量单位的氧化钆 (Gd_2O_3)、20 重量单位的氧化钇 (Y_2O_3)、4 重量单位的氧化铕 (Eu_2O_3)，以此作为草酸盐沉淀物，然后在 $1000^\circ C$ 下对这些物质进行 3 小时的烧成，从而制得由 $(Gd, Y, Eu)_2O_3$ 所表示的氧化物。接着把 50 重量单位的这种 $(Gd, Y, Eu)_2O_3$ 和 50 重量单位的硫酸钡 ($BaSO_4$ 特级试剂) 进行混合，加入助熔剂 (1% 重量的 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 和 0.1% 重量的 H_3BO_3)，充分混合后充填到坩锅中于 $1200^\circ C$ 的温度下烧成 4 小时，再经过洗净干燥就可获得本发明的发光组成物 $(Y, Gd, Eu)_2O_3 \cdot BaSO_4$ [图 4-c 中显示了电子显微镜照片 (3000 倍)。又，图 6-b 显示了 X 射线绕射模型]。另一方面，把在同样的条件下仅对上述氧化物 $(Gd, Y, Eu)_2O_3$ 进行烧成处理所得的荧光体作为标准品，把上述发光组成物和该标准品分别充填入石英容器内，用 253.7nm 的紫外线进行照射从而测定发光亮度和发光色 (以下，称这种测定为紫外线测定)，这时发现两者在发光亮度和发光色 ($x/y = 0.650 / 0.346$) 的点上全无差别。用同样的制造方法使组成比发生变化时的特性被表示在图 1 的曲线 2 上。

实施例 2

把 95 重量单位的氧化钇 (Y_2O_3)、5 重量单位的氧化铕 (Eu_2O_3) 用作起始原料，其他均用与实施例 1 相同的方法，从而制成了由 $(Y, Eu)_2O_3$ 所表示的氧化物，接着，按下表所示的一定混合比 (重量%) 在该 $(Y, Eu)_2O_3$ 中加入硫酸钡 ($BaSO_4$)，并在 $1400^\circ C$ 下烧成 4 小时，其他均采用与实施例 1 相同的方法，从而获得与各混合比相对应的组成比 (重量%) 的本发明的发光组成物 $(Y, Eu)_2O_3 \cdot XBaSO_4$ [表 1 第 3 个本发明产品的

电子显微镜照片 (3000 倍) 显示在图 4-b。又，图 6-a 上显示了 X 射线绕射模型]。

仅使用上述氧化物，与实施例 1 同样地制造出标准品，将各个紫外线测定的相对发光亮度与材料费减低额显示在下表。又，这时的发光色全然没有变化。又，材料费减低额是通过把各材料通常能买到的金额即把 $(Y \cdot Eu)_2O_3$ 的材料费以 4200 日元 / 公斤计、把 $BaSO_4$ 的材料费以 2000 日元 / 公斤计而计算出来的。

实施例 3

把 94.6 重量单位的氧化钇 (Y_2O_3)、5.4 重量单位的氧化铕 (Eu_2O_3) 用作起始原料，其他均采用与实施例 1 相同的方法，制得由 $(Y, Eu)_2O_3$ 所表示的氧化物。接着把 50 重量单位的这种 $(Y, Eu)_2O_3$ 与 50 重量单位的硫酸钡 ($BaSO_4$) 进行混合，然后采用与实施例 2 相同的方法制得本发明的发光组成物 $(Y, Eu)_2O_3 \cdot (BaSO_4)$ 。另一方面，把在同样的条件下只对上述氧化物 $(Y, Eu)_2O_3$ 进行烧成处理而得到的荧光体作为标准品，把上述发光组成物和该标准品作为荧光膜激发以后以对发光色和发光亮度进行测定，结果发现两者在发光色 ($x/y = 0.64 / 0.353$) 和发光亮度上全无差别。

又，对 50 重量单位的上述标准品 $(Y, Eu)_2O_3$ 荧光体与 50 重量单位的硫酸钡 ($BaSO_4$) 充分混合而得到的混合物在上述条件下进行测定，结果发现发光色乎不变，但发光亮度却显著降低了。

实施例 4

在 50 重量单位的实施例 2 所示的 $(Y, Eu)_2O_3$ 氧化物和 50 重量单位的硫酸锶 ($SrSO_4$) 中加入助熔剂，充分混合后，充填到坩锅中，在 $1350^\circ C$ 的温度下烧成 4 小时，接着进行洗净和干燥，从而获得本发明的发光组成物 $(Y, Eu)_2O_3 \cdot SrSO_4$ 。对该发光组成物和实施例 2 的标准品 $(Y, Eu)_2O_3$ 荧光体作紫外线测定，结果发现两者在发光亮度和发光色上完全无差别。

实施例 5

把 70 重量单位的铽活化钇铝酸盐荧光体 ($Y_2Al_3O_{12} : Tb$) 与 30 重量单位的硫酸钡 ($BaSO_4$) 进行混合，再加入助熔剂 (1 重量单位的 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 和 0.1 重量单位的 H_3BO_3)，经过充分混合后又在 $1200^\circ C$ 的温度下烧成 2 小时，接

着进行洗净和干燥，从而获得本发明的发光组成物。该发光组成物是用紫外线 (253.7nm) 激发时的发光亮度，以 $Y_3Al_5O_{12}$: Tb 荧光体为 100% 时显示了 83%。又，上述烧成前的单纯混合物的发光亮度为 62%。

