

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3859704号

(P3859704)

(45) 発行日 平成18年12月20日(2006.12.20)

(24) 登録日 平成18年9月29日(2006.9.29)

(51) Int. Cl.

C09K 11/08 (2006.01)

F I

C09K 11/08

G

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-507161	(73) 特許権者	590000248
(86) (22) 出願日	平成7年8月7日(1995.8.7)		コーニンクレッカ フィリップス エレク
(65) 公表番号	特表平9-504138		トロニクス エヌ ヴィ
(43) 公表日	平成9年4月22日(1997.4.22)		Koninklijke Philips
(86) 国際出願番号	PCT/IB1995/000618		Electronics N. V.
(87) 国際公開番号	W01996/005265		オランダ国 5621 ペーアー アイ
(87) 国際公開日	平成8年2月22日(1996.2.22)		ドーフエン フルーネヴァウツウェッハ
審査請求日	平成14年8月5日(2002.8.5)		1
(31) 優先権主張番号	94202279.9		Groenewoudseweg 1, 5
(32) 優先日	平成6年8月8日(1994.8.8)	(74) 代理人	100072051
(33) 優先権主張国	オランダ(NL)		弁理士 杉村 興作
		(74) 代理人	100107227
			弁理士 藤谷 史朗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光物質の被覆方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属MはYとAlで形成されたグループより選ばれたものである金属酸化物 M_2O_3 の層で発光物質を被覆する方法において、その順序で、発光物質を金属Mの塩の溶液内に入れ、金属Mの化合物を均一沈殿によって発光物質上に付着し、発光物質を溶液より分離し、乾燥し、空気中で200と600の間の温度で加熱し、次いで、還元性雰囲気中で600と1200の間の温度で加熱することを特徴とする方法。

【請求項2】

MはYであり、還元性雰囲気中での加熱を850と950の間の温度で行う請求の範囲1記載の方法。

【請求項3】

MはYであり、還元性雰囲気中での加熱を950と1100の間の温度で行う請求の範囲1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、発光物質を、金属MがYとAlで形成されるグループより選ばれたものである金属酸化物の層で被覆する方法に関するものである。本発明はまた、被覆された発光物質及び低圧水銀放電ランプに関するものである。

前記の方法は、欧州特許出願EP0488330より既知である。この既知の方法では、金属酸化物の小さな粒子と発光物質とが水性環境内で一緒にされる。攪拌による均質化の後に、固体物質が液体より分離され、乾燥される。この既知の方法では、金属酸化物/発

光物質比は、金属酸化物が発光物質の表面積の比較的小さな部分しか覆わないように選ばれる。この既知の方法で得られた発光物質の低圧水銀放電ランプでの使用は、被覆されない発光物質が用いられた低圧水銀放電ランプにくらべて、低圧水銀放電ランプのルーメン維持の改良をもたらす。この改良された維持は、恐らく、金属酸化物で被覆された発光体の表面へのHgOのそれ程強くない付着に起因するものとしてであろう。発光物質の表面におけるHgOの吸着のほかに、Hgの吸着及び吸収も低圧水銀放電ランプ内で生じる。このHgの吸収は多くの重大な欠点を有する。先ず、低圧水銀放電ランプが古くなるにつれてHgがプラズマより消失する。ランププラズマにおけるHgの量の減少は、低圧水銀放電ランプの製造時に多量のHgをランプに入れることを必要とする。低圧水銀放電ランプの発光効率、この比較的多量のHgによって比較的低い。水銀の吸収の他の欠点は、発光物質の光学特性がこれにより変えられると共に、Hgの存在がまた発光物質のリサイクル可能性に悪影響を与えることである。

10

本発明の目的は、低圧放電ランプに使用された場合に比較的低い水銀吸収を有する生成物をもたらす、発光物質を金属酸化物で被覆する方法を供することによる。

上記の目的を達成するために、本発明は、冒頭に記載した方法において、その順序で、発光物質を金属Mの塩の溶液内に入れ、金属Mの化合物を均一沈殿によって発光物質上に付着し、発光物質を溶液より分離し、乾燥し、加熱することを特徴とするものである。

本発明の方法により、発光物質に気密(closed)または事実上気密にされた結晶性の透明な層を設けることが可能であることが見出された。発光物質によるHgの吸収は、これにより著しく低減される。本発明の方法で設けられた金属酸化物層は発光物質によく付着し、このため、金属酸化物層が設けられた発光物質は、スラリーを用いる既知の方法でランプ容器壁に満足以適用されることも見出された。

