



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1990409 B

(45) 授权公告日 2010.08.18

(21) 申请号 200610161758.9

第 [0009]-[0010] 行.

(22) 申请日 2006.12.19

田玉为. 长寿命灯用三元共晶电子粉的研制和制备工艺. 中国照明电器 2. 2003, (2), 第 17-20 页.

(30) 优先权数据

10-2005-0129677 2005.12.26 KR

审查员 李燕芳

(73) 专利权人 显示器生产服务株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 朴庸硕

(74) 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理

有限公司 11225

代理人 朱梅 徐志明

(51) Int. Cl.

C03C 17/23 (2006.01)

H01J 9/24 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开平 11-167901 A, 1999.06.22, 说明书第 [0021]-[0023] 段.

CN 1672239 A, 2005.09.21, 说明书第 2 页第 1 段和倒数第 1 段.

JP 特开平 5-13047 A, 1993.01.22, 说明书

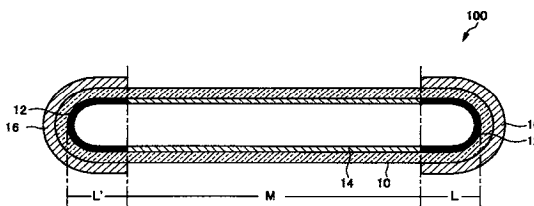
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 4 页

(54) 发明名称

成膜用组合物、利用该组合物所制的荧光灯及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种成膜用组合物、利用该组合物制造的荧光灯及其制造方法,尤其涉及一种能够实施湿式覆膜的由金属氧化物、结合剂、粘合剂及溶剂构成的荧光灯成膜用组合物,并通过湿式覆膜法将上述成膜用组合物涂敷在对应于荧光灯外部电极的区域后,经烧成处理形成保护膜的荧光灯及其制造方法。



1. 一种荧光灯的制造方法,其特征在于,包括以下工序:
  - a) 对玻璃基材涂敷荧光体浆料组合物而形成涂层;
  - b) 刷除上述涂层中对应于外部电极长度方向区域的涂层;
  - c) 将包括金属氧化物、结合剂、粘合剂和溶剂的成膜用组合物,通过湿式涂敷法涂敷在上述玻璃基材中经过刷除涂层的区域中;
  - d) 对上述玻璃基材进行烧成处理,以同时形成荧光层和金属氧化物膜;
  - e) 对上述玻璃基材进行抽真空后填充放电气体,之后进行封合;
  - f) 在上述玻璃基材的两端形成外部电极,其中,所述工序 C) 中的成膜用组合物包括:
  - 选自 MgO、CaO、SrO、BaO 及 ZrO<sub>2</sub> 的至少一种金属氧化物 100 重量份;
  - 选自磷酸钙、氧化钙 - 氧化钡 - 氧化硼类氧化物及三元碳酸盐 (Ca、Ba、Sr)CO<sub>3</sub> 中的至少一种结合剂,而基于上述金属氧化物 100 重量份,所述结合剂的含量为 1-200 重量份;
  - 选自硝酸纤维素和乙基纤维素中的至少一种粘合剂,而基于所述金属氧化物 100 重量份,所述粘合剂的含量为 1-10 重量份;以及
  - 溶剂,基于上述金属氧化物 100 重量份,所述溶剂的含量为 50-500 重量份,其中所述工序 d) 中形成的金属氧化物膜的厚度为 0.1-100 μm,所述金属氧化物的晶粒大小为 0.01-10 μm。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:上述溶剂是从水、碳原子数为 1-5 的低级醇、1-5 的乙酸烷基酯、1-4 的烷基纤维素、二甲苯及甲苯中选择的一种溶剂或至少两种的混合溶剂。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述步骤 C) 中的成膜用组合物还包括防水银降低剂、黑暗特性改良剂中至少一种。
4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:上述防水银降低剂是从 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中选择的至少一种金属氧化物。
5. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:上述黑暗特性改良剂是从 Cs、CsO<sub>2</sub>、Cs<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及 Cs(OH)<sub>2</sub> 中选择的至少一种化合物。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述工序 C) 中的成膜用组合物还包括荧光体。
7. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于:其中,上述金属氧化物与荧光体的重量比为 1 : 100 至 100 : 1。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:基于从 MgO、CaO、SrO、BaO 及 ZrO<sub>2</sub> 中选择的至少一种金属氧化物 100 重量份,所述工序 C) 中的成膜用组合物包括硝酸纤维素粘合剂 1-10 重量份、以 1 : 1 的重量比混合有磷酸钙与氧化钙 - 氧化钡 - 氧化硼类化合物的结合剂 1-50 重量份、以及醋酸丁酯溶剂 50-500 重量份。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:基于从 MgO、CaO、SrO、BaO 及 ZrO<sub>2</sub> 中选择的至少一种金属氧化物 100 重量份,所述工序 C) 中的成膜用组合物包括硝酸纤维素粘合剂 1-10 重量份、(Ca、Ba、Sr)CO<sub>3</sub> 三元碳酸盐结合剂 1-200 重量份及醋酸丁酯溶剂 50-500 重量份。
10. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于:基于从 MgO、CaO、SrO、BaO 及 ZrO<sub>2</sub> 中选

择的至少一种金属氧化物 100 重量份,所述工序 C) 中的成膜用组合物包括硝酸纤维素粘合剂 1-10 重量份、荧光体 1-500 重量份、(Ca、Ba、Sr)CO<sub>3</sub> 三元碳酸盐结合剂 1-200 重量份及醋酸丁酯溶剂 50-500 重量份。

11. 根据权利要求 1 所述的荧光灯的制造方法,其特征在于:上述玻璃基材呈球形、直管形或平板形。

12. 根据权利要求 1 所述的荧光灯的制造方法,其特征在于:上述工序 c) 中所述的湿式涂敷是浸涂、辊涂、刮涂、狭缝式涂敷或喷涂。

13. 根据权利要求 1 所述的荧光灯的制造方法,其特征在于:上述工序 d) 中所述的烧成处理是在 350-600℃ 的温度下进行。

14. 由权利要求 1 所述的方法制造的荧光灯,其特征在于:在其外部电极区域中包括由金属氧化物膜构成的保护膜。

15. 根据权利要求 14 所述的荧光灯,其特征在于:上述荧光灯为外部电极荧光灯或平板荧光灯。

## 成膜用组合物、利用该组合物所制的荧光灯及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种成膜用组合物、利用该组合物所制造的荧光灯及其制造方法,尤其涉及一种用于形成一种保护膜的成膜用组合物、利用该成膜用组合物所制成的荧光灯及其制造方法。所述保护膜在启动荧光灯时直接暴露于放电空间,从而不仅可以防止玻璃基材或荧光层在被高电压加速的离子及电子的作用下变劣的现象,而且还可以抑制汞气消耗量的增加,从而大幅延长荧光灯的寿命,并增加灯的亮度。

