

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200680027845.3

H01J 9/22 (2006.01)
H01J 61/46 (2006.01)
F21S 2/00 (2006.01)
F21Y 103/00 (2006.01)
H01J 61/44 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010年2月24日

[11] 授权公告号 CN 100592452C

[22] 申请日 2006.7.12

[21] 申请号 200680027845.3

[30] 优先权

[32] 2005.7.29 [33] JP [31] 221206/2005

[32] 2005.12.15 [33] JP [31] 362200/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/313833 2006.7.12

[87] 国际公布 WO2007/013301 日 2007.2.1

[85] 进入国家阶段日期 2008.1.29

[73] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 桥本望 松尾和寻 板垣克己

川崎充晴 荒田拓之 土生田祐子

[56] 参考文献

JP49-33871B1 1974.9.10

US2003/0218415A1 2003.11.27

JP11-172244A 1999.6.29

CN1319249A 2001.10.24

JP7-282723A 1995.10.27

JP2005-294049A 2005.10.20

审查员 许晓昕

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 孙秀武 李平英

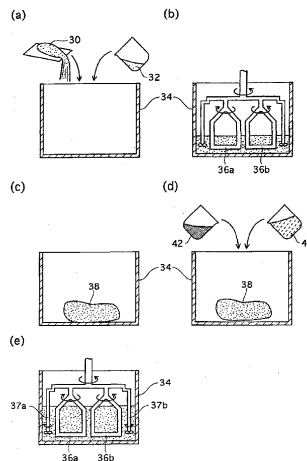
权利要求书1页 说明书18页 附图15页

[54] 发明名称

荧光体悬浮液的制备方法、荧光灯、背光单元、直下方式的背光单元以及液晶显示装置

[57] 摘要

本发明涉及涂布在荧光灯用玻璃管内面的荧光体悬浮液的制备方法以及使用该荧光体悬浮液制备的荧光灯。本发明的方法包括：将含有增稠剂的少量溶剂(32)与荧光粉体(30)的混合物(38)混炼的步骤；将含有增稠剂和粘合剂的溶剂(40)与金属化合物包覆剂(42)加入到上述混合物中搅拌的步骤。本发明的荧光灯具有荧光体膜，该荧光体膜将按照上述方法制备的荧光体悬浮液涂布在玻璃管内面使其干燥，通过烧结形成。本发明的方法具有上述混炼步骤，因此最终形成的荧光体膜中荧光体颗粒排列紧密，增大荧光体颗粒与玻璃管内面的接触面积，荧光体膜难于剥离。荧光颗粒被金属化合物包覆，因此可以抑制与玻璃管所含的钠的反应，荧光体难于劣化。



1. 荧光灯，该荧光灯具有玻壳和在该玻壳的内面一侧形成的荧光体层，其特征在于：

上述荧光体层含有分别被金属氧化物包覆得到的多个荧光体颗粒，上述多个荧光体颗粒包括铕激活的铝酸钡·镁荧光体、铈·铽激活的磷酸镧荧光体和铕激活的钇氧化物荧光体，

上述玻壳的横截面的内面一侧中，相对于该玻壳圆周方向的长度，上述荧光体颗粒与玻壳的接触个数是0.150-0.190个/ μm 。

2. 权利要求1的荧光灯，其特征在于：上述玻壳的壁厚为0.5 mm或以下。

3. 背光单元，其特征在于：具有权利要求1或2的荧光灯作为光源。

4. 液晶显示装置，其特征在于：该液晶显示装置具备液晶显示面板和权利要求3的背光单元。

荧光体悬浮液的制备方法、荧光灯、背光单元、直下方式的背光单元以及液晶显示装置

技术领域

本发明涉及荧光体悬浮液的制备方法、荧光灯、背光单元、直下方式的背光单元和液晶显示装置。

背景技术

形成荧光体层的方法可以采用将荧光粉体、增稠剂、粘合剂等分散于溶剂中，将所得荧光体悬浮液涂布在玻璃管内面使其干燥，然后进行烧结的方法。

有人提出了在该荧光体悬浮液的制备中，不是先将荧光粉体、增稠剂、粘合剂等混合，而是首先向荧光粉体中添加含有增稠剂的少量溶剂进行混炼，然后再加入含有增稠剂和粘合剂的溶剂搅拌的方法（参照专利文献1）。

上述混炼中，在溶剂成分少的状态下混炼荧光粉体，因此荧光粉体的聚集块被搅散成一次颗粒。因此，荧光体层中的荧光体颗粒可以没有间隙地排列，可以提高膜的贴合强度。

专利文献1：日本特开2005-294049号公报

发明内容

但是，本发明人在使用上述方法制造荧光灯时了解到：虽然膜的贴合强度提高，但是相反荧光体层中的荧光体颗粒容易发生劣化。

这是由于荧光体颗粒紧密排列，因此荧光体颗粒与玻璃管内面的接触面积增大，荧光体颗粒处于容易与玻璃管材料（Na）反应的状态。

关于这个问题，如果使荧光体颗粒的排列稀疏、使上述接触面积减小，则可能减轻荧光体颗粒劣化的表现。但是，这样又陷入了荧光体层贴合强度降低的矛盾中。

尤其是荧光灯中，玻璃管直径细的冷阴极荧光灯应用于液晶显示器等的背光单元的光源，伴随着对液晶显示器小型化的要求，玻璃管有细直径、薄壁的倾向。

壁厚较薄（例如壁厚 0.5 mm 或以下）的玻璃管容易翘曲，因此必须提高贴合强度。

本发明针对上述问题而设，其目的在于提供可确保必要的贴合强度，同时难以产生荧光体劣化的荧光体悬浮液的制备方法等。

为实现上述目的，本发明的荧光体悬浮液的制备方法是涂布于荧光灯玻璃管内面的荧光体悬浮液的制备方法，其特征在于：该方法包含以下步骤：将荧光粉体和含有增稠剂的溶剂的混合物增稠混炼（硬練り）的增稠混炼步骤；在上述增稠混炼步骤后进一步加入含有增稠剂和粘合剂的溶剂以及金属化合物包覆剂进行搅拌的搅拌步骤。

根据该构成，通过增稠混炼，荧光体颗粒的排列紧密，可以增大荧光体颗粒与玻璃管内面的接触面积，因此可以确保必要的贴合强度。除此之外荧光颗粒被金属化合物包覆，因此可以抑制劣化。

本发明的特征还在于：上述金属化合物为钇化合物。

本发明的又一特征在于：上述玻璃管的壁厚为 0.5 mm 或以下。

根据该构成，壁厚为 0.5 mm 或以下，较薄，因此，即使是荧光体层容易发生剥离的荧光灯也可以确保必要的贴合强度。

本发明的荧光灯是具有玻壳和在该玻壳的内面一侧形成的荧光体层的荧光灯，其特征在于：上述荧光体层含有被金属氧化物包覆的多个荧光体颗粒，在上述玻壳的横截面的内面一侧，相对于该玻壳圆周方向的长度，上述荧光体颗粒与玻壳的接触个数为 0.150-0.190 个/ μm 。

根据该构成，接触个数为 0.150-0.190 个/ μm ，较多（荧光体颗粒与玻璃管内面的接触面积大），因此可以确保必要的贴合强度。除此之外，荧光体颗粒被金属氧化物包覆，因此可以抑制荧光体颗粒的劣化。

本发明的另一个特征在于：上述玻壳的壁厚为 0.5 mm 或以下。

本发明的背光单元的特征在于：具有上述荧光灯作为光源。

本发明的液晶显示装置的特征在于：具备液晶显示面板和上述背光单元。

本发明的权利要求 8 的荧光灯，其特征在于：上述荧光体层含有受紫外线激发分别变换为红色光、绿色光和蓝色光的红色荧光体颗粒、绿色荧光体颗粒和蓝色荧光体颗粒这三种荧光体颗粒，上述三种荧光体颗粒中，至少两种荧光体颗粒具有吸收 313 nm 波长的紫外线的特性。

根据该构成，放电时产生的 313 nm 波长的紫外线在荧光体层中被

吸收，因此无需象以往那样另外形成防紫外线用被膜即可防止 313 nm 波长的紫外线泄漏到灯外部。因此，例如将本发明的荧光灯例如用作背光单元时，可以抑制由背光单元构成部件中波长 313 nm 的紫外线导致的劣化。

本发明的特征还在于：吸收 313 nm 波长紫外线的两种荧光体颗粒之一是蓝色荧光体颗粒，该蓝色荧光体颗粒是铈激活的铝酸钡·镁荧光体颗粒。

本发明的特征还在于：吸收 313 nm 波长紫外线的两种荧光体颗粒之一是绿色荧光体颗粒，该绿色荧光体颗粒是铈激活的铝酸钡·镁荧光体颗粒。

本发明的特征又在于：吸收 313 nm 波长紫外线的两种荧光体颗粒相对于上述三种荧光体颗粒的重量组成比例为 50% 或以上。

本发明的特征又在于：上述荧光体层的厚度为 14 μm -25 μm 。

本发明的特征又在于：上述玻壳是具有吸收 254 nm 波长紫外线的特性的硼硅酸玻璃。

本发明的特征在于：上述荧光体颗粒之间及其表面上形成含有氧化钇的保护膜。

本发明的权利要求 15 的背光单元，其特征在于：具有权利要求 8 的荧光灯作为光源。

本发明的特征在于：本发明的液晶显示装置具备液晶显示面板和权利要求 15 的背光单元。

本发明的特征在于：本发明的直下方式的背光单元具备多个权利要求 8 的荧光灯、和配置于出光一侧的聚碳酸酯树脂制的扩散板。

附图说明

图 1 是表示冷阴极荧光灯 10 的概略构成的纵截面图。

图 2 (a) 是本实施方案的荧光体层 22 的放大模式图，图 2 (b) 是以往的未采用增稠混炼的荧光体层 1022 的放大模式图。

图 3 (a) 是模式表示荧光体 24 受玻璃管 12 的影响的图，图 3 (b) 是表示荧光体 24 的概略构成图。

图 4 是模式表示荧光体悬浮液的制备步骤的图。

图 5 是荧光体层的 SEM 照片。图 5 (a) 是本实施方案的荧光体层

22 的照片，图 5 (b) 是使用未经增稠混炼制备的荧光体悬浮液形成的荧光体层的照片。

图 6 是表示液晶显示装置 50 的概略构成的截面图。

图 7 是表示第一色调调整方法的流程图。

图 8 是表示第二色调调整方法的流程图。

图 9 的上部是表示实施方案 2 的冷阴极型荧光灯 120 的概略构成的部分缺失图，下部分是荧光体层的部分放大图。

图 10 是表示三种荧光体颗粒的物质名、是否吸收 313 nm 波长紫外线、组成的重量比例的表，图 10 (a) 例举以往技术的荧光体，图 10 (b) 表示实施方案 2 的荧光体。