20

Y₂O₃層の場合には、Y原子の一部が1つまたは幾つかの希土類元素で置換(略5%迄)されてもよいことが見出された。かくして、たとえば、Y原子の5%がユーロピウムで置換されたY₂O₃層がHg吸収を同様に低減することができるが見出された。1つまたは幾つかの希土類金属によるYの一部置換は、本発明で使用されるY塩を適切な希土類金属の塩(同じ溶剤に可溶性)の或る量と混合することによって実現することができる。

欧州特許出願EP0160856には、化学蒸着法によって発光物質上にAl₂O₃層を設けるようにした方法が記載されていることは注目に値する。化学蒸着法は比較的高くつく方法である。加えて、この方法で設けられた層は確かに気密であるが非結晶性であり、このため発光物質へのAl₂O₃の付着は比較的に弱い。この結果、たとえば生成物をこのやり方でランプ容器壁に適用するためにこの方法でスラリーが生成物と形成された場合、層が部分的に発光物質から離れることがある。Al₂O₃で被覆された発光物質ZnSiO₄:Mnに対しては、層が700 ~ 850 の間の加熱処理を通じて結晶性にされた場合発光物質の放射特性が変わることが見出された。発光物質の放射特性のこの変化は、恐らく発光物質からAl₂O₃へのZnとMnイオンの拡散及びAl₂O₃から発光物質へのAlイオンの拡散に起因するものとしてであろう。生じる放射特性の変化は、前記のEP0160856に記載された方法で得られた生成物の低圧水銀放電ランプへの利用可能性を減らす。

30

本発明の方法を用いるに当たり、発光物質を、乾燥後に先ず空気中で200 と600 の間の温度で加熱し、次いで還元性雰囲気中で600 と1200 の間の温度で加熱するのが有利であることが見出された。金属Mのあらゆる有機配位子は、空気中での加熱の間に酸化される。還元性雰囲気中でのより高い温度での加熱は、非結晶性酸化相から結晶性酸化相への相の転化を行う。還元性雰囲気は、発光物質の放射スペクトルに変化をもたらすであろう発光物質のあらゆる活性体が酸化されるのを阻止する。M=Yの場合、還元性雰囲気中での加熱が850 と950 の間の温度で行われることにより、層の最大気密が得られることが見出された。これ等の加熱処理は、層から発光物質への或いは発光物質から層への測れる程のイオン拡散を生じないので、発光物質の放射特性は事実上何等の影響を受けなかった。

40

金属酸化物M₂O₃で形成された層の厚さは、25nm - 100nmの範囲内にあるのが好ましい。比較的に薄い層では、Hgの吸収は層が厚くなるにつれて更に減少する。このこと

50

は、厚い層の欠点すなわちその生成に要する高コスト及び長い時間で相殺される。
 本発明の方法は、以後BAMと呼ぶ二価のユーロピウムによって付活されたバリウム マグネシウム アルミニウムを被覆するのに非常に適している。3つのスペクトル領域に放射最大値を有する低圧水銀放電ランプの発光層に用いられる発光物質のうち、BAMは比較的高い水銀吸収を示す。その結果、3つのスペクトル領域に放射最大値を有する低圧水銀放電ランプにおけるBAMを有する発光層の質が劣化する速度は、BAMが水銀を吸収する速度で主に決まる。このようなランプの発光層の劣質化は、発光層の部分形成する発光物質のうちからBAMに限って金属酸化物層で被覆することにより著しく低減されることが見出された。

図面を参照して本発明の実施例を説明する。

10

図において、第1図と第2図は、本発明に従って被覆されたBAMと被覆されないBAMの夫々発光効率と水銀吸収を、これ等のけい光物質が設けられた低圧水銀放電ランプの動作時間の関数として示し、

第3図と第4図は、これ等のランプの光の色座標 (colour point) のx - 座標及びy - 座標のシフトを動作時間数の関数として夫々示し、

表1から3は、多数のランプ特性を、発光層が本発明に従って被覆されたBAMかまたは被覆されないBAMを有するけい光物質の混合物で形成された低圧水銀放電ランプの動作時間数の関数として、これ等ランプの動作時間数の関数として、及びBAM上の被覆の層厚の関数として示す。