### 背景技术

[0002] 通常,荧光灯包括电极设置在玻璃灯管内部的冷阴极荧光灯(Cold Cathode Fluorescent Lamp, CCFL)和电极设置在玻璃灯管外部的的外部电极荧光灯(External Electrode Fluorescent Lamp, EEFL)。

[0003] 上述荧光灯的玻璃管内壁上涂敷有荧光体层,且其玻璃管内部填充有用于启辉的由一定量气体及汞气构成的放电气体。尤其是外部电极荧光灯,其电极未设在玻璃管的内部而设在外壁上,因此具有易于制造微细管灯的优点。

[0004] 一般来讲,荧光灯的启动如下。在电极上施加高电压,使玻璃管内部电子向阳极一侧移动并与中性气体的原子冲撞而生成离子,上述离子向阴极一侧移动,从阴极发射出2次电子,以此形成放电。对于汞灯来讲,通过这种放电现象,在玻璃管内流动的电子与汞原子相互碰撞而发射出波长约为253.7nm的紫外线,而在该紫外线的作用下荧光体被激发而发出可见光;对于无汞灯来讲,主要以氙放电方式产生波长为147nm及173nm的紫外线,并由该紫外线激励荧光体而发出可见光。

[0005] 在上述外部电极荧光灯中使用金属氧化物,主要是为了抑制灯内部的黑化现象,而目前正以各种方法来谋求实现这一目的。

[0006] 韩国公开专利第2001—0074017号涉及一种外部电极荧光灯,其说明书中公开有为延长灯的寿命,并为了增加2次电子的发射量,在玻璃管内部涂敷MgO或CaO等金属氧化物电介质层的技术。然而,上述专利中,只预测了使用金属氧化物时的效果,而没有对其进行验证。而且,也没有提示上述金属氧化物的组成成分及金属氧化物层的形成方法。

[0007] 韩国公开专利第1990—0083535号公开了一种在玻璃管与荧光层之间形成由金属氧化物构成的保护膜来抑制玻璃管的黑化现象且保持高度的光通维持率的荧光灯。具体而言,将 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 分散于水中,从而制备悬浮液状胶体后,将其涂敷于玻璃基材,之后在600℃温度下进行烧成而形成保护膜。

[0008] 但在上述第1999—0083535号专利中用涂敷法形成保护膜的玻璃基材并不是微细管状荧光灯用玻璃管,而实际将上述专利适用在具有较小管径玻璃管的外部电极荧光灯中,存在一定的难度。而且,由于保护膜材料 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 容易产生粒子间的凝聚现象而使该胶体的稳定性下降,因此难以得到均匀的保护膜。

[0009] 另外,上述专利也没有具体提出形成上述低功函(功函数)金属氧化物膜的方法。而为了形成金属氧化物膜,虽然可以采用如蒸镀或溅射等干式覆膜方法,但利用这些方法

无法在微细管状荧光灯用玻璃管内进行涂敷。

[0010] 因此,迄今为止尚未制造出具有上述金属氧化物膜的外部电极荧光灯。而为了制造这种荧光灯,基本上应满足以下技术条件:

[0011] 第一,要在荧光灯内部形成金属氧化物膜,必须提供一种能够适用于外部电极荧光灯制造工艺的组合物。即,在外部电极荧光灯制造工艺中,必须易于实施将上述组合物涂敷于荧光灯内壁上的工序。

[0012] 第二,经过上述工艺的金属氧化物和玻璃管内壁间必须有一定的结合力,且必须保证金属氧化物膜具有适当的厚度及均匀性。

[0013] 第三,在上述组合物的涂敷及烧成工序之后,该外部电极荧光灯应不会放出不纯气体。

[0014] 韩国公开专利第 2003—41704 号公开了一种为抑制因放电管内部的溅射而发生的荧光体的劣化,消除和外部电极相对应区域中荧光层的技术。而这一技术虽然可以抑制荧光层的劣化,但存在使玻璃管变劣的问题。

### 发明内容

[0015] 本发明是鉴于上述问题而提出的,其目的在于提供一种成膜用组合物,该组合物可用于对和荧光灯的外部电极相对应的区域进行湿式涂敷后,经过烧成,形成保护膜。

[0016] 本发明的另一目的在于提供一种利用该组合物所制得的荧光灯及其制造方法。该荧光灯具有上述保护膜,而该保护膜在启动荧光灯时直接暴露于放电空间,从而不仅可以防止玻璃基材或荧光层在被高电压加速的离子及电子的作用下变劣的现象,进一步可抑制汞气消耗量的增加,以此大幅延长荧光灯的寿命,并提高灯的亮度。

[0017] 为了达到上述目的,本发明采用以下技术方案。

[0018] 本发明的成膜用浆料组合物,包括:

[0019] a) 选自 MgO、CaO、SrO、BaO 及 ZrO<sub>2</sub> 中的至少一种金属氧化物 100 重量份;

[0020] b) 选自磷酸钙 (calcium phosphate, CaP)、氧化钙—氧化钡—氧化硼类 (calcium barium borate, CBB) 氧化物及 (Ca、Ba、Sr) CO<sub>3</sub> 三元碳酸盐 (triple carbonate ((Ca, Ba, Sr) CO<sub>3</sub>)) 中的至少一种结合剂,而基于上述金属氧化物 100 重量份,所述结合剂的含量为 1-200 重量份;

[0021] c) 选自硝酸纤维素 (nitro cellulose, NC)、乙基纤维素 (ethylcellulose) 及甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate) 中的至少一种粘合剂,而基于上述金属氧化物 100 重量份,所述粘合剂的含量为 1-10 重量份;以及