图 11 是表示吸收 313 nm 波长的荧光体与总重量的比例对紫外线阻挡效果的影响的研究实验结果图表。

图 12 是表示实施方案 2 的外部电极型荧光灯 150 的构成图，图 12 (a) 是外部电极型荧光灯 150 的概略图，图 12 (b) 是将外部电极型荧光灯 150 的端部用包括管轴的平面切断时的放大截面图。

图 13 是表示实施方案 2 的直下方式背光单元 1 的构成的概略立体图。

图 14 是表示边缘照明 (エッジライト) 方式的背光单元 200 的概略构成的截面图。

图 15 是表示烧结过程中水分残留量随时间变化的图表。

图 16 是表示荧光体层截面的图。

符号说明

10、120 冷阴极荧光灯

12、130、160 玻壳 (玻璃容器)

22、132、164、173 荧光体层

24 荧光体

26 荧光体颗粒

28 被膜

32 含有增稠剂 (硝基纤维素) 的少量乙酸丁酯溶剂

40 含有增稠剂 (硝基纤维素) 和粘合剂 (CBB) 的乙酸丁酯溶剂

42 含有辛酸钇的包覆剂

- 50 液晶显示装置
- 60 液晶板
- 70、200 边缘照明方式的背光单元
- 100 直下方式的背光单元
- 113 扩散板
- 132B、164B 蓝色荧光体颗粒
- 132G、164G 绿色荧光体颗粒
- 132R、164R 红色荧光体颗粒
- 150 外部电极型荧光灯
- 176 氧化钇被膜（保护膜）

具体实施方式

1. 实施方案 1

以下，参照附图对本发明的实施方案进行说明。

1.1 冷阴极荧光灯的构成

图 1 是表示本实施方案的冷阴极荧光灯的概略构成的纵向截面图。

冷阴极荧光灯 10 具有直管状的玻壳 12。该玻壳 12 含有硬质硼硅酸玻璃，其全长为 450 mm，外径 2.4 mm，内径 2.0 mm，壁厚 0.2 mm，壁较薄。这里，壁厚是指除去玻壳 12 的两个端部的、玻壳 12 的直管状部分的壁厚。

玻壳 12 壁较薄并且较长，因此容易翘曲，因此必须有可以尽量避免翘曲导致的膜剥离的荧光体层贴合强度。

该玻壳 12 的两个端部密封有引线 14、16。

引线 14（16）是含有含钨的内部引线 14A（16A）和含镍的外部引线 14B（16B）的连接线，电极 18、20 通过激光焊接等分别与内部引线 14A、16A 在玻璃管 12 内部一侧的端部连接。

电极 18、20 是有底筒状的所谓空心型电极，是将钨棒加工所得的。

电极 18、20 采用空心型电极，这是由于其对抑制点灯放电而产生的电极的溅射有效（具体内容参照日本特开 2002-289138 号等）。

玻壳内部以规定的封入压力封入作为发光物质的汞（未图示）、氩、氙等稀有气体。

另外，玻壳 12 内面形成厚度约 18 μm 的荧光体层 22。荧光体层 22

是在玻璃管的内面涂布荧光体悬浮液，经由干燥、烧结工序形成。

如后所述，荧光体层 22 是使用经过增稠混炼步骤的荧光体悬浮液制备的，因此荧光体 24 稠密地排列。

图 2 (a) 是将本实施方案的荧光体层 22 放大的模式图。

粘合剂 23 含有 CBB (碱土类金属硼酸盐) 材料，使荧光体 24 之间粘合。

图 2 (b) 是为了进行比较而表示出以往的未使用增稠混炼的荧光体层 1022 的模式图。

由图 2 (a)、图 2 (b) 可知，本实施方案的荧光体层 22 与未采用增稠混炼的荧光体层 1022 比较，荧光体颗粒 24 紧密填充。

但是另一方面，荧光体层 22 与玻壳 12 的接触面积大，因此处于容易与玻壳 12 的材料 (Na 等) 反应的状态。图 3 (a) 用箭头模式地表示荧光体 24 被玻璃管 12 攻击的情况。

如图 3 (b) 所示，本实施方案的荧光体 24 含有荧光体颗粒 26、将该荧光体颗粒 26 包覆的钇氧化物的被膜 28。该被膜 28 可以防止荧光体颗粒 26 与玻壳 12 的材料直接接触，可以抑制侵蚀。

1.2 荧光体悬浮液的制备方法

荧光体层经由 (A) 荧光体悬浮液 (荧光体混悬液) 的制备、(B) 制备的荧光体悬浮液涂布在玻壳上、(C) 干燥、(D) 烧结 (烧成) 的步骤形成。

下面，用图 4 对上述步骤 (A) 的荧光体悬浮液的制备步骤进行说明。

图 4 是模式表示荧光体悬浮液制备步骤的图。

首先，将荧光粉体 30、以及含有 2-4 重量%增稠剂成分硝基纤维素的少量乙酸丁酯溶剂 32 加入到槽内 [图 4 (a)]。

两者的混合比调节至可确保一定粘度的比例，例如相对于 100 g 荧光粉体，溶剂为 10-30 g。

荧光粉体例如使用 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM, 铕激活的铝酸钡·镁荧光体) 作为蓝色荧光体、使用 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} (LAP, 铈·铽激活的磷酸镧荧光体) 作为绿色荧光体、使用 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (YOX, 铕激活的钇氧化物荧光体) 作为红色荧光体。

接着，使搅拌翼 36a、36b 旋转，进行数十分钟的增稠混炼 [图 4 (b)]。

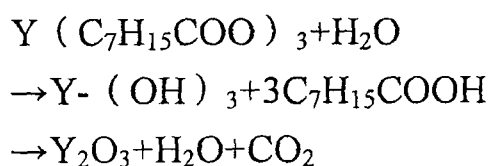
该搅拌翼 36a、36b 是进行自转和公转的行星运动。

该增稠混炼中，将荧光粉体 30 与溶剂 32 缓慢混合，形成半固体 38，再对该半固体 38 继续增稠混炼。通过搅合半固体 38，搅拌翼 36a、36b 的剪切力施加到荧光体颗粒的聚集块，可以搅散聚集块，分散至一次颗粒。

增稠混炼后[图 4 (c)]，将含有硝基纤维素和作为粘合剂的 CBB 的乙酸丁酯溶剂 40、以及含有辛酸钇[(C₇H₁₅COO)₃Y]的包覆剂 42 加入到槽内[图 4 (d)]。

接着，使搅拌片 36a、36b 和小型搅拌片 37a、37b 旋转，进行搅拌[图 4 (e)]

该搅拌中，辛酸钇包覆在荧光体颗粒上。在之后的烧结步骤中，如以下反应式所示，以钇氧化物的形式包覆在荧光体颗粒上。



该制备的荧光体悬浮液是液体中的荧光颗粒散碎至一次颗粒。因此，涂布后形成的荧光体层中的荧光体颗粒之间没有缝隙，稠密地排列。

由于是稠密排列，因此可以确保荧光体层与玻壳内面的贴合强度，还可以防止玻壳内部的汞进入荧光体之间的缝隙并滞留。

荧光体颗粒与玻壳材料(Na等)反应，劣化，导致灯的色调偏差。本实施方案中，荧光体颗粒被钇氧化物包覆，因此可以防止荧光体颗粒与玻壳材料的反应。

1.3 荧光体层的显微镜照片

图 5 是荧光体层的 SEM 照片。图 5 (a) 是本实施方案的荧光体层 22 的照片。图 5 (b) 是使用未经增稠混炼而制备的荧光体悬浮液形成的荧光体层的照片。

两个荧光体层是经过对相同大小的玻壳(全长 400 mm、外径 2.4 mm、内径 2.0 mm)涂布相同组成、等量的荧光体悬浮液而形成的。

该照片对玻壳长度方向大致中央位置的横截面的内面进行拍摄。

由图 5 可知，进行了增稠混炼的荧光体层[图 5 (a)]与没有增稠混

炼的荧光体[图 5 (b)]相比, 荧光体紧密排列, 膜厚较薄。

具体来说, 将多张照片贴合, 在玻壳圆周方向长度 291 μm 的范围内计数与玻璃相接触的荧光体的个数, 例如对于未增稠混炼的荧光体是 41 个 (41 个/291 μm =0.141 个/ μm), 而对于进行了增稠混炼的荧光体则为 48 个 (48 个/291 μm =0.165 个/ μm)。

如上所述, 进行了增稠混炼的荧光体层具有由于上述紧密排列而可确保贴合强度的优点, 但是荧光体与玻壳内面的接触面积大 (由于与玻壳相接的荧光体个数多), 因此有荧光体颗粒与玻壳的材料 (Na 等) 反应、容易发生劣化的问题。

本实施方案的荧光体颗粒被钇氧化物包覆, 因此可以防止玻壳材料导致的劣化。

进行了增稠混炼的情况下, 在使用常规荧光体时可以确认限制在 0.150-0.190 个/ μm 的范围内。

1.4 液晶显示装置

本实施方案的冷阴极荧光灯 10 可用作液晶显示装置。

图 6 是表示液晶显示装置 50 的截面图。

液晶显示装置 50 含有液晶显示面板 60 和配置在其背面的边缘照明方式的背光单元 70。

背光单元 70 具备具有透光性的丙烯酸酯树脂制的导光板 72、设置于导光板 72 的一个端面的冷阴极荧光灯 10、使冷阴极荧光灯 10 发射的光反射在导光板 72 一侧的反射板 74、设置于导光板 72 的主面上的提高亮度的片 76。