实施例 6

把 70 重量单位的销活化氧硫化钇荧光体 (Y_2O_3S : Eu) 与 30 重量单位的硫酸钡进行混合，再加入助熔剂 (1 重量单位的磷酸锂)，接着采用与实施例 5 同样的做法从而得到了本发明的发光组成物。该发光组成物是用紫外线 (253.7nm) 激发时的发光亮度，以 Y_2O_3S : Eu 荧光体为 100% 显示了 101%。然而，上述烧成前的单纯的混合物的发光亮度为 67%。

实施例 7

把 70 重量单位的铯活化氧硫化钇荧光体 (Y_2SiO_5 : Tb) 与 30 重量单位的硫酸钡 ($BaSO_4$) 进行混合，再加入助熔剂 (1 重量单位的 $Li_2B_4O_7$) 经过充分混合后再在 1300℃ 的温度下烧成 2 小时，接着进行洗净和干燥，从而获得本发明的发光组成物。该发光组成物是用紫外线 (253.7nm) 激发时的发光亮度，以 Y_2SiO_5 : Tb 荧光体为 100% 时显示了 110%。然而，上述烧成前的单纯混合物的发光亮度为 60%。

实施例 8

把 50 重量单位的铯活化氧硫化钇荧光体 (Gd_2O_3S : Tb) 与 50 重量单位的硫酸钡 ($BaSO_4$) 进行混合，然后采用与实施例 5 相同的做法从而获得了本发明的发光组成物。该发光组成物是用紫外线 (253.7nm) 激发时的发光亮度，以 Gd_2O_3S : Tb 荧光体为 100% 时显示了 91%。又，上述烧成前的单纯混合物的发光亮度为 65%。

实施例 9

把 50 重量单位的销活化氧硫化钇钒酸盐荧光体 (YVO_4 : Eu) 与 50 重量单位的硫酸钡 ($BaSO_4$) 进行混合后采取与实施例 5 相同的做法从而获得了本发明的发光组成物。该发光组成物是用紫外线 (253.7nm) 激发时的发光亮度，以 YVO_4 : Eu 荧光体为 100% 时显示了 83%。

实施例 10

按照如下方法配制了药水 A 液、B 液、C 液和 D 液。

A 液：把 950 克 Y_2O_3 50 克 Eu_2O_3 溶解于给定量的盐酸中并稀释至 10 升。

B 液：把 1000 克 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 溶解于水中并稀释至 5 升。

C 液：把 600 克草酸溶解于 3 升温水中。

D 液：把 500 克硫酸制成 3 升稀硫酸溶液。

在 A 液和 B 液的混合液中一边搅拌一边慢慢加入 D 液。添加结束后，继续慢慢地加入 C 液。添加后，经过充分搅拌时间，然后对所获得的沉淀生成物进行水洗，洗净后进行脱水，并装入石英的炉式容器中，在空气中以 1000℃ 的温度焙烧 3 小时使之成为烧成原料。

在上述烧成原料中加入助熔剂 (0.1% 的 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 和 0.1% 的 H_3BO_3) 并进行充分混合，充填入坩埚中在 1400℃ 的温度下烧成 4 小时。此后，取出进行充分的水洗，洗净后进行脱水干燥，用 150 目的筛网筛选后就形成了发光组成物。

测定上述烧成原料和发光组成物的粒度，将其结果显示在表 2。

实施例 11

在实施例 10 的 A 溶液与 B 溶液的混合物中一边搅拌一边慢慢加入 C 液与 D 液的混合液，然后将经过充分搅拌后所得的沉淀生成物按照与实施例 10 同样的步骤，制成烧成原料和发光组成物。

比较例 1

在实施例 10 的 A 液中一边搅拌一边慢慢加入 C 液，然后按照与实施例 10 同样的步骤获得烧成原料。

把 50 重量单位的该烧成原料 (Y, Eu) $_2O_3$ 和 50 重量单位的通过了 150 目筛网的市售 $BaSO_4$ 以及助熔剂 (1% 的 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 和 0.2 的 H_3BO_3) 加在一起，充填到坩埚中，然后在与实施例 10 相同的条件下制成发光组成物。烧成原料和发光组成物的粒度表示在表 2。

实施例 12

对实施例 10 中获得的沉淀物进行水洗和脱水，然后加入助熔剂 (0.5% 的 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 和 0.1% H_3BO_3)，充分混合后，在石英炉式容器中于 1400℃ 的温度下烧成 4 小时，再进行水洗，洗净后进行干燥，然后用 150 目的筛网筛选，获得了

发光组成物。烧成原料与发光组成物的粒度表示在表2。

实施例 13

在事先装有水和铝钵的球磨机中对硫酸钡 (BaSO_4) 进行 40 分钟的分散处理, 然后把含有 30 重量单位的 BaSO_4 的淤浆投入水中, 一边搅拌一边再在此中投入 70 重量单位的 $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ 共沉氧化物。作进一步搅拌后再加入 0.5 重量单位的丙烯乳液 (日本丙烯 (株) HA-24) 的稀释溶液。接着对所获得的复合体进行脱水、干燥和筛分, 然后加入助熔剂 (0.1% 的 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.3% 和 H_3BO_3), 经过充分混合后再充填到坩埚中, 在 1350°C 的温度下烧成 4 小时。把烧成后的组成物从坩埚取出, 充分水洗之后再进行脱水干燥, 用 150 目的筛网筛选后就获得了本发明的发光组成物。

实施例 14

在把 0.5 重量单位的明胶充分溶于温水后得到的溶液中投入 30 重量单位的市售 BaSO_4 , 经过充分搅拌后再投入 70 重量单位的 $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ 共沉氧化物, 进一步搅拌后再加入 0.3 重量单位阿拉伯橡胶的溶液。此后, 对所获得的复合体进行脱水、干燥、筛分、混入助熔剂、烧成等, 作了与实施例 13 同样的处理之后就获得了本发明的发光组成物。

