

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-108690

(P2008-108690A)

(43) 公開日 平成20年5月8日 (2008.5.8)

(51) Int.Cl.
H 0 1 J 61/36 (2006.01)F I
H 0 1 J 61/36テーマコード (参考)
5 C 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2007-81050 (P2007-81050)
 (22) 出願日 平成19年3月27日 (2007.3.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-266516 (P2006-266516)
 (32) 優先日 平成18年9月29日 (2006.9.29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000010087
 T O T O 株式会社
 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
 (72) 発明者 永井 宏明
 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
 Fターム (参考) 5C043 AA13 AA14 CC03 CD01 DD11
 EB16 EC03 EC06

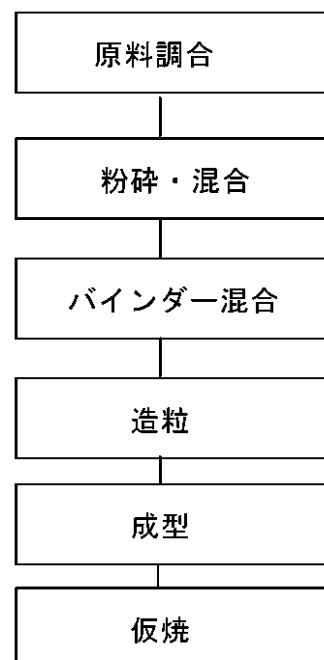
(54) 【発明の名称】 セラミック発光管用封止ガラス及びそれを用いたセラミック放電ランプ

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、発光管封止後の気泡の残存を防止した封止ガラスを提供することにある。

【解決手段】 本発明では、 Dy_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 を原料とするセラミック発光管用封止ガラスであり、その組成割合が、17.5mol%～26.5mol%の Dy_2O_3 と22.0mol%～25mol%の Al_2O_3 と48.5mol%～58.0mol%の SiO_2 となるように配合したセラミック発光管用封止ガラス、また Dy_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 を原料とするセラミック発光管用ガラスであり、その組成割合が、17.5mol%～26.5mol%の Dy_2O_3 と22.0mol%～25mol%の Al_2O_3 と48mol%～58.0mol%の SiO_2 となるように配合した混合粉末に分散剤、結合剤を添加し、混合、成形後、この成形体のX線回折の Al_2O_3 のピークが最小で1/4になるまで仮焼することを特徴とするセラミック発光管用封止ガラスとした。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Dy₂O₃、Al₂O₃、SiO₂を原料とするセラミック発光管用封止ガラスであり、その組成割合が、17.5mol%～26.5mol%のDy₂O₃と22.0mol%～25mol%のAl₂O₃と48.5mol%～58.0mol%のSiO₂となるように配合したセラミック発光管用封止ガラス。

【請求項 2】

上記組成で使用する酸化物原料の平均粒径が0.5ミクロン以下である請求項1のセラミック発光管用封止ガラス。

【請求項 3】

Dy₂O₃、Al₂O₃、SiO₂を原料とするセラミック発光管用ガラスであり、その組成割合が、17.5mol%～26.5mol%のDy₂O₃と22.0mol%～25mol%のAl₂O₃と48.5mol%～58.0mol%のSiO₂となるように配合した混合粉末に分散剤、結合剤を添加し、混合、成形後、この成形体のX線回折のAl₂O₃のピークが最小で1/4になるまで仮焼することを特徴とするセラミック発光管用封止ガラス。

【請求項 4】

請求項1乃至3の何れかのセラミック発光管用封止ガラスを用いたセラミック放電ランプ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セラミック発光管用いたメタルハライドランプ等の放電ランプに用いるセラミック発光管用封止ガラスに関する発明である。

【背景技術】

【0002】

従来、メタルハライドランプ等の放電ランプの発光管材質には石英ガラスが使用されてきた。しかしながら近年になって発光管材質に透光性アルミナセラミックを使用したセラミックメタルハライドランプが実用化されてきており、これはメタルハライドランプの場合、発光管材質が石英ガラスであると、点灯中に石英ガラスと発光物質であるメタルハライドが徐々に反応し、寿命特性を悪化する原因を作るからである。発光管材質が透光性アルミナセラミックの場合は、発光物質であるメタルハライドとは反応しにくい為、石英ガラス製発光管より寿命特性が良くなり、また、石英ガラスに比べ強度が高いため、低ワットの発光管をコンパクトにできるのでランプ効率、演色性が良いランプを作ることができるという利点がある。