[0022] d) 溶剂,基于上述金属氧化物 100 重量份,所述溶剂的含量为 50-500 重量份。

[0023] 本发明的成膜用浆料组合物,可进一步包括荧光体、防水银降低剂以及黑暗特性改良剂中的至少一种。

[0024] 此外,本发明还提供一种荧光灯及其制造方法,所述荧光灯具有通过湿式覆膜法在玻璃基材上涂敷上述成膜用浆料组合物后,经过烧成处理所形成的膜。

[0025] 上述荧光灯最好是外部电极荧光灯 (External Electrode Fluorescent lamp, EEFL) 或平板荧光灯 (Flat Fluorescent Lamp, FFL)。

## 附图说明

[0026] 图 1 是本发明的实施例 1 所涉及的外部电极荧光灯的纵向剖视图。

[0027] 图 2 是本发明的实施例 2 所涉及的外部电极荧光灯的纵向剖视图。

[0028] 图 3 是实施例 4 的外部电极荧光灯与比较例 1 的外部电极荧光灯的电流—电压曲线图。

[0029] 图 4 是实施例 4 的外部电极荧光灯与比较例 1 的外部电极荧光灯的功率—亮度曲线图。

## 具体实施方式

[0030] 下面,详细说明本发明。

[0031] 本发明的成膜用浆料组合物,用于形成与荧光灯的玻璃基材具有良好结合力的、均匀的保护膜即金属氧化物膜。而且,上述浆料组合物的组分与用于形成荧光层的浆料组合物相同,或者二者的相容性很好,因此制造荧光灯时,通过一次烧成处理,就可同时形成荧光层和金属氧化物膜。

[0032] 这种金属氧化物膜在启动荧光灯时直接暴露于放电空间,从而不仅可以防止玻璃基材或荧光层在被高电压加速的离子及电子的作用下变劣的现象,还可以抑制汞气消耗量的增加,从而具有大幅增加荧光灯的寿命及亮度的效果。

[0033] 本发明的成膜用浆料组合物包括粘合剂、结合剂、金属氧化物及溶剂。其中,上述粘合剂及溶剂可以是构成荧光层制作用荧光体浆料组合物的成分,或者和上述荧光体浆料组合物具有相容性的成分;而上述结合剂用于提高金属氧化物与玻璃基材之间的结合力。

[0034] 下面,进一步详细说明各种成份。

[0035] (a) 金属氧化物

[0036] 金属氧化物可形成具有良好耐久性的保护膜,而所述保护膜在启动荧光灯时直接暴露于放电空间,从而不仅可以防止荧光层或玻璃基材在被高电压加速的离子及电子的作用下变劣的现象,进一步可有效地抑制因上述变劣现象而发生的汞气消耗量的增加,以防止荧光灯的两端变黑的现象。而且,由于二次电子的发射系数高,可增加内部电子的发射量而降低荧光灯的启动电压。其结果,由金属氧化物所形成的保护膜,可降低荧光灯的启动电压,并可增加灯的寿命、亮度及可靠性。

[0037] 这种金属氧化物,可以是选自 MgO、CaO、SrO、BaO 及 ZrO<sub>2</sub> 中的至少一种氧化物,而使用 MgO 与 ZrO<sub>2</sub> 的混合物较为理想,使用 MgO 则更为理想。考虑到成膜用浆料组合物的分散稳定性等,上述金属氧化物的粒度在 0.01—100 μm 范围内为佳,而在 0.5—30 μm 范围内则更为理想。而且,根据需要可使用事先通过球磨工艺来减小粒子大小的氧化物。上述金属氧化物的粒子形状可以是粒状、球状或薄片状等,而使用球状则较为理想。

[0038] (b) 结合剂

[0039] 结合剂用于增强金属氧化物与玻璃基材之间的粘着力及附着性。就以往的浆料组合物来说,其通过湿式覆膜法或干式覆膜法所形成的金属氧化物保护膜,存在与玻璃基材的粘着力低、保护膜易剥离的问题。对此,本发明通过采用选自磷酸钙、氧化钙—氧化钡—氧化硼类氧化物及 (Ca、Ba、Sr)CO<sub>3</sub> 三元碳酸盐中的至少一种结合剂,解决了这些问题。

[0040] 上述结合剂,最好是按一定比例混合使用磷酸钙和氧化钙—氧化钡—氧化硼类化

合物,或者单独使用 (Ca、Ba、Sr)CO<sub>3</sub> 三元碳酸盐。磷酸钙与氧化钙—氧化钡—氧化硼类化合物混合比例为 1:1 至 1:3(重量比),而最好是 1:1。

[0041] 考虑到成膜用浆料组合物的分散稳定性等,上述结合剂的粒度应在 0.01 至 100 μm 范围内,而理想的粒度在 0.1 至 10 μm 范围内。而且,根据需要可通过进行球磨工艺来减小粒度。上述结合剂的粒子形状可以是粒状、球状或薄片状,而使用球状的较为理想。

[0042] 这些结合剂,虽然能够增强玻璃基材与金属氧化物之间的粘着力及附着性,但考虑到使用不同金属氧化物时的效果,应适当地调整其含量,而且,由于该组合物需要进行湿式覆膜,因此应在不影响分散稳定性的范围内使用。

[0043] 本发明中,基于金属氧化物 100 重量份,所使用的结合剂含量为 1-200 重量份,而使用 10-100 重量份较为理想。若上述结合剂含量低于上述范围,则可能使已形成的金属氧化物膜从玻璃管内壁或荧光层剥离,反之,若超出上述范围,则因为保护膜内金属氧化物的含量过低而导致保护膜的变劣,进而可能降低荧光灯的亮度或寿命,因此,应在上述范围内适当使用。

[0044] 将磷酸钙与氧化钙—氧化钡—氧化硼类氧化物的混合物作为结合剂使用时,和金属氧化物之间的较为理想的重量比是 1:1 至 1:5;而单独将 (Ca、Ba、Sr)CO<sub>3</sub> 三元碳酸盐作为结合剂使用时,与金属氧化物之间的较为理想的重量比是 1:1 至 1:2。

[0045] (c) 粘合剂 (binder)