本实施方案的冷阴极荧光灯 10 壁薄, 但可以确保与荧光体层的贴合强度、并难以产生荧光体劣化, 因此对于背光单元的薄型化、长寿命化有贡献。

本发明特别适合用于要求毫米级的薄型化的移动机器背光单元的光源。

1.5 其它事项

1.5.1 关于金属氧化物

本实施方案中, 包覆在荧光体颗粒上的金属氧化物的一个例子有钇, 其它金属氧化物还可以使用二氧化硅、氧化铝、氧化钪、氧化锆、氧化钒、氧化铌和氧化钇等。

1.5.2 包覆剂

包覆剂除实施方案中所列举的辛酸钇 $[(C_7H_{15}COO)_3Y]$ 之外,还可以使用 $(C_nH_{2n+1}COO)_3Y$, $n=1-10$, 使用 2 乙基己烷 Y、碳酸 Y、草酸 Y 等也可以得到同样的效果。

1.5.3 荧光体悬浮液的制备

本实施方案并不限于实施方案中所列举的使用增稠混炼的方法,例如只要通过辊磨、球磨、匀浆器等或者进行荧光体表面处理进入 0.150-0.190 个/ μm 的范围,都可以得到钇氧化物的包覆效果。

1.5.4 关于色调调整

本实施方案中并没有特别详述色调调整,色调调整的方法可以按照下述的 A、B 所记述的调整方法实施。

A. 第一调整方法

图 7 是表示第一调整方法的流程图。

首先,称量三波长(也可以是三波长)荧光体、以及含有增稠剂或粘合剂的溶剂(S101),进行荧光体悬浮液的制备(S102)。

使用制备的荧光体悬浮液制备色度样品用的灯,点灯,进行色度评价(S103)。

如果评价的色度在目标值范围内、不需要进行校正(S104:否),则可以正常结束。如果需要校正(S104:是),则向荧光体悬浮液加入校正液,混合,校正色度(S105)。

该校正液是含有单色荧光体的荧光体悬浮液。

B. 第二调整方法

图 8 是表示第二调整方法的流程图。

首先称量单色荧光体、以及含有增稠剂和粘合剂的溶剂(S201),按每种色调分别制备单色的荧光体悬浮液(S202)。

准备必需量的所制备的单色荧光体悬浮液(S203),将准备的荧光体悬浮液掺混(混合)(S204)。

如上,即使将预先制备的单色荧光体悬浮液掺混,也可与第一调整方法同样地获得增稠混炼以及钇氧化物包覆效果。这种情况下,无需准备单色校正液,具有作业效率良好的优点。

之后的 S205-S207 与 S103-S105 (参照图 7) 同样。

1.5.5 关于灯的种类

实施方案中，以冷阴极荧光灯为例进行了说明，但并不限于此，也可以采用热阴极荧光灯或 EEFL（外部电极型荧光灯）。

1.5.6 关于包覆

如图 3 (b)，实施方案中，被膜 28 连续地包覆在荧光体颗粒 26 上（连续膜），但并不限于此，也可以是使金属微粒较多地附着于荧光体颗粒表面的包覆（不连续膜）。

在图 3 (b) 所示的例子中，荧光体颗粒 26 全部被被膜 28 包围，也可以是荧光体颗粒即使不完全被被膜覆盖（荧光体颗粒的一部分露出）。

1.5.7 关于使用其它荧光体材料时的接触个数

在使用其它荧光体材料时，上述荧光体颗粒与玻壳的接触个数有不同的范围。例如作为可实现更高的色调再现性的构成，可以使用钽酸钪钬激活的荧光体作为红色荧光体、使用钬激活的铝酸钡·镁荧光体作为绿色荧光体、使用钬激活的铝酸钡·镁荧光体作为蓝色荧光体。

采用该构成时，本发明人确认上述接触个数为 0.23 个/ μm -0.35 个/ μm 。

2. 实施方案 2

2.1 冷阴极型荧光灯的构成

参照图 9 对实施方案 2 的冷阴极型荧光灯 120 的构成进行说明。图 9 是表示冷阴极型荧光灯 120 的概略构成的部分缺失图，是荧光体层的部分放大图。

冷阴极型荧光灯 120 具有大致呈圆形的横截面、直管状的玻壳 130。该玻壳 130 例如含有硼硅酸玻璃。玻壳 130 的尺寸为长度 720 mm、外径 4.0 mm、内径 3.0 mm。

外径优选 1.6 mm（此时的内径为 1.2 mm）-6.5 mm（此时的内径为 5.5 mm）。

壁薄（例如壁厚为 0.5 mm 或以下）的玻壳容易翘曲，因此必须提高荧光体层的贴合强度。

玻壳 130 的端部经由玻璃珠 123 封入引线 121。该引线 121 例如是含有含钨的内部引线和含镍的外部引线的连接线，内部引线的先端部固定在冷阴极型的电极 122 上。

玻璃珠 123 与玻壳 130 熔合，同时玻璃珠 123 与引线 121 通过烧结

玻璃固定，由此可以使玻壳 130 内部密封。电极 122 与引线 121 例如可利用激光焊接等固定。

电极 122 是铌制的(或者是镍制的)有底筒状的所谓的空心型电极。这里，采用空心型电极的理由是由于可有效抑制点灯时放电产生的电极中的溅射。

相对于玻壳 130 的容积，以规定的比例例如 0.6 (mg/cc) 在玻壳 130 的内部封入汞，还可以以规定的封入压力例如 60 (托) 封入氩、氦等稀有气体。

这里，稀有气体使用氩与氦的混合气体，它们的比例是 Ar 为 5%，Ne 为 95%。

荧光体层 132 被由汞放射的紫外线激发，分别含有可变换为红色光、绿色光、蓝色光的三种荧光体 132R、132G、132B。

图 10 是表示三种荧光体的物质名、是否吸收 313 nm 波长紫外线、组成重量比例的表，图 10 (a) 例举了以往技术的荧光体，图 10 (b) 例举了本实施方案的荧光体。

如图 10(a) 所示，所例举的以往的荧光体是使用 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) 作为蓝色荧光体、使用 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (LAP) 作为绿色荧光体、使用 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (YOX) 作为红色荧光体。该三种荧光体内，只有蓝色荧光体 BAM 具有吸收 313 nm 波长紫外线的性质(由波长 313 nm 的紫外线激发)。

各种荧光体的组成重量比例根据所要求的色温等而定，BAM 荧光体的组成重量比例最高约 40% 左右。因此，以往的冷阴极荧光灯有 313 nm 波长紫外线泄漏到玻壳外部的的问题。

与此相对，如图 10 (b) 所示，本实施方案的荧光体与例举的以往的荧光体不同，是使用 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ (BAM: Mn^{2+} 、镉锰激活的铝酸钡·镁荧光体) 作为绿色荧光体颗粒。该绿色荧光体也与蓝色荧光体的 BAM 同样，具有吸收 313 nm 波长紫外线的性质。这样，两种荧光体颗粒具有吸收 313 nm 波长的紫外线的性质，因此 313 nm 波长的紫外线在荧光体层 132 中吸收(防止紫外线到达玻壳 130)，可以防止 313 nm 波长的紫外线泄漏到玻壳 130 的外部(冷阴极荧光灯 120 的外部)。

在图 9 的下部的放大图中，用黑色箭头表示了 313 nm 波长的紫外线。313 nm 波长的紫外线不会到达玻壳 130，在荧光体层 132 中被阻断。

因此可以抑制玻壳 130 的负感显像。

2.2 关于吸收 313 nm 波长的荧光体的优选比例

下面,对于吸收 313 nm 波长的荧光体在总重量中的比例对紫外线阻断效果的影响进行调查,对该实验进行说明。

图 11 表示本实验结果的图表。图表的横轴是吸收 313 nm 波长的荧光体的重量百分率(%),纵轴是 313 nm 波长的放射强度(任意单位)。

实验如下进行:在 6 mA 的固定电流下使与在图 9 中说明的冷阴极荧光灯 120 同样构成的灯(外径 3 mm、内径 2 mm)亮灯,在灯的长度方向中央部测定放射到灯外的 313 nm 的强度。

测定中使用的灯的荧光体层的膜厚(该膜厚的测定方法后述)是 14 μm -25 μm 。

如图 11 的图表所示,随着吸收 313 nm 的荧光体的重量组成比例的提高,阻断效果增大,特别是该比例为 50%或以上则可显著防止 313 nm 紫外线泄漏到灯外。图表上可见,上述比例为 50%或以上,则 313 nm 的放射强度为 0,但实际上放射强度并不会完全为 0,测定到微量的放射强度。

本实施方案中,吸收 313 nm 的荧光体定义为:在以 254 nm 附近的激发波长谱(激发波长谱:通过波长变化来使荧光体激励发光,由激发波长和发光强度制图,以与最大峰的激励波长 100 的相对值表示)的强度为 100%时,313 nm 的激发波长谱的强度为 80%。即,上述吸收 313 nm 的荧光体是吸收 313 nm 并可变换为可见光的荧光体。

如图 2 (b) 所示,使用具有吸收 313 nm 的特性的蓝色和绿色荧光体时,荧光体的重量组成比率的上限为 90%。其上限值可根据将三色荧光体混合时应设定的色调范围变化。

2.3 外部电极型荧光灯的构成

本发明不仅可应用于冷阴极荧光灯,也可应用于外部电极型的荧光灯。

图 12 是表示实施方案 2 的外部电极型荧光灯 150 的构成的图,图 12 (a) 是外部电极型荧光灯的概略图,图 12 (b) 是将外部电极型荧光灯 150 的端部用含有管轴的平面切断时的放大截面图。

如图 12 (a) 所示,外部电极型荧光灯 150 具备直管圆筒状玻璃管的两端密封的玻壳 160、和在该玻壳 160 的两个端部外周形成的外部电

极 151、152。

玻壳 160 例如含有硼硅酸玻璃，其横截面形状略呈圆状。外部电极 151、152 含有铝金属箔，例如通过混合有金属粉末的导电性粘合剂贴合在有机硅树脂上，使其覆盖玻壳 160 的外周并贴合。

并不限于硼硅酸玻璃，也可以使用铅玻璃、无铅玻璃、钠玻璃等。这种情况下可以改善暗黑启动性。即，上述玻璃含有较多的以氧化钠 (Na_2O) 为代表的碱金属氧化物，例如为氧化钠时，随着时间的经过，钠 (Na) 成分溶出到玻壳内面。钠的电负性度低，因此溶出到（未形成保护膜的）玻壳内侧端部的钠有助于暗黑启动性的提高。