比较例 2

把 70 重量单位的 $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ 的共沉氧化物与 30 重量单位的通过 150 筛目的市售 BaSO_4 和助熔剂 (1% 的 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.2% 的 H_3BO_3) 进行混合后, 把所得的混合物充填入坩埚, 然后在与实施例 3 相同的条件下进行烧成, 从而获得了发光组成物。

以上, 对实施例 13、14、比较例 2 的各发光组成物的粒度、粒径和亮度进行了测定, 其结果如表 3 所示。

从表 3 可明确地看到, 本发明的发光组成物显示了优异的亮度, 而且是一种粒度分布范围窄的发光组成物。

在 41 重量单位的醋酸钡与 21 重量单位的硫酸铵经过粉碎而混合的混合物中加入 38 重量单位的 $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ 的共沉氧化物和助熔剂 (1 重量 % 的 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.3% 的 H_3BO_3), 经过充分

混合后充填入坩埚, 然后在与实施例 13 相同的条件下进行烧成, 从而获得由钨活化氧化钇荧光体和硫酸钡组成的本发明的发光组成物。

实施例 16

除采用 27 重量单位的碳酸钙、37 重量单位的硫酸铵和 $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ 的共沉氧化物外, 其它均采用与实施例 15 相同做法, 从而获得了由钨活化氧化钇荧光体和硫酸钙组成的本发明的发光组成物。

实施例 17

采用 40 重量单位的硝酸铈、25 重量单位的硫酸铵和 35 重量单位的 $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ 的共沉氧化物, 此外均采用与实施例 15 同样的做法, 从而获得由钨活化氧化钇荧光体和硫酸铈组成的本发明的发光组成物。

比较例 3

采用 50 重量单位的硫酸铈和 50 重量单位的 $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ 的共沉氧化物, 其他均采用与实施例 15 相同的做法, 从而获得与实施例 17 相同组成的发光组成物。

以上对实施例 15、16、17 和比较例 3 的各发光组成物的粒度和粒径进行测定, 其结果如表 4 所示。

正如可从表 4 明确地看到的, 通过该制法的本发明的发光组成物获得了更窄的粒度分布范围。

实施例 18

把 43.5 重量单位的实施例 1 所示的本发明的发光组成物 $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3 \cdot \text{BaSO}_4$ ($X/Y=0.657/0.348$) 的红色发光成份、33.7 重量单位的 $\text{LaPO}_4: \text{Ce}, \text{Tb}$ 荧光体 ($X/Y=0.359/0.547$) 的绿色发光成份以及 22.8 重量单位的 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}: \text{Eu}$ 荧光体 ($X/Y=0.134/0.094$) 的蓝色发光成份进行充分混合, 运用这种混合荧光体制作涂敷液, 然后在玻璃管内涂敷该液, 使作为混合荧光体的涂敷量达到约 $4\text{mg}/\text{cm}$, 然后通过现有的方法制造出荧光灯。该荧光灯显示了发光色 ($X/Y=0/345/0.347$) 中白色发光较高的演色性。其亮度除没有使用 BaSO_4 以外, 对相同的荧光灯 ($\text{Br}=100\%$) 显示为 99%。

实施例 19

把 50 重量单位的发光组成物 ($\text{Y}_{0.93}$,

$\text{Eu}_{0.637})_2\text{O}_3 \cdot \text{BaSO}_4$ 的红色发光成份、35 重量单位的 LaPO_4 : Ce, Tb 荧光体的绿色发光成份以及 15 重量单位的 $(\text{Sr}, \text{Ca})_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$: Eu^{2+} 荧光体的蓝色发光成份进行充分混合, 然后用该混合荧光体制作涂敷液, 接着涂敷在玻璃管内, 从而制得 30 瓦的白色发光荧光灯。涂敷量为 $4\text{mg}/\text{cm}$ 。该荧光灯显示的发光效率为 $71\text{lm}/\text{w}$ 。演色评价数为 82。

实施例 20

采用 35 重量单位的发光组成物 $(\text{Y}_{0.1}\text{Gd}_{0.87}\text{Eu}_{0.03})_2\text{O}_3 \cdot \text{BaSO}_4$ 的红色发光成份与 35 重量单位的 LaPO_4 : Ce, Tb 荧光体的绿色发光成份以及 15 重量单位的 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27} \cdot \text{Eu}$ 荧光体的蓝色发光成份, 制得了与实施例 16 同样的白色发光荧光灯。该荧光灯显示的发光效率为 $69\text{lm}/\text{w}$ 。演色评价数为 83。

实施例 21

采用 50 重量单位的发光组成物 $(\text{Gd}_{0.955}\text{Eu}_{0.045})_2\text{O}_3 \cdot 0.7\text{BaSO}_4$ 的红色发光成份、30 重量单位的 LaPO_4 : Ce, Tb 荧光体的绿色发光成份、15 重量单位的 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$: Eu^{2+} 荧光体的蓝色发光成份以及 30 重量单位的 $2(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})\text{O} \cdot 0.9\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3$ 荧光体的兰绿色发光成份, 制成与实施例 16 同样的白色发光的荧光灯。该荧光灯显示的发光效率为 $70\text{lm}/\text{w}$ 。演色评价数为 82。

比较例 4

采用 37 重量单位的 $(\text{Y}_{0.693}\text{Eu}_{0.037})_2\text{O}_3$ 荧光体的红色发光成份、43 重量单位的 LaPO_4 : Ce, Tb 荧光体的绿色发光成份以及 20 重量单位的 $(\text{Sr}, \text{Ca})_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$: Eu 荧光体, 有用与实施例 16 相同的方法, 制得了具有过去众所周知的组成的白色发光荧光灯。该荧光灯显示的发光效率为 $70\text{lm}/\text{w}$ 。演色评价数为 82。