[0046] 粘合剂,可均匀分散本发明的成膜用浆料组合体内的各成分,并使其具有一定粘度,以便于进行湿式覆膜而在玻璃基材上形成均匀的涂层。

[0047] 上述粘合剂,可以是选自硝酸纤维素、乙基纤维素及甲基丙烯酸甲酯中的至少一种,而最好使用硝酸纤维素。

[0048] 上述粘合剂的含量,基于金属氧化物 100 重量份,应在 1—10 重量份的范围内,而在 2—8 重量份的范围内较为理想。若粘合剂的含量低于上述范围,则因成膜用浆料组合体的粘度过低而难以在玻璃基材的内壁上形成均匀的覆膜;相反,若超出上述范围,则因烧成后所残留下来的有机物而使荧光灯的发光特性及亮度下降。

[0049] (d) 溶剂

[0050] 溶剂用于稀释含有粘合剂、结合剂及金属氧化物的成膜用浆料组合物,以顺利进行湿式覆膜。

[0051] 上述溶剂使用选自水、碳原子数为 C1—C5 的低级醇、C1—C5 的乙酸烷基酯、C1—C4 的烷基纤维素、二甲苯 (xylene) 及甲苯中的一种或 2 种以上的混合溶剂。较为理想的溶剂是,选自水、甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、甲基溶纤剂、乙二醇二醚、丁基溶纤剂、乙酸乙酯、乙酸甲酯、二甲苯及甲苯中的至少一种,而使用醋酸丁酯更为理想。

[0052] 上述溶剂的含量可根据湿式覆膜法适当地予以调节,较为理想的是能够以 1%—5% 的浓度稀释粘合剂,为此,基于金属氧化物 100 重量份,应使用 50 至 500 重量份,而使用 100 至 300 重量份则更为理想。

[0053] (e) 其他成分

[0054] 如上所述,本发明的成膜用浆料组合物除了金属氧化物、结合剂、粘合剂及溶剂之外,为实现其他目的还可包括其他各种成份。

[0055] 具体而言,可进一步包括用于形成通常荧光灯荧光层的荧光物质,以提高荧光灯

的发光强度。但是,上述金属氧化物的含量,可分为适于形成独立于荧光灯内荧光层的保护膜时的情况和适于存在于荧光层内的情况。而在各种情况下,其含量各异,在本发明中,金属氧化物与荧光体重量比较好的范围是 1:100 至 100:1。

[0056] 具体而言,当利用本发明的成膜用浆料组合物,形成独立于荧光层的保护膜时,其中金属氧化物与荧光体的重量比最好在 100:1 至 10:1 的范围内。而利用成膜用浆料组合物形成荧光层时,金属氧化物与荧光体的重量比最好在 1:100 至 1:10 范围内。

[0057] 另外,被高电压加速的离子及电子将使玻璃管变劣,而这种变劣现象会大幅增加汞气消耗量。为防止这种现象,可使用选自  $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$  及  $Al_2O_3$  中的至少一种防水银降低剂。上述防水银降低剂与金属氧化物的重量比在 0.5:1 至 1:1 范围内,而防水银降低剂的含量等于或小于金属氧化物的含量。

[0058] 而且,可以使用在黑暗状态下迅速启动荧光灯的改善黑暗特性的黑暗特性改良剂—铯和包括该元素的化合物。具体而言,可以使用选自 Cs、 $CsO_2$ 、 $Cs_2O$ 、 $Cs_2O_2$ 、 $Cs_2SO_4$  及  $Cs(OH)_2$  中的至少一种 Cs 化合物。金属氧化物与黑暗特性改良剂较为理想的重量比是 1:0.01 至 1:0.1,其中,黑暗特性改良剂的含量等于或小于金属氧化物的含量。

[0059] 对于包括上述成分的成膜用浆料组合物的制造方法,本发明不做特别限定,本领域的技术人员可在上述范围内适当混合使用。

[0060] 其具体实施方式如下:

[0061] 在溶剂中溶解一定浓度的粘合剂后,再混合粉末状结合剂,然后进行 5 至 72 小时的球磨工序,以减小上述结合剂的粒度,从而提高分散性。

[0062] 接着,在上述工序中所得到的组合物中添加规定含量的粉末状金属氧化物后,进行 1 至 48 小时的球磨工序,以制造成膜用浆料组合物。

[0063] 如此,上述金属氧化物可与结合剂先后或者同时加入于上述组合物中。

[0064] 此时,荧光体、防水银降低剂及黑暗特性改良剂等添加剂,和金属氧化物同样地与结合剂同时加入,或者在后续工序中加入。

[0065] 利用上述组分的成膜用浆料组合物,可在上述范围内制成各种不同的组合物。

[0066] 本发明的实施例 1 所涉及的成膜用浆料组合物可通过如下方法制备:将硝酸纤维素以 2% 的浓度均匀分散于醋酸丁酯中后,对其加入将磷酸钙与氧化钙—氧化钡—氧化硼类化合物以 1:1 重量比混合的结合剂后进行球磨,然后添加金属氧化物后再进行球磨。

[0067] 其中,上述成膜用组合物,基于选自  $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$  及  $ZrO_2$  中的至少一种金属氧化物 100 重量份,包括硝酸纤维素粘合剂 1 至 10 重量份、以 1:1 重量比混合有磷酸钙与氧化钙—氧化钡—氧化硼类化合物的结合剂 1 至 50 重量份及醋酸丁酯溶剂 50 至 500 重量份。

[0068] 本发明的实施例 2 所涉及的成膜用浆料组合物可通过如下方法制备:将硝酸纤维素以 2% 的浓度均匀分散于醋酸丁酯中后,对其添加  $(Ca, Ba, Sr)CO_3$  三元碳酸盐及氧化锆并进行球磨,然后再对其加入金属氧化物后再进行球磨。其中,上述氧化锆与  $(Ca, Ba, Sr)CO_3$  三元碳酸盐的重量比为 1:6。

[0069] 其中,上述成膜用组合物,基于选自  $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$  及  $ZrO_2$  中的至少一种金属氧化物 100 重量份,包括硝酸纤维素粘合剂 1 至 10 重量份、 $(Ca, Ba, Sr)CO_3$  三元碳酸盐结合剂 1 至 200 重量份及醋酸丁酯溶剂 50 至 500 重量份。

[0070] 本发明的实施例 3 所涉及的成膜用浆料组合物,通过实施例 1 或 2 所得到的浆料组合物中以 1:1 至 3:1 重量比混合并搅拌荧光体的方法来制造。