特别是将外部电极覆盖玻壳端部外周面形成的外部电极型荧光灯中，玻壳材料中的碱金属氧化物的含有率优选为 3 mol%或以上、20 mol%或以下。

例如，碱金属氧化物为氧化钠时，其含有率为 5 mol%或以上、20 mol%或以下。低于 5 mol%则暗黑启动时间超过 1 秒的概率高（换言之，如果为 5 mol%或以上，则暗黑启动时间在 1 秒以内的概率高），而超过 20 mol%，则由于长时间使用，玻壳白化，导致亮度降低，出现玻壳强度降低等问题。

考虑自然环境的保护时，优选使用无铅玻璃。无铅玻璃在制造过程中可能以杂质的形式含有铅。因此，以 0.1%或以下的杂质水平含有铅的玻璃也定义为无铅玻璃。

导电性粘合剂可以使用氟树脂、聚酰亚胺树脂或环氧树脂等代替硅树脂。也可以将银浆涂布在玻壳 160 电极形成部分的整个周面上，以此代替用导电性粘合剂将金属箔粘贴在玻壳 160 上，形成外部电极 151、152。并且外部电极 151、152 的形状可以是圆筒状，还可以是覆盖玻壳 160 端部的帽状。

如图 12(b)所示，玻壳 160 的内面可以形成例如含有氧化钇 (Y_2O_3) 的保护层 162。保护层 162 具有抑制封入玻壳 160 内的汞与玻壳 160 反应的功能。

保护层 162 与荧光体层 164 贴合。如图 12(a)所示，如果以外部电极 151、152 的灯中央一侧端部的位置作为 B，则在玻壳 160 内、在相当于 B-B 之间的区域形成该荧光体层 164。

荧光体层 164 中使用 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) 作为蓝色荧光体

颗粒 164B, 使用 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ (BAM: Mn^{2+}) 作为绿色荧光体颗粒 164G, 使用 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (YOX) 作为红色荧光体颗粒 164R。

2.4 背光单元的构成

本实施方案的冷阴极型荧光灯 120 可在直下方式或边缘照明方式的背光单元中使用。以下依次说明。

2.4.1 直下方式的背光单元

图 13 是表示实施方案 2 的直下方式背光 100 的构成的概略立体图。图 13 中, 将前面板 116 的一部分切去, 由此表示其内部结构。

直下方式的背光单元 100 具备多个冷阴极荧光灯 120; 只有射出光的液晶面板一侧的面开口并装有多个冷阴极荧光灯 120 的框体 110; 覆盖该框体 110 的开口的前面板 116。

冷阴极型荧光灯 120 为直管状, 本实施方案中, 14 根冷阴极型荧光灯 120 以其轴心延伸成水平的状态并列配置在框体 110 的短边方向。这些冷阴极型荧光灯 120 通过图外的驱动电路亮灯。

框体 110 是聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 树脂制备, 其内面 111 蒸镀银等金属, 形成反射面。框体 110 可以由除树脂以外的材料、例如铝等金属材料构成。

框体 110 的开口部被透光性的前面板 116 覆盖, 内部密闭, 防止污物或灰尘等杂质进入。前面板 116 将扩散板 113、扩散片 114 和透镜片 115 层合而成。

扩散板 113 和扩散片 114 用于使从冷阴极型荧光灯 120 发出的光散射·漫射, 透镜片 115 是将光聚集到该片 115 的法线方向, 由它们将从冷阴极型荧光灯 120 发出的光经由前面板 116 的表面 (发光面) 全体均匀地照射前方。

扩散板 113 的材料是 PC (聚碳酸酯) 树脂制。PC 树脂耐湿性、机械强度、耐热性和透光性优异, PC 树脂制的板几乎不会因吸湿而发生翘曲, 因此大多用于画面尺寸较大型 (例如 17 英寸或以上) 的液晶电视用的扩散板。

但是, PC 树脂与小型液晶电视使用的丙烯酸酯树脂制的扩散板相比, 具有由于紫外线的影响容易发生劣化、变色的问题。

根据本发明人的研究, 了解到在丙烯酸酯树脂制的扩散板中, 313 nm 紫外线的影响几乎不会出现问题, 而在 PC 树脂制的扩散板中, 由于

313 nm 紫外线会发生显著的劣化、变色的情况。

本实施方案的冷阴极型荧光灯 120 含有吸收 313 nm 紫外线的荧光体，因此可以防止 313 nm 紫外线的泄漏，特别是，即使使用容易因 313 nm 紫外线而劣化的 PC 树脂制的扩散板，也可以长时间保持背光单元的特性。

2.4.2 边缘照明方式的背光单元

本发明的冷阴极荧光灯 120 不仅应用于直下方式，也应用于边缘照明方式（导光板方式）的背光单元。

图 14 是表示边缘照明方式的背光单元 200 的概略构成截面图。

背光单元 200 具备具有透光性的丙烯酸酯树脂制的导光板 202、设于导光板 202 两个端面的两根冷阴极荧光灯 120、将冷阴极荧光灯 120 发射的光反射到导光板 202 一侧的反射板 204、设置于导光板 202 的主面（出光一侧的面）的片层 206。

该背光单元 200 的前面配置有液晶面板 300。

片层 206 是将用于提高亮度的棱镜片[例如 3M 制备的 BEF(亮度增强膜)]或用于扩大视角的光扩散片等多个片层合而成。

构成片层 206 的片中包含容易因 313 nm 波长紫外线而发生劣化的材质。如果使用本实施方案中的冷阴极荧光灯 120，可以抑制上述劣化。

2.5 其它事项

2.5.1 吸收 313 nm 波长的紫外线、激励发光的荧光体的例子

在实施方案中，蓝色、绿色两种荧光体具有吸收 313 nm 波长的紫外线的性质，并且红色荧光体也可以使用具有同样性质的荧光体。具体来说，可以使用 $Y(P, V)O_4:Eu^{3+}$ 或 $3.5 MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2:Mn^{4+}$ (MFG) 作为红色荧光体。全部三种荧光体均具有吸收 313 nm 波长紫外线的性质，这可以更有效地防止 313 nm 波长紫外线泄漏到灯外。

可以使用的吸收 313 nm 波长紫外线的荧光体的例子如下。荧光体种类的组合没有限制。

蓝色荧光体 · · · $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$ 、 $Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu^{2+}$ 、 $(Sr, Ca, Ba)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu^{2+}$ 、 $Ba_{1-x-y}Sr_xEu_yMg_{1-z}Mn_zAl_{10}O_{17}$ (x、y、z 分别是满足 $0 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.07 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.6$ 的条件的数，z 特别优选 $0.4 \leq z \leq 0.5$)

绿色荧光体 · · · $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ 、

$\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$

红色荧光体 · · · $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (发绿色和红色光)

对于一种发光色,也可以将不同种化合物的荧光体混合使用。例如,蓝色可以只使用 BAM,绿色可以使用 LAP (不吸收 313 nm) 和 $\text{BAM}:\text{Mn}^{2+}$,红色可以使用 YOX (不吸收 313 nm) 和 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的荧光体。这种情况下,如上所述,通过调节,使吸收 313 nm 波长的荧光体重量组成比例比 50%大,可以确实防止紫外线泄漏到玻壳外部。

2.5.2 关于荧光体层的膜厚

如实施方案所述,荧光体层 132 (参照图 9) 的膜厚优选为 14 μm -25 μm (更优选 16 μm -22 μm)。

这里所述的膜厚是在通过 SEM (扫描式电子显微镜) 观察玻壳 130 横截面时,由中心点例如向 0 度、90 度、180 度、270 度等任意的四个方向的部位的膜厚值 (各部位的荧光体层可见凹凸时,以最厚的部分作为膜厚值) 的平均值。

膜厚低于 14 μm ,则玻壳 130 内产生的紫外线不转换成可见光,直接玻壳 130 外泄漏的比例增高,无法获得充分的变换效率。另外膜厚比 25 μm 厚,则被荧光体层 32 阻挡的光的比例增高,无法获得必要的变换效率。

2.5.3 关于 254 nm 波长的紫外线

在实施方案中并未特别详述,不过 254 nm 波长的紫外线也会使背光单元的构成材料劣化。为避免上述情况,本实施方案的玻壳 130 (参照图 9) 使用具有吸收 254 nm 波长紫外线的性质的硼硅酸玻璃。

上述性质可通过使用氧化钛、氧化铈和氧化锌等紫外线吸收剂至少掺混组成比例的 0.5-1.0 重量%左右的硼硅酸玻璃实现。

2.5.4 关于荧光体层的形成方法

本实施方案中,使用 BAM 作为蓝色荧光体。已知该荧光体在烧结步骤中特别容易劣化。

因此,下面对可抑制在烧结步骤中 BAM 荧光体劣化的对应的荧光体层的形成方法进行叙述。

如实施方案 1 所述,荧光体层经由 (A) 制备荧光体悬浮液 (荧光体混悬液)、(B) 制备的荧光体悬浮液涂布在玻璃管上、(C) 干燥、(D) 烧结 (烧成) 的步骤形成。

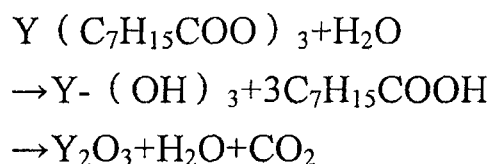
根据本发明人的研究，上述烧结步骤中 BAM 荧光体的劣化的原因是由于在温度 300°C-500°C 的烧结步骤时水分吸附于该荧光体上，荧光体劣化。

通过再加热至 200°C-300°C 左右，可以一定程度除去吸附在荧光体上的水分，但再加热后例如将温度降低至室温，则可以再次吸附水分，无法获得充分的效果。

根据本发明人的研究，该问题的解决方法如下：在上述 (A) 的调节步骤中，在荧光体混悬液中进行使羧酸金属盐附着于荧光体上的调节，在 (D) 的烧结步骤中，使热分解温度范围在 300°C-600°C 的羧酸金属盐与水分反应，形成金属氧化物。

上述羧酸金属盐优选辛酸钇、2-乙基己酸钇、辛酸钇。

例如使用辛酸钇时，表示上述烧结步骤中的辛酸 Y 的反应变化的反应式如下。



辛酸钇在烧结步骤中、在发生水分吸附于荧光体上的温度区域中，吸收水分形成氧化钇，因此可以防止在烧结时水分吸附于荧光体上。还与荧光体表面的容易吸附水分的部分反应，在该部分上形成氧化钇的被膜（关于该被膜参照图 16 如后所述）。