そのテスト結果が第1図から第4図及び表1から表3に示された低圧水銀放電ランプは、略85wの定格電力を有する無電極低圧水銀放電ランプである。これ等のランプは、水銀とアルゴンを含むイオン化可能なプラズマとガラス容器をそなえたものであった。発光層がランプ容器壁上に設けられた。第1図から第4図に示したデータは、その発光層が唯一つの発光物質すなわちBAMを含むランプに関するものである。これ等のランプは4つのタイプに細分することができる。第1のタイプは、略900で還元性ふん囲気中で加熱された略50nmの厚さの Y_2O_3 層で被覆されたけい光物質粒子で形成された発光層を有した。このタイプのランプは図には $BAM + Y_2O_3 / 900$ で示してある。第2及び第3のタイプは、略50nmの厚さの Al_2O_3 層で被覆されたけい光物質粒子で形成された発光層を有した。第2のタイプに対しては、 Al_2O_3 層は、施された後に1000に加熱され、第3のタイプに対しては1050に加熱された。第2と第3のタイプのランプは、図面には夫々 $BAM + Al_2O_3 / 1000$ 及び $BAM + Al_2O_3 / 1050$ で示されている。第4のタイプのランプには、被覆されないBAM粒子より成る発光層が設けられた。この最後のランプは図にBAM refで示されている。

20

30

テスト結果が表1から表3に示されたランプの発光層は、3つの発光物質すなわち三価のユーロピウムで付活された酸化イットリウム (YOX)、三価のテルビウムで付活されたセリウム マグネシウム アルミニウム (CAT) 及びBAMに関するものである。これ等のランプは前記のランプと発光物質の組成に関して異なるだけである。被覆されないBAM粒子と被覆されたBAM粒子がこれ等のランプの発光物質をつくるのに用いられた。被覆されたBAM粒子は、25nm Al_2O_3 で被覆されたBAM粒子、50nm Y_2O_3 で被覆されたBAM粒子、25nm Y_2O_3 で被覆されたBAM粒子及び50nm Y_2O_3 で被覆されたBAM粒子に更に細分することができる。発光層がこれ等のBAM粒子を有するランプは、表中に夫々A125, A150, Y25及びY50で示されている。発光層が被覆されていないBAMを有するランプは表にREFで示されている。 Y_2O_3 層をそなえたBAM粒子は、還元性ふん囲気中で、略900に加熱された。 Al_2O_3 層をそなえたBAM粒子は、還元性ふん囲気中で略1040に加熱された。

40

前記の層は次のようにして設けられた。

BAM上の50nm層:

9.0gの $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ と75gの尿素が350mlの脱イオン水中に溶解された。この溶液は200nmフィルタを通して濾過された。濾過された溶液は11の水内の50gのBAMに添加され、しかる後、全容積が略1500mlになる迄水が加えられ

50

た。懸濁液は30分にわたって90 に加熱され、pH値が略7になる迄この温度に保たれた。懸濁液が50 以下の温度迄冷却された後、懸濁液は濾過された。かくして得られた粒子は空気中で12時間略600 に加熱され、しかる後還元性ふん囲気中で最後の加熱工程が行われた。

BAM上の50nm Al_2O_3 層:

15.2gの $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、7.4gのマロン酸、16.7gの NH_4Cl 及び101.3gの尿素が350mlの脱イオン水中に溶解された。この溶液は200nmフィルタを通して濾過された。濾過された溶液は11の水内の50gのBAMに加えられ、しかる後、全容積が略1500mlになる迄水が加えられた。懸濁液は30分にわたって90 に加熱され、pH値が略7になる迄この温度に略1.5時間保たれた。この懸濁液は、50 以下の温度に冷却された後、濾過された。濾液は洗われ、夜通し125 で乾燥された。かくして得られた粒子は、空気中で略600 で12時間加熱され、しかる後、還元性ふん囲気中で最後の加熱工程が行われた。

10

略25nmの層厚を有する層は、上記の方法を50gの代わりに100gBAMで行うことによって得られた。

第1図から第4図のグラフにおいて、ランプの動作時間数は1000時間を単位として横軸上にプロットされている。

第1図は、縦軸上に $1m/w$ のランプ発光効率 を示してある。 Y_2O_3 で被覆されたBAMをそなえたランプは、1000時間の動作の間発光効率の減少分が最も小さいことを見取ることができる。被覆されたBAMを有するすべてのランプは、0時間では、被覆されないBAMを有するランプより遥かに低い発光効率を有する。けれども、発光効率の減少分は、被覆されたBAMを有するランプの方が遥かに小さいので、略1000時間後は、被覆されたBAMを有するランプの発光効率は、BAMが被覆されていないランプの発光効率よりも高い。 Y_2O_3 で被覆されたBAMでは、100時間後の発光効率は、被覆されていないBAMの発光効率よりも既に高い。