[0071] 其中,上述成膜用组合物,基于选自 MgO、CaO、SrO、BaO 及 ZrO<sub>2</sub> 中的至少一种金属氧化物 100 重量份,包括硝酸纤维素粘合剂 1 至 10 重量份、荧光体 1 至 500 重量份、(Ca、Ba、Sr)CO<sub>3</sub> 三元碳酸盐结合剂 1 至 200 重量份及醋酸丁酯溶剂 50 至 500 重量份。

[0072] 上述成膜用浆料组合物适用于外部电极荧光灯 (external electrode fluorescent lamp, EEFL) 或平板荧光灯 (flat fluorescent lamp, FFL) 等荧光灯,可增加荧光灯的寿命及亮度且提高其可靠性。

[0073] 上述外部电极荧光灯,包括内部填充有放电气体的管状玻璃基材、位于上述玻璃基材两端的一对外部电极,而在上述玻璃基材的整个内壁上形成有荧光层。

[0074] 平板荧光灯,包括一对平行对置的板状玻璃基材、在上述玻璃基材的内部填充的放电气体、位于上述玻璃基材两端外壁上的一对外部电极,而且在上述一对玻璃基材中的任意一个上形成有荧光层。

[0075] 另外,上述成膜用浆料组合物通过如下方法适用在荧光灯上,即,在玻璃基材上用湿式覆膜法涂敷成膜用浆料组合物后进行烧成工序,而按照荧光体的含量,可形成独立于荧光层的保护膜,或者形成荧光层。以下,为便于理解,参照附图说明各种情况。

[0076] (i) 形成独立于荧光层的保护膜

[0077] 图 1 表示利用本发明的成膜用浆料组合物,形成独立于荧光层的保护膜 (金属氧化物膜) 的外部电极荧光灯的剖视图。

[0078] 如图 1 所示,上述外部电极荧光灯 100 包括内部具有放电空间的管状玻璃基材 10 和形成于上述玻璃基材 10 两端的一对外部电极 16。上述玻璃基材 10 上,除对应于外部电极 16 的区域之外,其内壁 (M 区域) 上均形成有荧光层 14,而对应于上述外部电极 16 的内壁 (L、L' 区域) 上则形成有保护膜 12。

[0079] 上述保护膜 12 只形成在荧光灯的电极区域 L、L' 中,其用于防止玻璃基材 10 的劣化,由此有效地抑制汞气消耗量的增加而防止出现荧光灯两端变黑的现象,并由此而增加荧光灯的寿命及亮度。此外,增加放电空间内部的电子发射量,以降低荧光灯的启动电压。

[0080] 具有这种保护膜 12 的荧光灯的制造工序如下:

[0081] a) 在玻璃基材上涂敷荧光体浆料组合物,以形成涂层;

[0082] b) 刷除和外部电极长度方向相对应的区域上的涂层;

[0083] c) 对上述玻璃基材中经过刷除的区域 L、L', 用湿式覆膜法涂敷本发明成膜用组合物;

[0084] d) 对上述玻璃基材进行烧成处理,以同时形成荧光层及金属氧化物膜;

[0085] e) 对上述玻璃基材进行抽真空后填充放电气体,并进行封合;以及

[0086] f) 在上述玻璃基材的两端形成外部电极。

[0087] 上述工序 a) 中,所述玻璃基材按照荧光灯的类型,可采用球状、直管状及平板状等各种形状,图 1 中使用了直管状的玻璃基材。

[0088] 另外,荧光体浆料使用与本发明的成膜用组合物所用的粘合剂、结合剂及溶剂相同或相容性良好的物质。本发明并不特别限定各成分的含量,但为了便于进行后续工序,可以使用相同的成分。

[0089] 上述工序 b) 中,所述刷除是通过玻璃基材施加物理作用力,除掉涂敷在对应于外部电极长度方向、且在后续工序中将形成保护膜的区域 L、L' 上的荧光体浆料。

[0090] 上述工序 c) 中,所述湿式覆膜法可采用通常的方法,即在浸涂、辊涂、刮涂、狭缝式涂覆及溅涂等代表性方法中可选用任何一种。

[0091] 上述工序 d) 中,所述烧成处理是在低于玻璃基材的玻璃化温度,即在 350 至 600°C 温度下进行。通过该工序,可以去除全部荧光体浆料及本发明的成膜用浆料内的有机物成分。因此,可通过一次烧成工序来同时形成荧光层和保护膜,从而缩短工序,简化制造工艺。

[0092] 在工序 e) 中对玻璃基材进行抽真空后填充放电气体,并进行封合,上述放电气体是汞气和氙、氖等气体的混合气体,但本发明对无汞放电气体不做特别限定。

[0093] 在工序 f) 中,在玻璃管的两端形成外部电极,以此制造外部电极荧光灯。

[0094] 在此,外部电极应使用能够通过外部电流形成电场,使外部电极荧光灯发光的金属,而本发明对其材质不做特别限定,可使用通常的电极材料。此时,外部电极制成可完全包覆玻璃管两端的形状。上述外部电极可通过将金属帽或金属带结合在玻璃管两端的方式制成,或者也可通过在金属溶液中浸渍上述玻璃管两端等各种方式来制成,而本发明对此不做特别限定。

[0095] 经上述工序形成的保护膜,其厚度可与通常的荧光体层厚度相当,即为 0.1-100  $\mu\text{m}$ ,而较为理想的厚度是 1.0-50  $\mu\text{m}$ 。此时,保护膜通过金属氧化物结合剂结合在玻璃基材上,其中,金属氧化物的晶粒大小为 0.01-10  $\mu\text{m}$ 。一般来说,通过蒸镀法形成的 MgO 保护膜的厚度小于 1  $\mu\text{m}$ ,且为结晶性结构,但本发明的保护膜是非晶性结构。

[0096] (ii) 形成荧光层本身

[0097] 本发明的成膜用组合物可不分别形成荧光层和金属氧化物膜,而可以通过适当调整组合物内的荧光体粉末及金属氧化物比例来形成荧光层。

[0098] 图 2 是本发明外部电极荧光灯的剖视图,该荧光灯上涂敷有本发明实施例 3 所涉及的由金属氧化物与荧光体混合而成的组合物。

[0099] 如图 2 所示,上述外部电极荧光灯 100 包括内部具有放电空间的玻璃管 10 和形成于玻璃管 10 两端外壁上的一对外部电极 16。并且在上述玻璃管 10 中,包括对应于外部电极 16 的区域在内的整个内壁上形成有荧光层 14a。