比较例 5

把 25 重量单位的 $(\text{Y}_{0.963}\text{Eu}_{0.037})_2\text{O}_3$ 荧光体、35 重量单位的 LaPO_4 : Ce, Tb 荧光体、15 重量单位的 $(\text{Sr}, \text{Ca})_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$: Eu^{2+} 以及 25 重量单位的 BaSO_4 (特级试剂) 进行混合, 采用与实施例 16 相同的方法, 制成了白色发光荧光灯。该荧光灯显示的发光效率为 $59\text{lm}/\text{w}$ 。演色评价数为 79, 明亮度不充分, 演色评价数也降低

了。

表 1

№		发光组成物的混合比(重量%)		相对发光 亮度(%)	材料费降低	
		(Y,Eu) ₂ O ₃	BaSO ₄		金额(日元/kg)	率(%)
1	标准品	100	0	100	0	0
2	本发明品	90	10	106	4000	9.5
3	本发明品	50	50	106	20000	47.5
4	本发明品	30	70	105	28000	66.7
5	本发明品	20	80	103	32000	76.2
6	本发明品	10	90	95	36000	85.7
7	比较例	0	100	0	40000	95.2

表 2

		实施例			比较例 1	
		10	11	12	(Y,Eu) ₂ O ₃	Ba SO ₄
烧成原料	中央粒径 d ₅₀	5.1μ	6.1μ	—	4.9μ	17.0μ
	平均粒径 $\bar{d}$	5.5μ	6.5μ	—	5.7μ	20.5μ
	粒度分布					
	~4μ	26%	27%	—	35%	0%
	4~16μ	72%	71%	—	63%	37%
发光组成物	16μ~	2%	2%	—	2%	63%
	中央粒径 d ₅₀	8.2μ	8.4μ	8.5μ	6.3μ	
	平均粒径 $\bar{d}$	8.5μ	8.8μ	8.9μ	11.3μ	
	粒度分布					
	~5μ	17%	18%	18%	33%	
	5~15μ	81%	77%	76%	49%	
	16μ~	2%	5%	6%	18%	

实

	实施例 13	实施例 14	比较例 2
中央粒径 d_{50}	6.5	6.7	7.1
平均粒径	7.8	8.4	12.2
粒度分布			
$0\sim 4\mu$	145.0%	17.7%	18.2%
$4\sim 16\mu$	80.6%	77.7%	59.2%
16μ 以上	4.9%	4.6%	22.6%
粉体亮度	102	101	100
膜亮度	107%	105%	100%

表 4

	实施例 15	实施例 16	实施例 17	比较例 3
中央粒径 d_{50}	9.9	10.0	9.2	8.5
粒度分布				
$0\sim 5\mu$	12%	11%	13%	18%
$5\sim 15\mu$	68%	71%	75%	56%
15 以上	20%	18%	12%	20%