20

第2図では、ランプのmgでのHg消費が縦軸上にプロットされている。このHg消費というのは、発光層で吸収されたHgの量を意味するものと理解されたい。最も小さいHg消費は第2のタイプのランプにおいて見出された。一連の個々の実験において、略100nmの厚さの Y_2O_3 層で被覆されたBAMをそなえたランプのHg消費も調べられた。1000時間後のHg消費は、50nmの厚さの Y_2O_3 層をそなえたBAMのHg消費と、測れる程度には相違しないことが見出された。

30

第3図では、ランプで放射された光の色座標点のx-座標のシフト dx が0.001の単位で縦軸上にプロットされている。第4図では、ランプで放射された光の色座標点y座標のシフト dy が0.001の単位で縦軸上にプロットされている。500時間及び更には1000時間の動作時間後の色座標点のx-座標のシフトは、 Y_2O_3 -被覆BAMをそなえたランプと被覆されていないBAMをそなえたランプに対して略同等であることは明らかである。 Al_2O_3 -被覆BAMをそなえたランプは著しく小さなシフトを示した。y-座標のシフト dy は、被覆されたBAMを備えたすべてのランプにおいて、被覆されていないBAMをそなえたランプにおけるよりも小さかった。y-座標における最も小さなシフトは第3のタイプのランプにおいて見出された。

40

表1は、発光層が YOX 、CAT及びBAMを有するランプの0, 25, 100, 1000及び4000時間の動作時間における $1m/w$ の発光効率 を示す。被覆されたBAMを有する発光層を有するランプの発光効率は、発光層に被覆されていないBAMを有するランプの発光効率程強く落ちない。 Y_2O_3 及び Al_2O_3 の場合共に、BAM上の50nmの厚さは、25nmの厚さの層程大きくない減少分をもたらす。表に示していない別の実験結果から、 Y_2O_3 の場合、50nmより大きな層厚はランプの発光効率における更に小さな減少分を殆ど、達成しないと結論することができた。

表2は、関連のランプの100時間の動作時間後の色座標点を基準にした、表1におけると同じランプに対する各ランプの色座標点のx-座標のシフト dx を示す。

第3図は、表1と同じランプに対する、100時間の動作時間後の色座標点を基準にした

50

、0、25、100、1000、3000及び4000時間の動作時間後の各ランプの色座標点のy - 座標のシフト d_y を示す。色座標点のシフトは、発光層の部分形成するBAMの Al_2O_3 または Y_2O_3 による被覆によって著しく減少されることが出来ることは明らかである。

η (lm/w)

	0	25	100	1000	4000
Al 50	70.55	66.89	66.75	65.64	65.11
Al 25	69.95	66.59	66.39	64.92	64.23
Y 50	69.82	66.93	66.64	65.59	65.36
Y 25	70.33	66.47	66.51	65.45	64.57
REF	70.40	65.35	65.48	64.10	63.93