因此，水分再附着于荧光体表面上的情况可以显著减轻（例如烧结结束后，即使在室温中放置也几乎不会发生水分的吸附）。

接着，对调查使用辛酸 Y 时荧光体层水分残留程度的实施例进行叙述。

图 15 是表示该烧结过程中 OH 基的量（水分残留量）随时间变化的图表。辛酸 Y 用实线，Y 醇盐用虚线表示。水分残留量是使用 FT-IR 分光分析装置，通过 OH 基吸收带 [4300 (1/cm)] 的吸光度大小进行评价。各化合物溶解于乙酸丁酯中。在硅晶片上旋涂 0.1 μm 膜厚，在 100°C 下干燥 30 分钟。然后在烧结时的温度 550°C 下调查残留水分量随时间的变化。

如图 15 所示，使用辛酸 Y 时，在几分钟内这样极短的时间内即可

除去水分。这意味着本发明的制备方法可以在灯量产中的荧光体烧结步骤中成膜。

使用 Y 醇盐时，水分残留量不会降低，这是由于水解反应时，金属原子钇 (Y) 受到 OH 基的攻击。

与此相对，使用辛酸 Y 时，与钇 (Y) 结合的有机官能团以对 OH 基形成位阻的形式有效地作用，可以抑制钇与 OH 基的反应。

根据以上说明的荧光体层的形成方法，即使含有很多由于 Hg 的吸附等使亮度保持率降低较大的 BAM 系荧光体，也可以实现比以往实现长寿命且高亮度保持率的灯。

本发明人确认，在 3000 小时内亮度保持率改善 5-10%。

3000 小时内的色移 (色度 x, y 的变化量) 降低 1/2，长时间使用也可以防止色调再现性变差。