[0100] 具有上述荧光层 14a 的荧光灯制造工序如下:

[0101] a) 通过湿式覆膜法,在玻璃基材上涂敷含荧光体的成膜用组合物;

[0102] b) 对上述玻璃基材进行烧成处理,以形成含金属氧化物的荧光层;

[0103] c) 对上述玻璃基材进行抽真空后填充放电气体,并进行封合;

[0104] d) 在上述玻璃基材的两端形成外部电极。

[0105] 上述工序 a) 至 d) 的具体内容请参考前一实施例的相应部分。

[0106] 只是,在工序 a) 中,含荧光体的成膜用组合物里的荧光体含量应多于金属氧化物,而荧光体与金属氧化物较理想的重量比为 1:1 至 3:1。

[0107] 在启动这种外部电极荧光灯及平板荧光灯时,其保护膜直接暴露于放电空间,从而不仅可以防止玻璃基材或荧光层在被高电压加速的离子及电子的作用下变劣的现象,而且还可以抑制汞气消耗量的增加,从而大幅增加荧光灯的寿命及亮度。此外,上述荧光灯可适用于液晶显示器(Liquid Crystal Display, LCD) 等平板显示器的背光光源、照明灯或指

示照明光源,由此增加这些光源的寿命及可靠性。

[0108] 下面,说明本发明的较佳实施例及比较例。但是,下述实施例只是本发明的较佳实施例,而本发明并不限于此。

[0109] 实施例 1:成膜用浆料组合物 1 的制造

[0110] 在安装有搅拌机的混合器中,加入 98g 醋酸丁酯后,添加 2g 硝酸纤维素,并将其均匀混合。

[0111] 之后,对其加入以 1:1 的重量比混合有磷酸钙和氧化钙—氧化钡—氧化硼类化合物的结合剂粉末 25g。其中,在混合上述结合剂粉末之前进行 140 小时的球磨工序。

[0112] 其次,加入 200g 的 MgO 粉末后进行搅拌,由此得到浆料组合物。其中,在混合上述 MgO 粉末之前对其进行球磨,以使其粒子变细。

[0113] 实施例 2:成膜用浆料组合物 2 的制造

[0114] 在安装有搅拌机的混合器中加入 98g 醋酸丁酯,之后再添加硝酸纤维素 2g 后将其均匀混合。

[0115] 之后,对其加入将 (Ca、Ba、Sr)CO<sub>3</sub> 三元碳酸盐 250.0g、ZrO<sub>2</sub> 粉末 8.0g 及 MgO 粉末 250.0g 混合后进行 10 小时球磨工序而得到的混合物,制造浆料组合物。

[0116] 实施例 3:成膜用浆料组合物 3 的制造

[0117] 在安装有搅拌机的混合器中加入 98g 醋酸丁酯,之后再添加硝酸纤维素 2g 后将其均匀混合。

[0118] 之后,对其加入将 (Ca、Ba、Sr)CO<sub>3</sub> 三元碳酸盐 150.0g、MgO 粉末 150.0g 及荧光体粉末 150.0g 混合后进行 10 小时球磨工序而得到的混合物,制造浆料组合物。

[0119] 实施例 4:外部电极荧光灯的制造

[0120] 利用上述实施例 1 中所制造的浆料组合物,在外部电极荧光灯上形成保护膜。

[0121] 在外径为 4mm、长度为 500mm 的玻璃管内壁上,涂敷荧光体浆料组合物(磷光体:乙酸丁酯 = 2:1 (phosphor:butylacetate = 2:1)),然后刷除和外部电极相对应区域(25mm)上的涂层后,将该玻璃管的刷除区域浸渍到实施例 1 的浆料组合物中,以进行涂敷。

[0122] 然后,将玻璃管置于炉(furnace)中,在 550℃ 温度下进行烧成而形成厚度为 10.0 μm 的荧光层及金属氧化物膜。

[0123] 其次,对玻璃管进行抽真空后注入放电气体,然后形成长度为 25mm 的外部电极,即完成外部电极荧光灯。

[0124] 比较例 1:外部电极荧光灯的制造

[0125] 在此,不另行形成金属氧化物膜,而是利用荧光体浆料组合物(磷光体:乙酸丁酯 = 2:1 (phosphor:butylacetate = 2:1)),通过和上述实施例 4 相同的方法来制造外部电极荧光灯。

[0126] 试验例 1:测定对施加电压的荧光灯的电流特性

[0127] 为了了解由上述实施例 4 及比较例 1 所制造的外部电极荧光灯的电流特性,测定对施加电压的电流特性,并将其表示在图 3 中。

[0128] 图 3 是电压—电流曲线图。从图中可以看出,涂敷由本发明的实施例 4 所制造的、含 MgO 浆料组合物的外部电极荧光灯,其起始汤森德放电电压和比较例 1 所述的普通荧光灯相比约低 150V。尤其在汤森德放电以后,在相同电压下,涂敷由实施例 4 所制造的、含 MgO

浆料的外部电极荧光灯,其电流量约增加了 10%左右。

[0129] 试验例 2:测定对施加功率 (watt) 的亮度特性

[0130] 为了了解由上述实施例 4 所制造的外部电极荧光灯的亮度特性,测定对功率的亮度特性后,将其表示在图 4 中。

[0131] 图 4 是功率—亮度曲线图,从图中可以看出,在相同的功率下,实施例 4 的外部电极荧光灯与比较例 1 的外部电极荧光灯相比,其亮度有所提高。

[0132] 另外,涂敷含 MgO 的实施例 4 中浆料组合物的外部电极荧光灯的饱和亮度为 22,500cd/m<sup>2</sup>,而比较例 1 的外部电极荧光灯饱和亮度为 20,000cd/m<sup>2</sup>,可见前者比后者约高 12.5%左右。