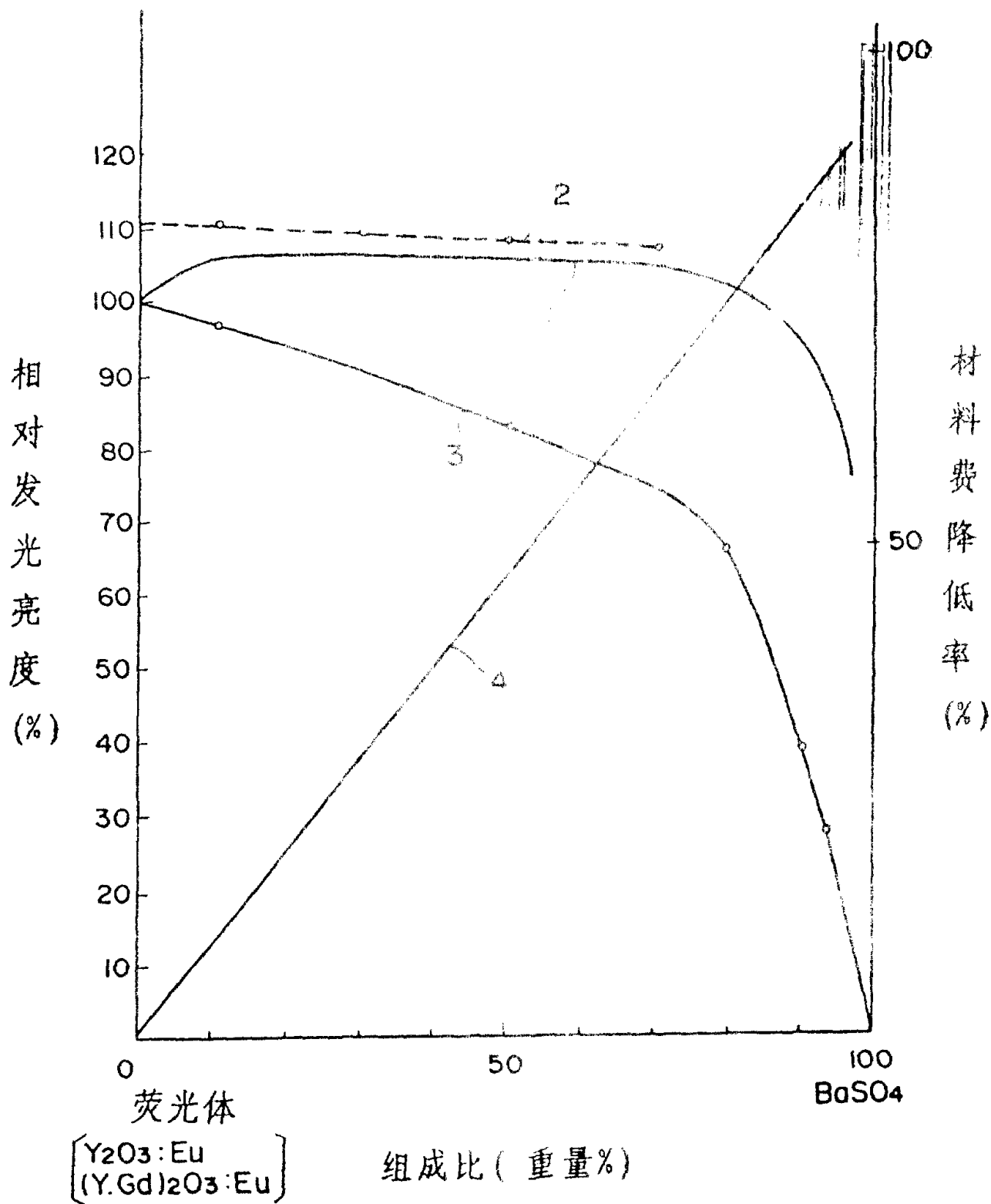


图1

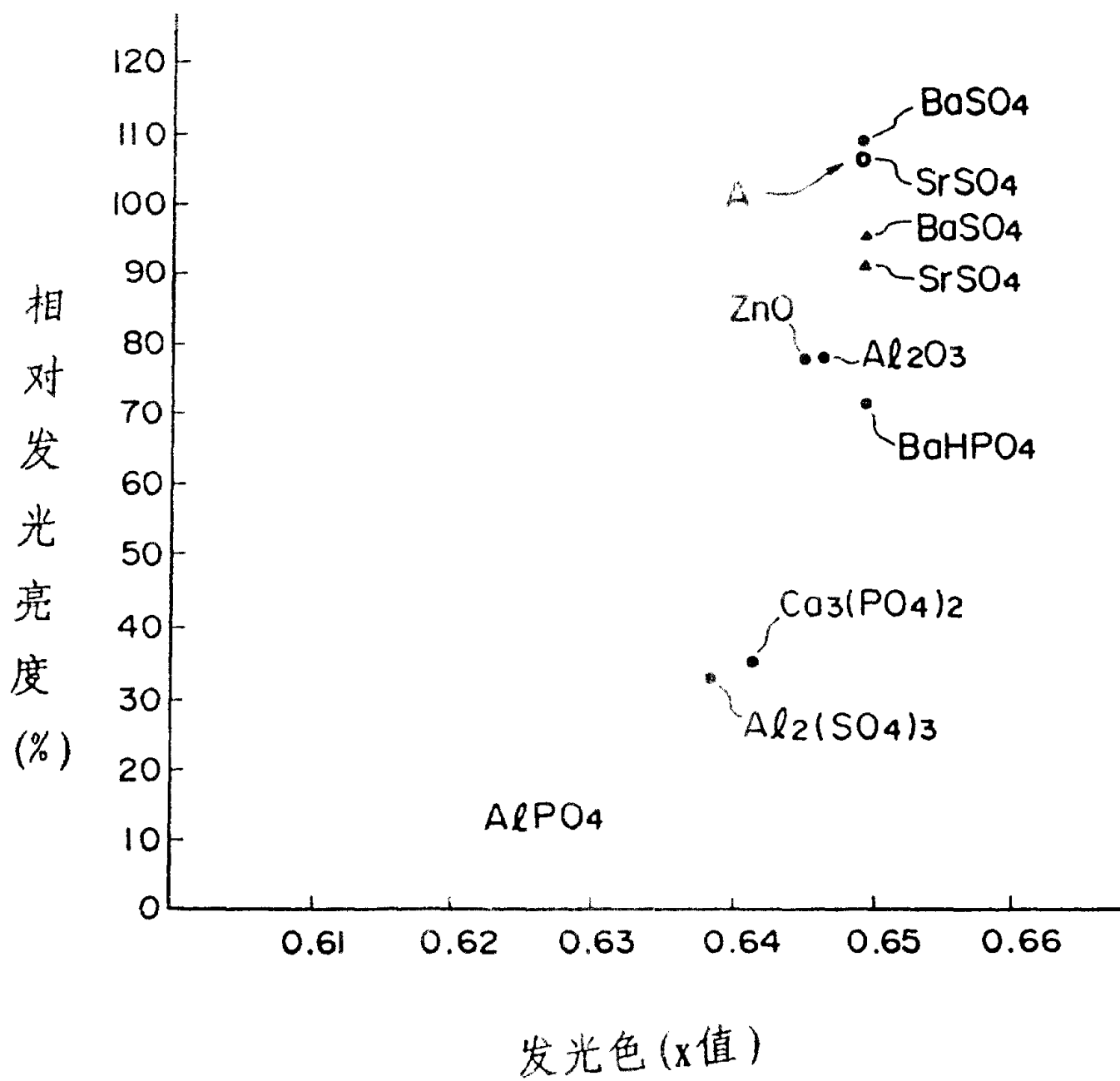


图2