上述荧光体层的形成方法不限于 BAM 系的荧光体，对于其它种类的荧光体也适用，同样可得到特性改善的效果。

下面，通过上述荧光体层的形成方法对经过了烧结步骤后形成的荧光体层的状态进行说明。

图 16 是表示形成的荧光体层截面的图。

玻壳 172 内面的荧光体层 173 含有荧光体颗粒 174 和覆盖荧光体颗粒 174 颗粒之间或表面的氧化钇被膜 (保护膜) 176。

氧化钇被膜 176 覆盖荧光体层 173 的表面，同时覆盖荧光体颗粒 174 的表面，在荧光体颗粒 174 之间桥连。

该氧化钇被膜 176 具有将封入灯内的汞与荧光体颗粒 174 或玻壳 172 隔离的作用。

因此，可以防止荧光体颗粒 174 与汞化学反应而发生的劣化，还可以防止水银吸附在玻壳 172 上而消耗放电空间内的汞。

各实施方案和变形例可以分别组合实施。

产业实用性

本发明的荧光灯的制造方法可确保荧光体层所必须的贴合强度，可以提供难以发生荧光体劣化的荧光灯，因此有用。

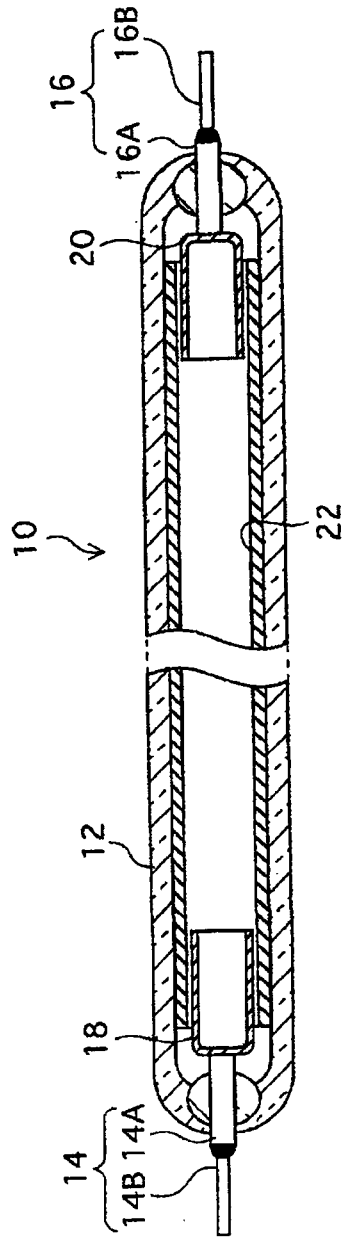


图 1

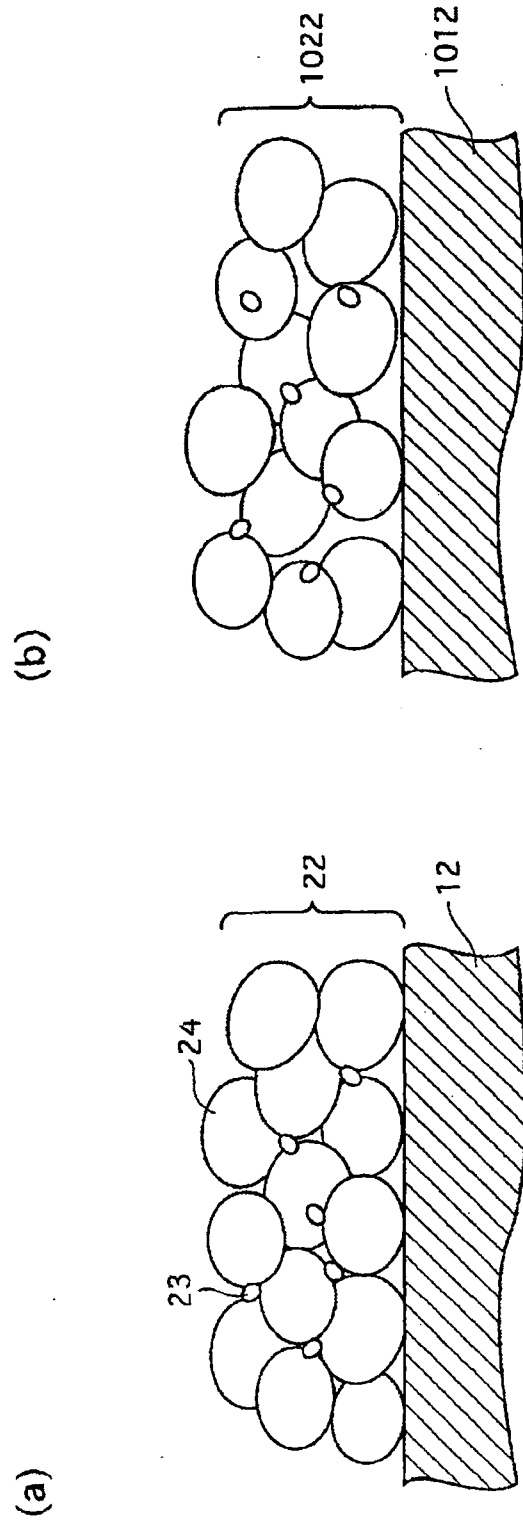


图 2

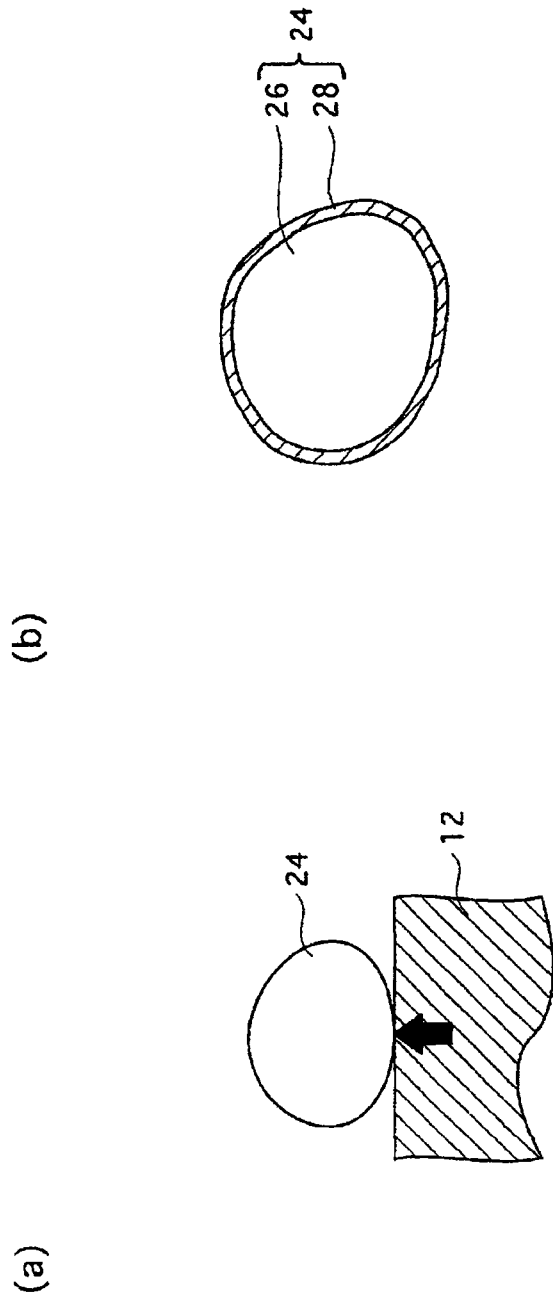


图 3

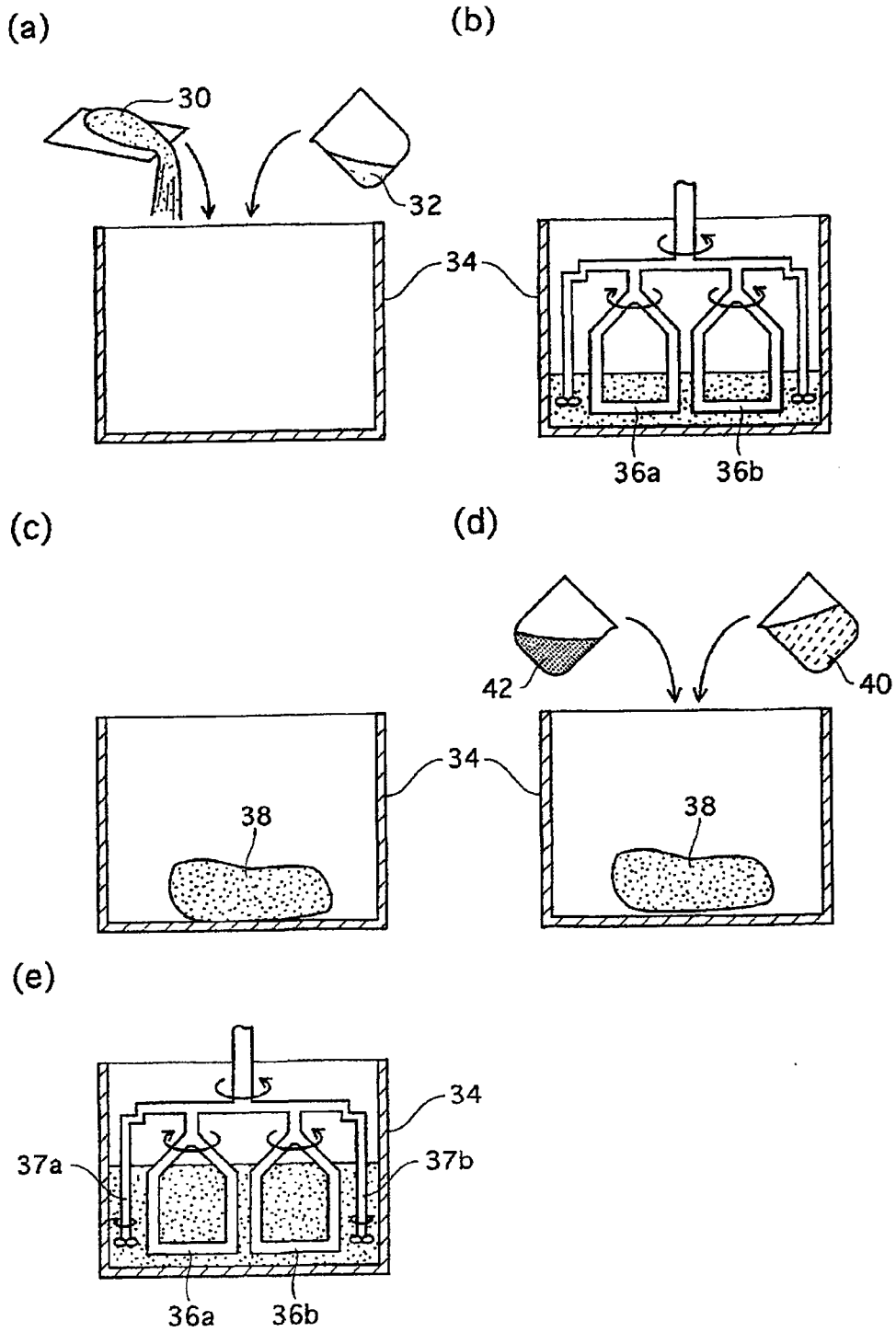
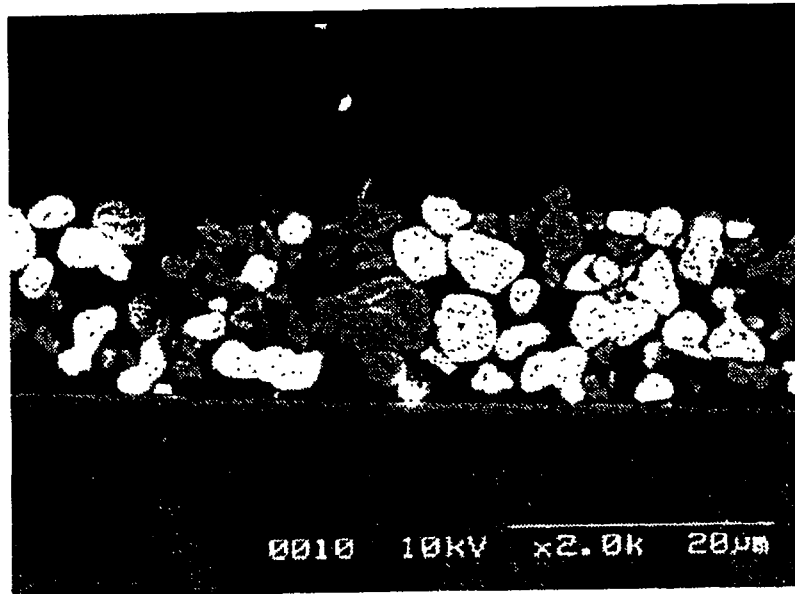


图 4

(a)

进行增稠混炼



(b)