TAB. 1

dx

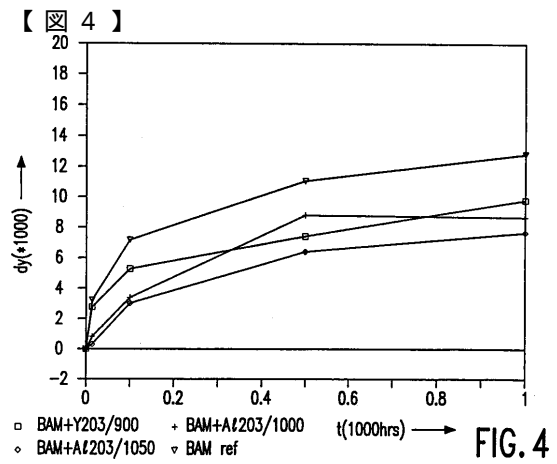
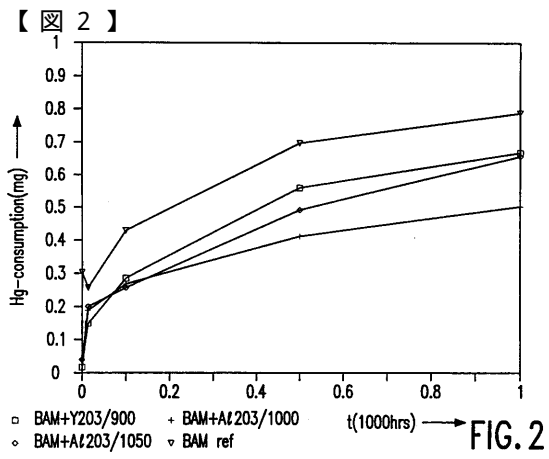
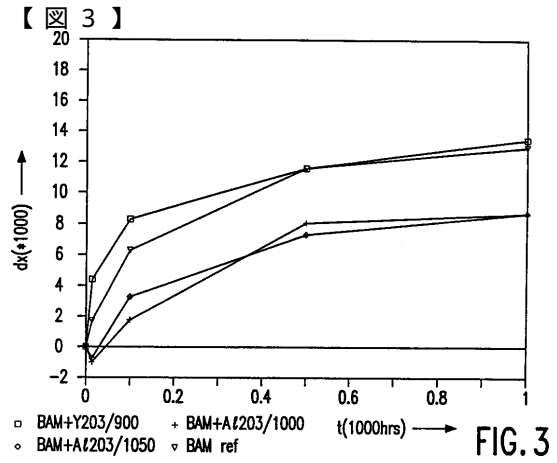
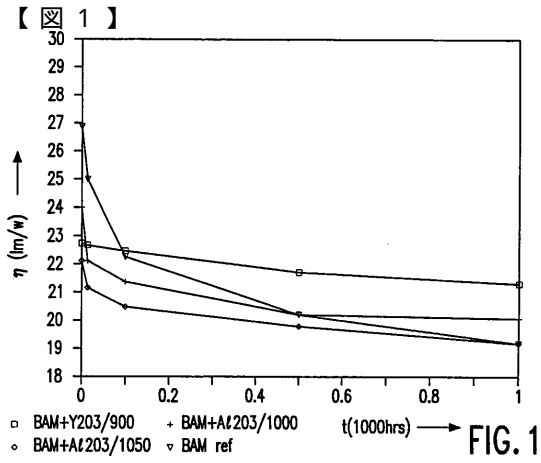
	0	25	100	1000	3000	4000
Al 50	0.0003	-0.0005	0.0000	0.0021	0.0052	0.0046
Al 25	0.0014	0.0004	0.0000	0.0022	0.0053	0.0054
Y 50	0.0016	0.0003	0.0000	0.0008	0.0032	0.0028
Y 25	0.0006	0.0001	0.0000	0.0012	0.0043	0.0038
REF	-0.0005	0.0011	0.0000	0.0038	0.0078	0.0089

TAB. 2

dy

	0	25	100	1000	3000	4000
Al 50	-0.0011	-0.0008	0.0000	0.0021	0.0048	0.0044
Al 25	-0.0003	0.0000	0.0000	0.0032	0.0062	0.0060
Y 50	-0.0003	-0.0004	0.0000	0.0014	0.0033	0.0032
Y 25	-0.0009	-0.0008	0.0000	0.0015	0.0042	0.0042
REF	-0.0024	0.0008	0.0000	0.0040	0.0079	0.0084

TAB. 3



フロントページの続き

- (74)代理人 100114292
弁理士 来間 清志
- (72)発明者 ロンダ コルネリス レインデル
ドイツ連邦共和国 5 2 0 7 2 アーヘン メラニーウェッハ 1 6
- (72)発明者 ヴァイラー フォルカー ウルリヒ
ドイツ連邦共和国 5 2 0 6 6 アーヘン アウフデム ブルー 1 2
- (72)発明者 ヨーネン アネット
ドイツ連邦共和国 5 1 6 3 ランゲヴェーエ 3 ハーミシェル シュトラーセ 2 0
- (72)発明者 ピーク ヨハネス アドリアヌス フレデリクス
メキシコ国 メキシコ 6 6 2 3 0 サンペドロ ガルサ ガルシア エネエレ コリア ハルデ
ィンス コロニアレス ミション デ ハシント 7 0 4
- (72)発明者 ファン ケメナデ ウィルヘルムス マリア ペトラス
オランダ国 5 7 2 1 デーエー アステン エイクラー 9 3

審査官 井上 千弥子

- (56)参考文献 特開平 0 4 - 1 4 2 3 8 9 (J P , A)
特開昭 6 3 - 0 1 5 8 7 8 (J P , A)
特開平 0 4 - 1 8 0 9 9 1 (J P , A)
特開昭 6 1 - 0 2 3 6 7 8 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C09K 11/00 - 11/89