[0133] 综上所述,根据本发明可制造能够用湿式覆膜法涂敷的成膜用组合物,并利用上述组合物可在荧光灯上形成保护膜。而这种荧光灯可适用于外部电极荧光灯及平板荧光灯而降低启动电压,从而大幅增加荧光灯的寿命及亮度。另外,这种荧光灯可作为液晶显示器(Liquid Crystal Display,LCD)等平板状显示器的背光光源、照明灯或指示灯等光源使用,并由此而增加这些光源的寿命和可靠性。

[0134] 上述内容仅是对本发明具体实施方式的说明。但,本领域的技术人员可在本发明的技术思想基础上进行各种变化或修饰,而这些变化和修饰应属于本发明的保护范围内。

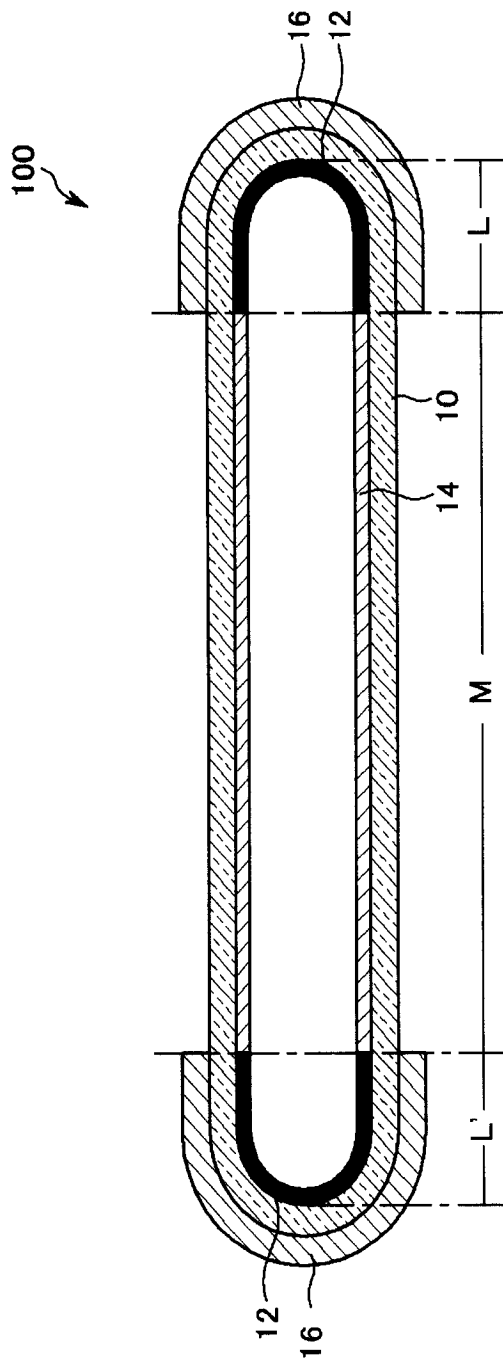


图1

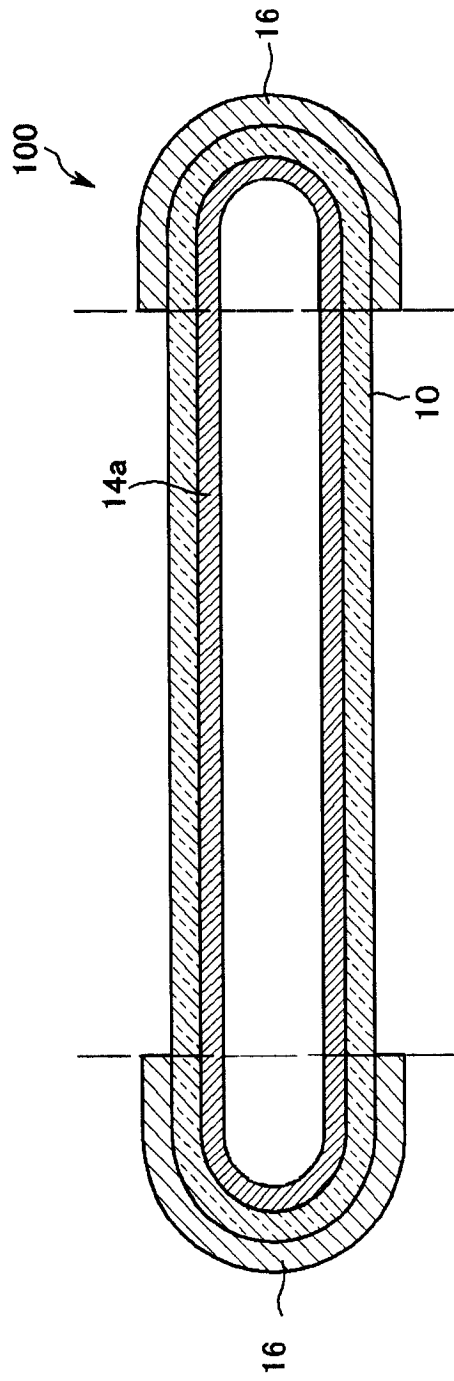


图2

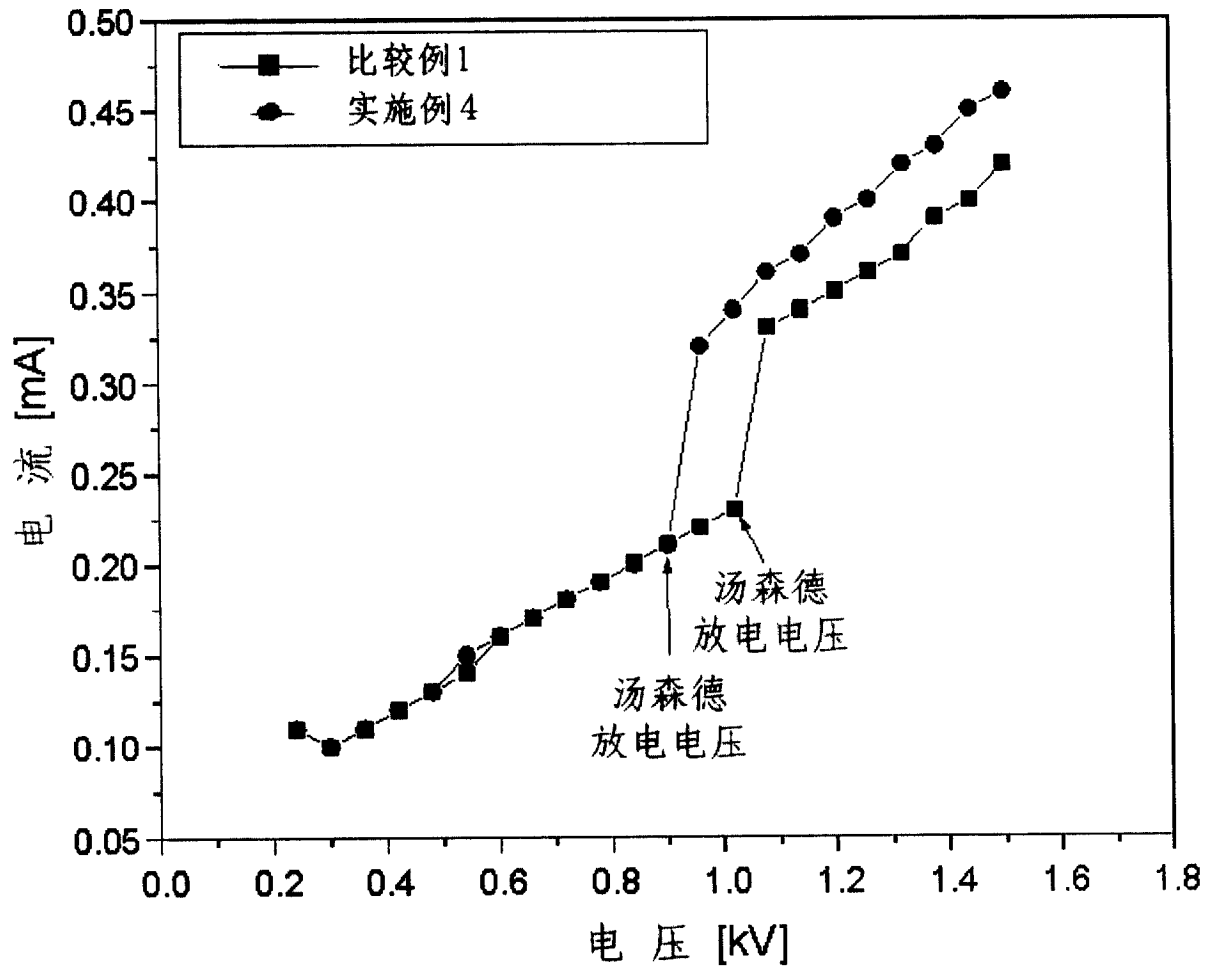


图 3

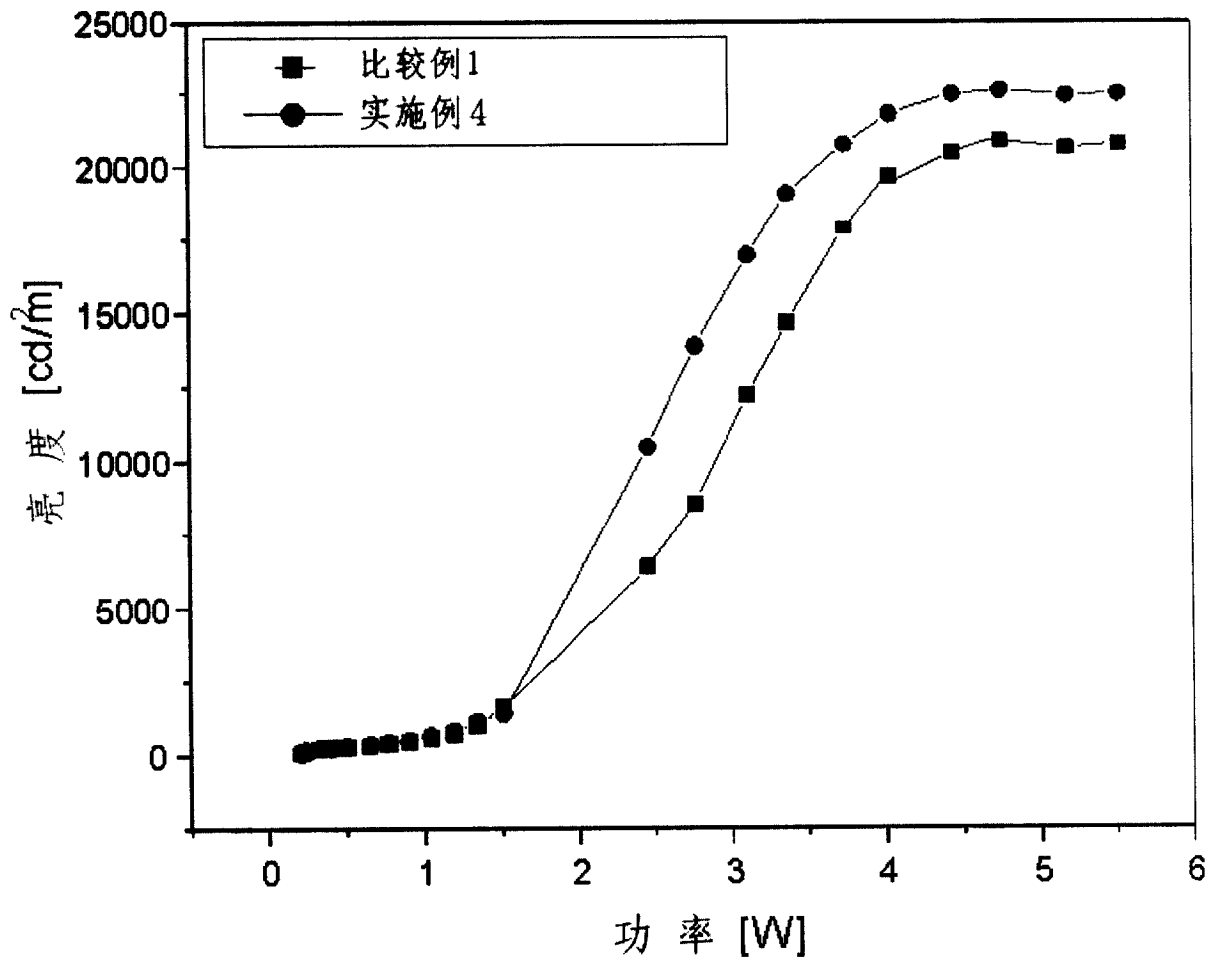


图 4