未进行增稠混炼

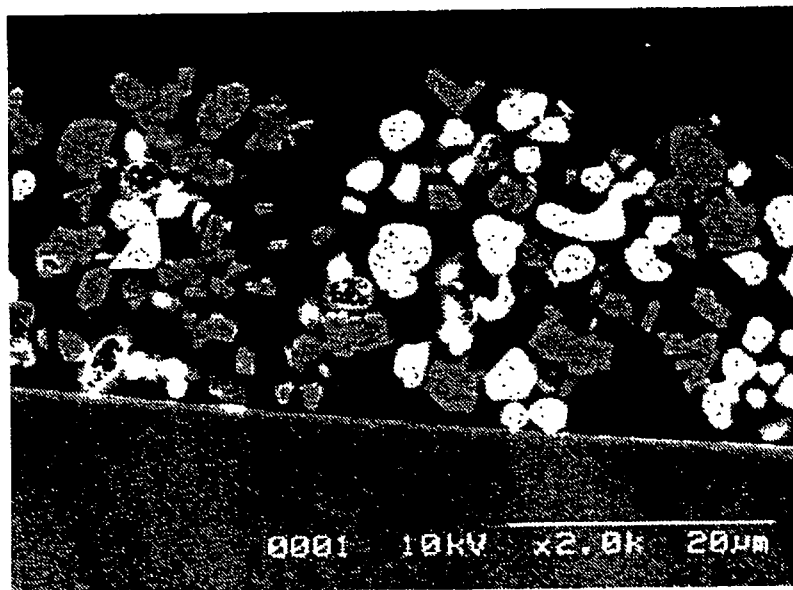


图 5

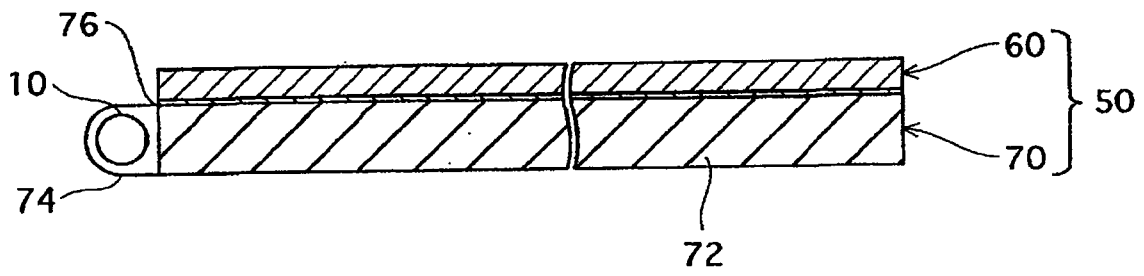


图 6

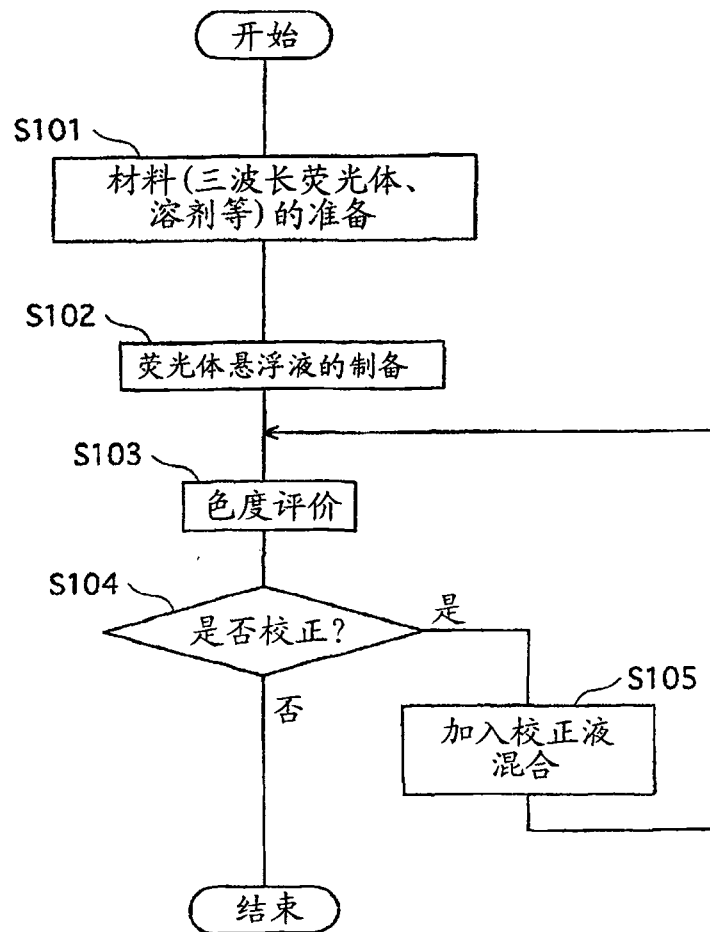


图 7

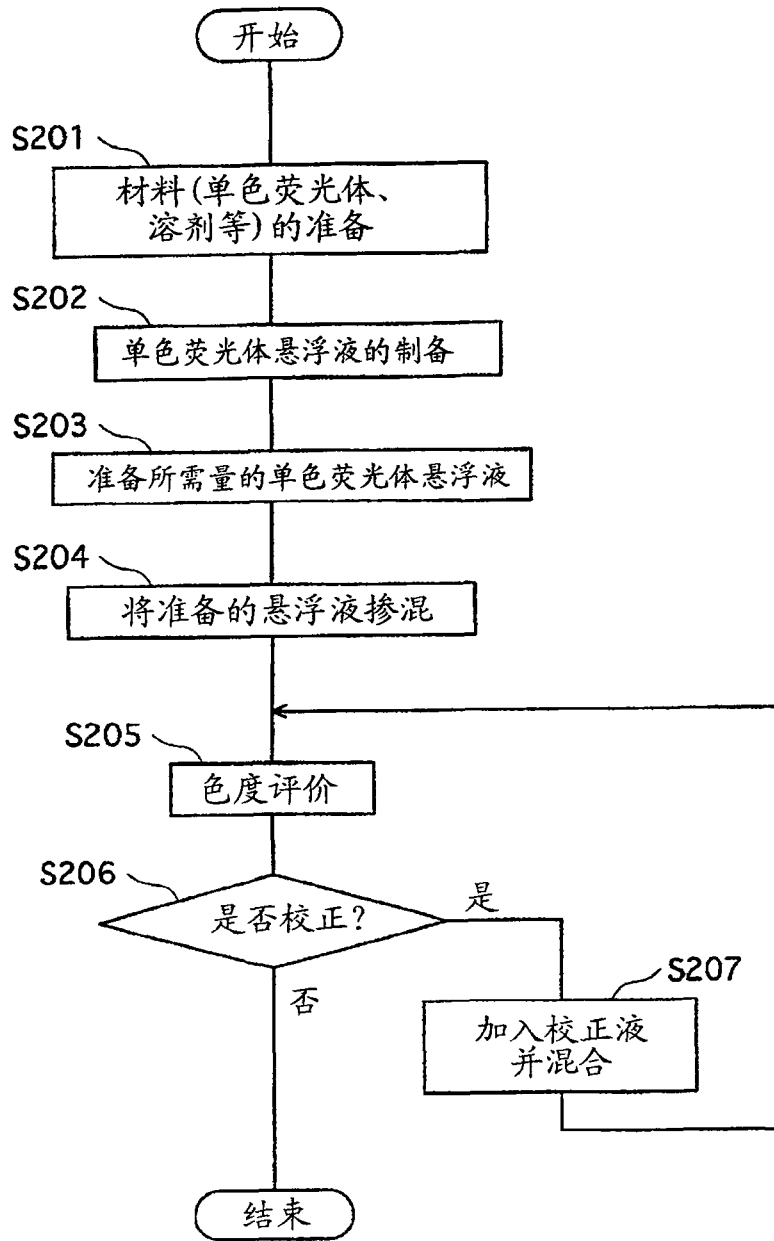


图 8

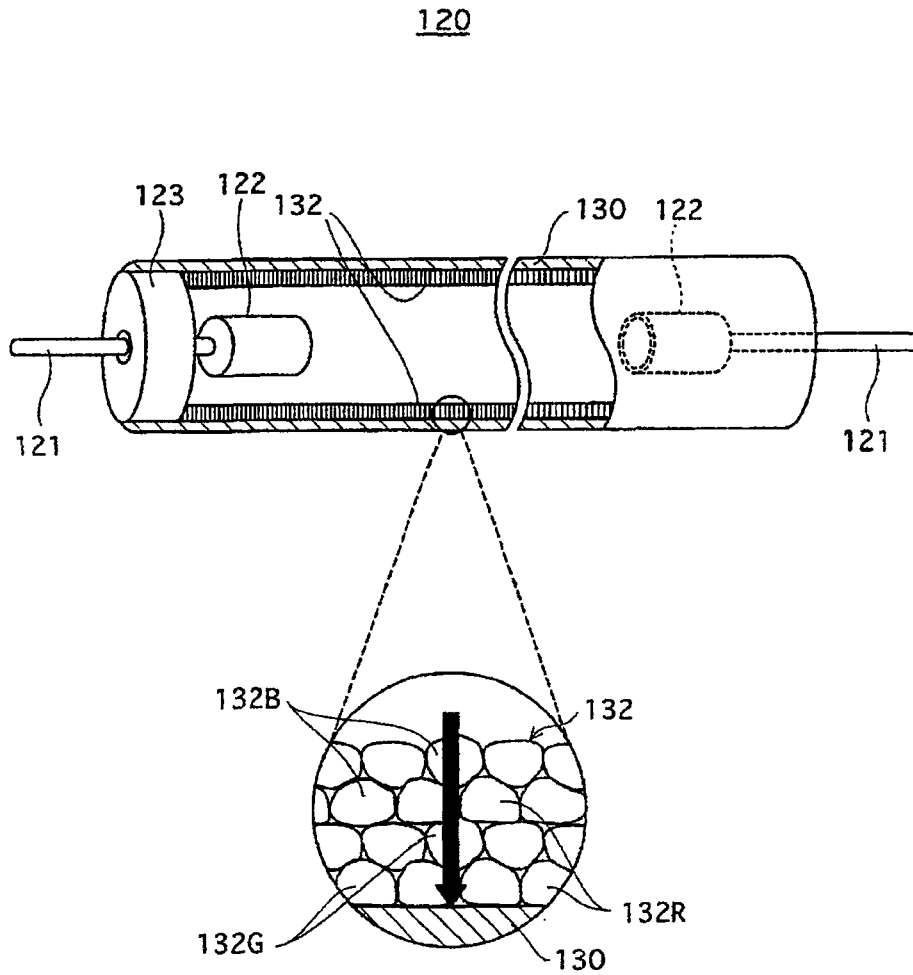


图 9

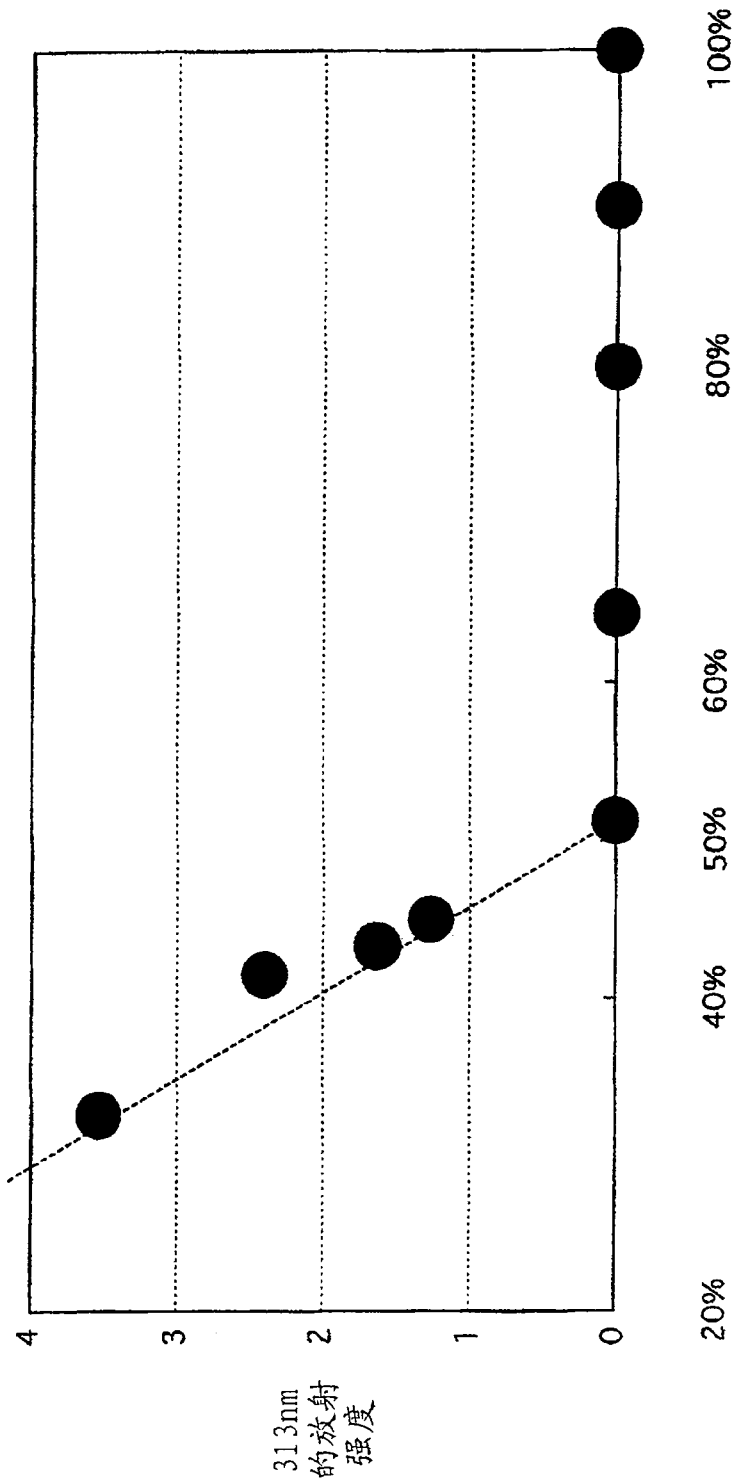
(a)

	B	G	R
	$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$	$\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$
313nm 吸收(激发)	○	×	×
组成重量 比例	~40%	60%~	

(b)

	B	G	R
	$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$	$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$
313nm 吸收(激发)	○	○	×
组成重量 比例	50%~90%		余量