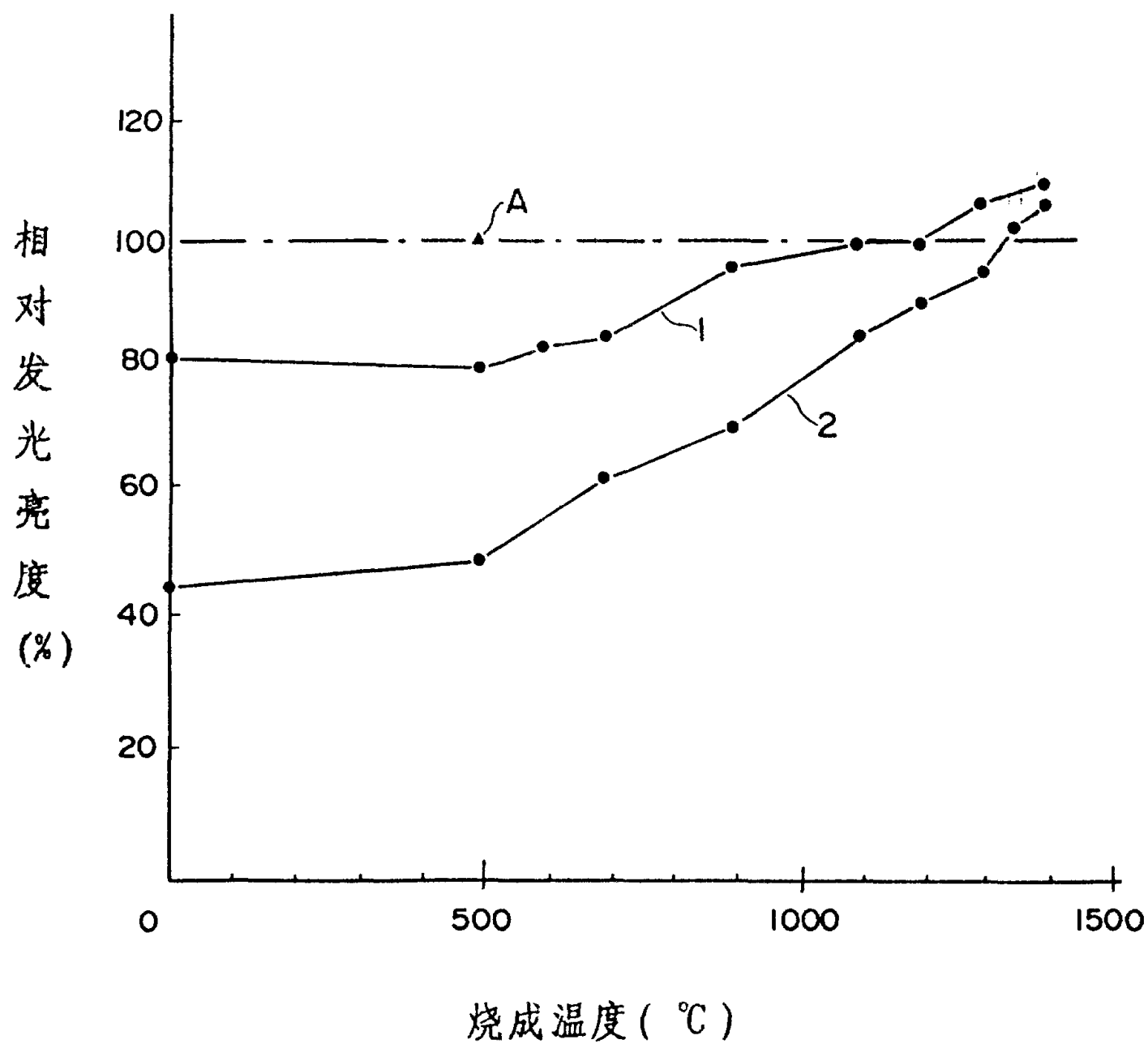


图3



图 4-a

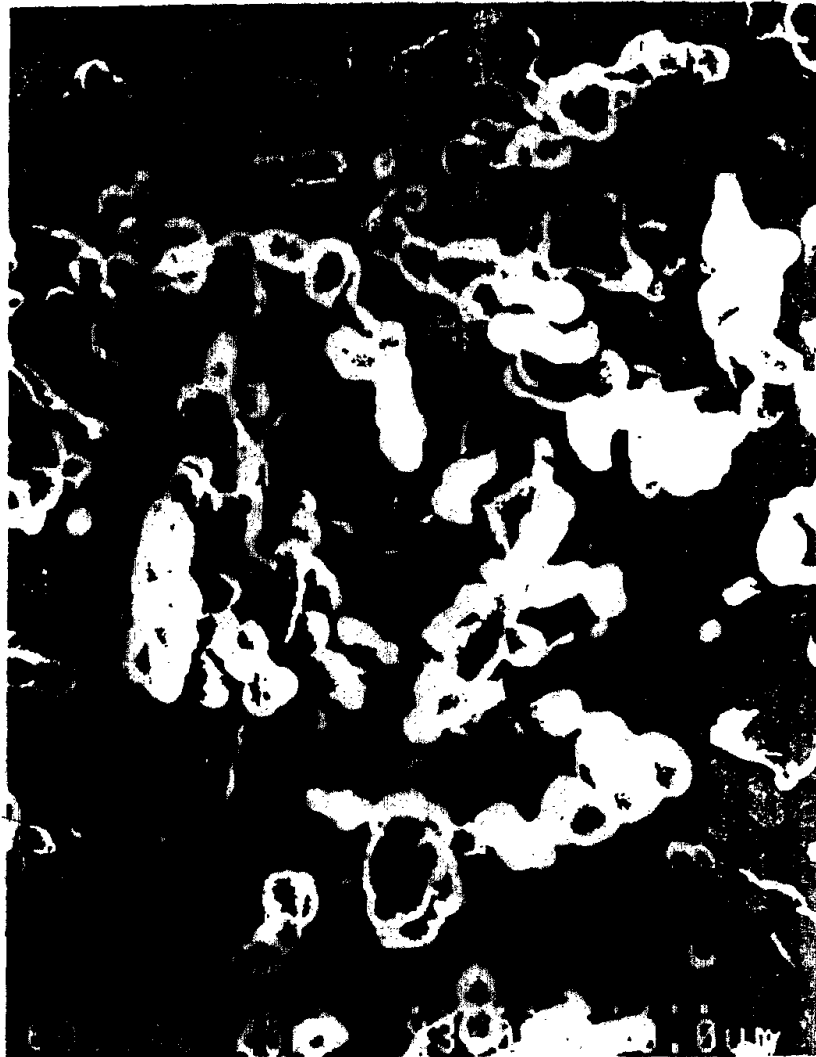


图4-b



图4-c



图 5-a

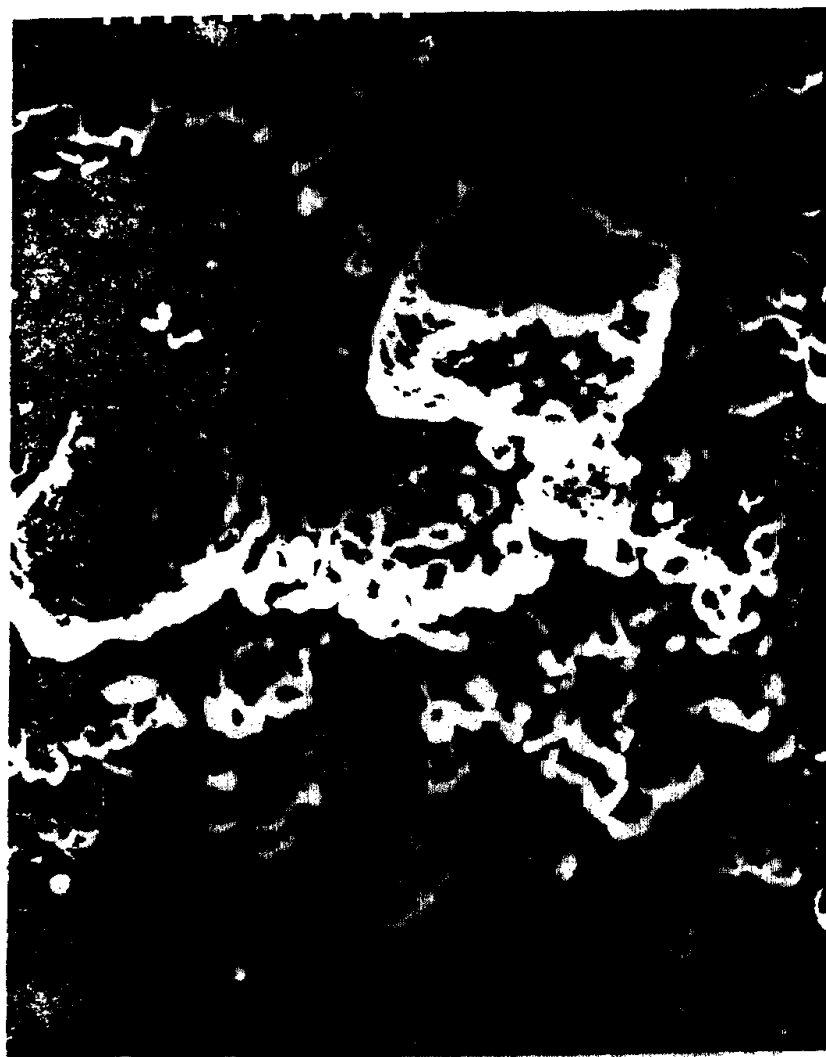


图5-b



图5-c

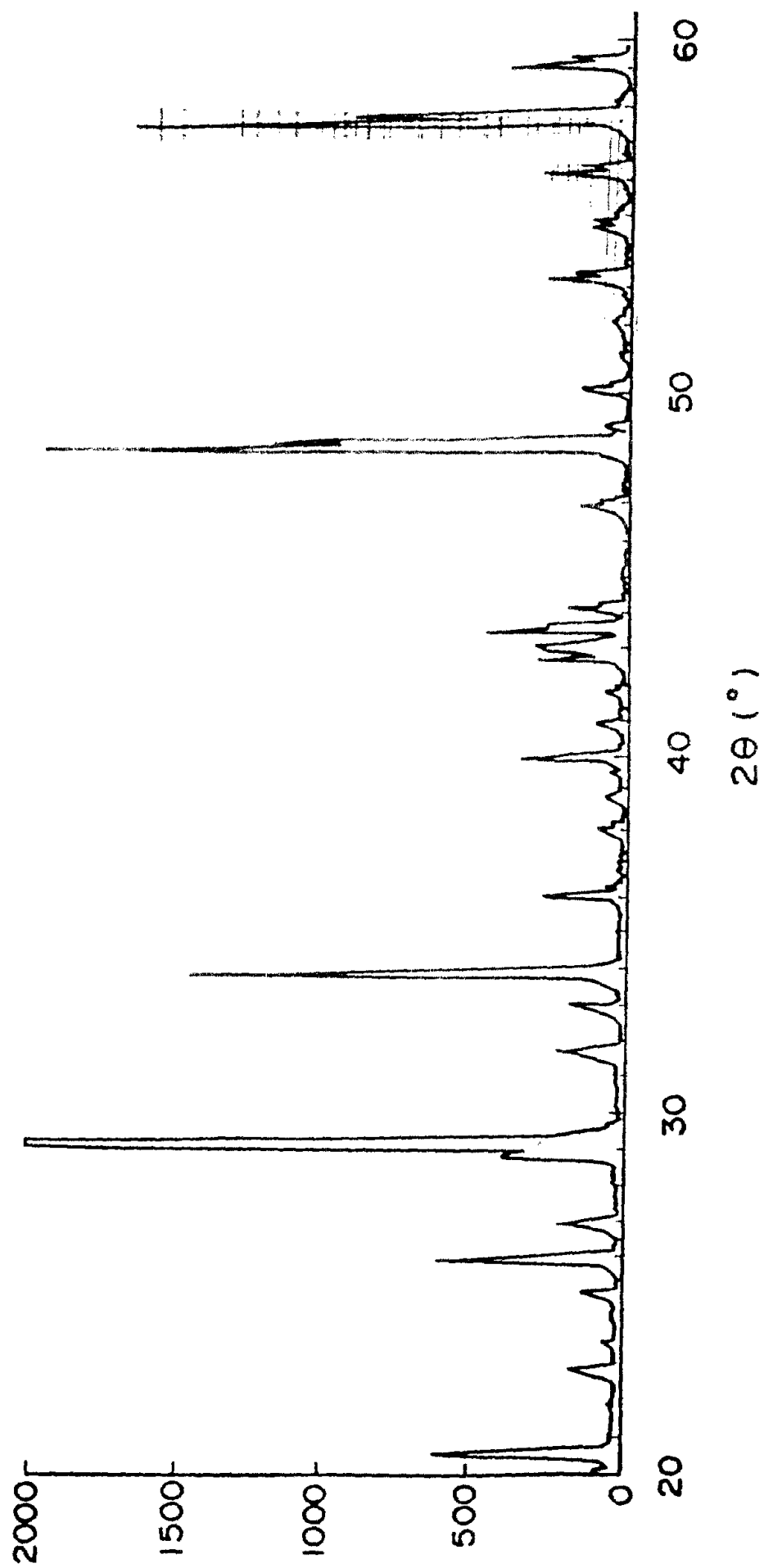