图 10



吸收313nm的荧光体的重量百分率

图 11

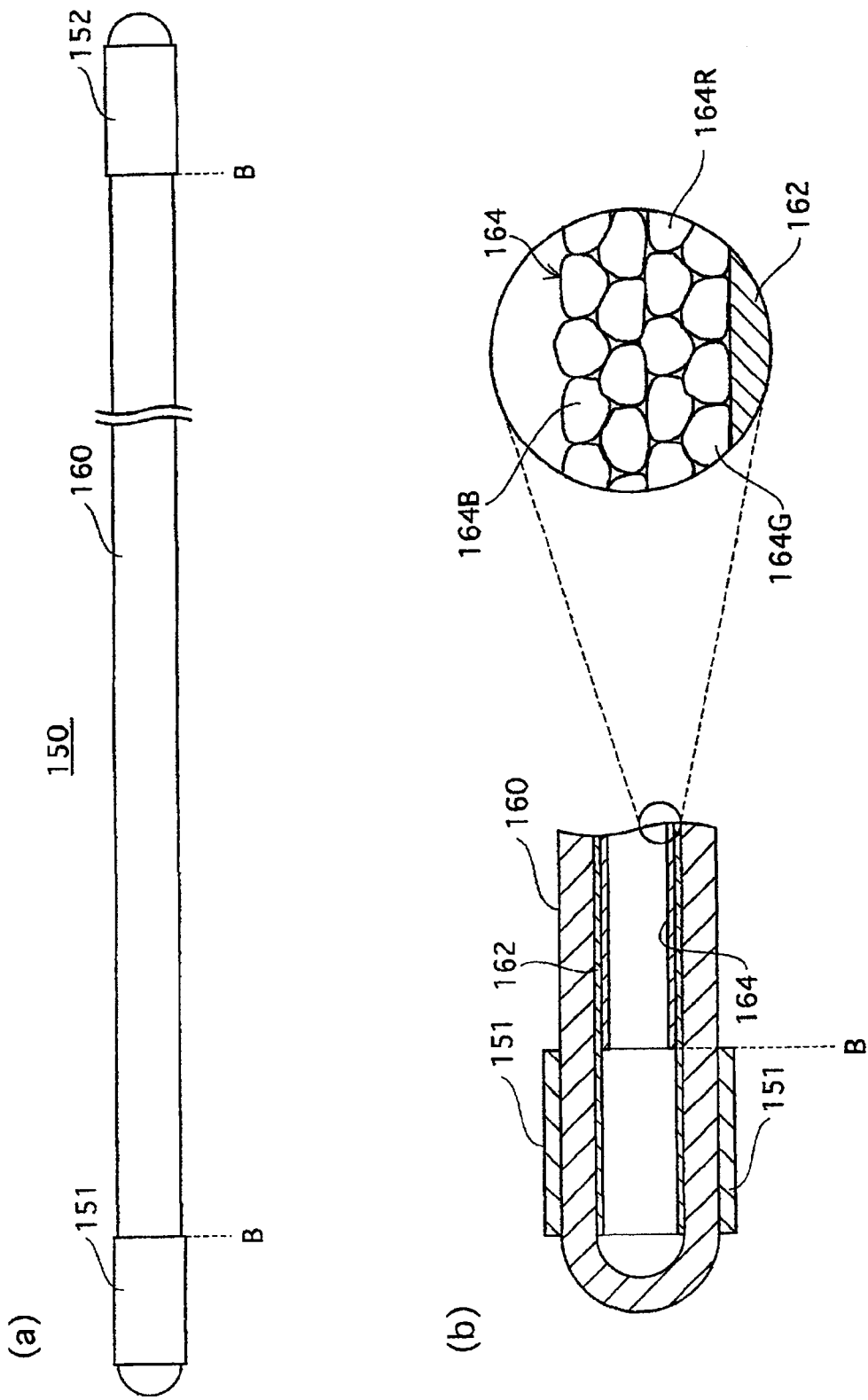


图 12

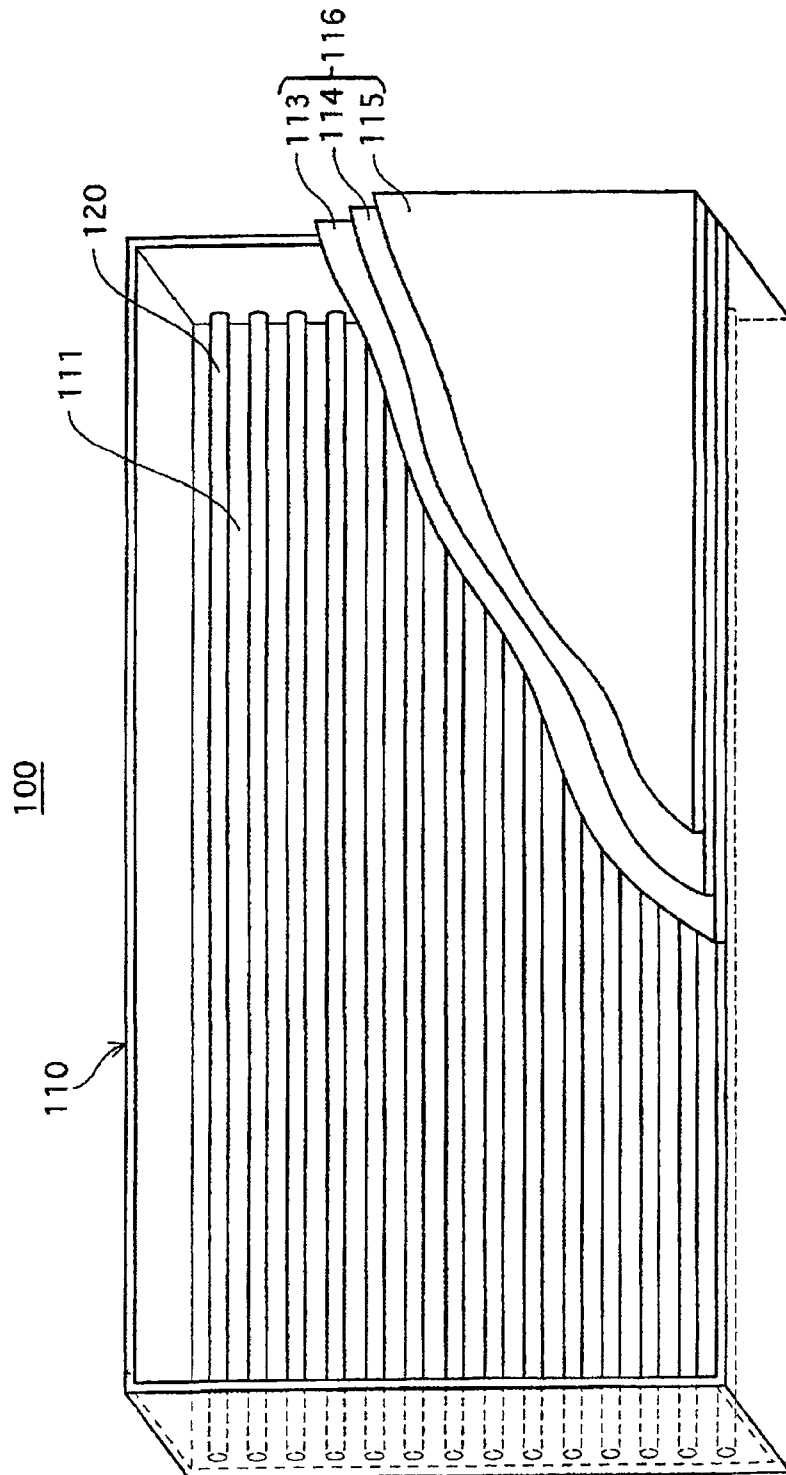


图 13

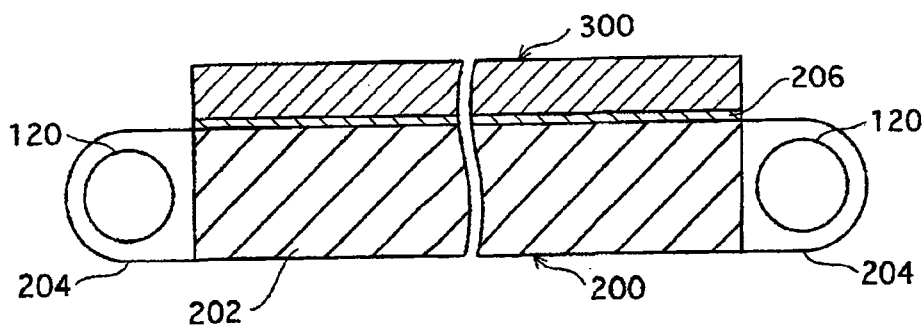


图 14

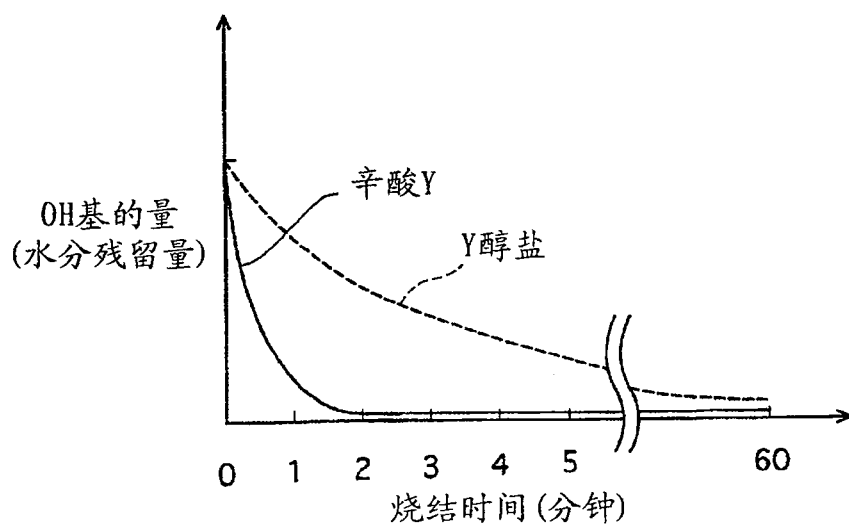


图 15

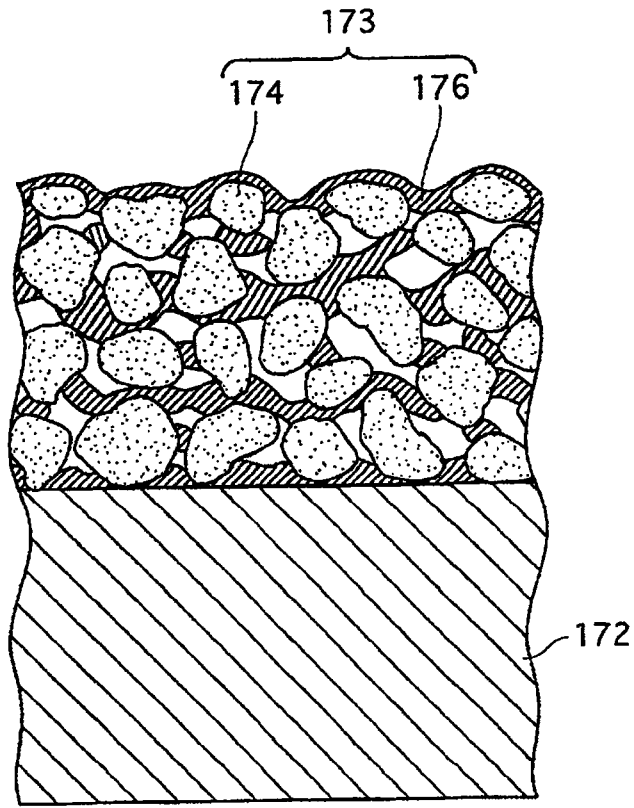


图 16