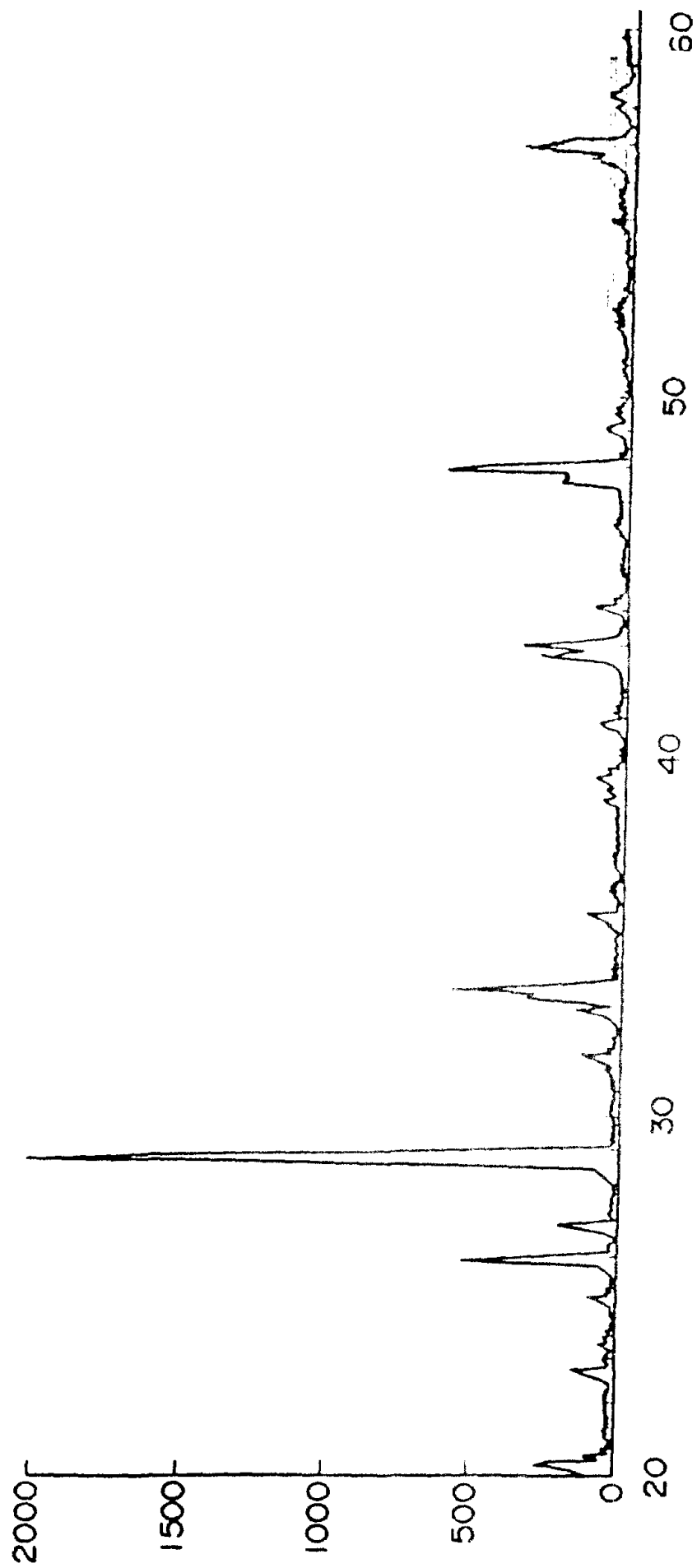


图 6-a



$2\theta (^{\circ})$

图 6-b