【0003】

セラミックメタルハライドランプは、図1に示す概略図のように、発光管(01)の2つの細管の開口の一方に、まず、タングステン電極(04)に電気導通が取れたニオブ等からなる栓体(02)を挿入し、栓体(02)と発光管(01)との間隙に封止ガラス(03)を溶解、充填して開口を気密に封止する。その後、他方の開口から発光管(01)内に、水銀、金属沃化物等の発光物質(05)、アルゴン等の不活性ガスを投入した後に、その開口に栓体(02)を挿入し、封止ガラス(03)を溶解、充填することで製作される。

ここで重要なことは、栓体、封止ガラスはアルミナと接合されるために熱膨張係数の整合を取る必要がある。従来から栓体にはアルミナと熱膨張係数が近いニオブ、モリブデン、アルミナ-モリブデンサーメット、アルミナ-タングステンサーメットが使用され、封止ガラスの材質は、Al₂O₃-CaO系ガラス、Al₂O₃-Dy₂O₃系ガラスなどアルミナを含んだ組成のガラスが使用されてきた。

【0004】

特に、Al₂O₃-Dy₂O₃系ガラスは、発光物質との耐食性に優れたものであるから、

広く利用されている。（例えば、特許文献1）

このガラス組成は、状態図において、固相と液相の境界の液相線温度が、 1450°C の組成であることから、 1500°C の温度にて発光管を密封できるとされているが、溶融時間が短い場合、特に低ワットの小型の発光管を封止するような場合には、封止後のガラス中に気泡などの欠陥が生じ、ランプ特性の低下を引き起こす不具合があった。

【0005】

また、低ワットの発光管の封止に適したように Al_2O_3 - CaO 系ガラスの Al_2O_3 の一部を Ga_2O_3 に置換し、特に、その組成割合を共晶組成とすることで溶融温度の低温化を図った提案がなされている。（特許文献2）一般的に、3成分系の酸化物の液相面は複雑で、共晶点は組成割合の異なる領域に、複数有する場合が多い。前記特開平8-143328の提案は、封止ガラスの低温化を狙った提案であることから、前記領域で最も低温を構成できるとされる共晶点の共晶組成を特に望ましい形態としているものと推定される。しかしながら、添加されている CaO は、発光物質が耐食性に劣ることから、発光物質に腐蝕された部分がリークパスとなりランプ特性を低下させる恐れがあった。

【0006】

また、これらの封止ガラスの欠陥をなくそうとして、図8のフローに示す如く、 Al_2O_3 - Dy_2O_3 系ガラス混合粉末をガラスに一度溶融させた後に、再度粉碎、成形して目的とする封止ガラスが作製されている。

このような場合、溶融には $1500^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 程度と非常に高い温度が必要で、白金系坩堝を使用し、特殊な溶融装置が必要であった。それゆえ、設備ならびに白金坩堝のメンテナンスを含め多大なコストと時間がかかるという問題があった。また成分中に酸化アルミニウムを含んだガラスでは、非常に硬く粉碎が困難で、目的とする粒度に粉碎するには、細かい粒子を分級する操作が必要であり、多大な手間と時間がかかるという問題もあり、また、ガラス化時に微細な気泡がガラス内に残存して、粉碎-微粒化の工程を得てもなお微細な気泡が粉碎粒子内に残存し、これが原因で封止後のガラス中に気泡が残存する恐れがあった。

【特許文献1】特公昭56-44025

【特許文献2】特開平8-143328

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記問題を解決するためになされたもので、本発明の課題は、耐食性に優れ発光管封止後の気泡の残存を防止した封止ガラスを提供し、ランプ特性の劣化の少ない放電ランプを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために請求項1記載の発明によれば、 Dy_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 を原料とするセラミック発光管用封止ガラスであり、その組成割合が、 $17.5\text{mol}\%$ ～ $26.5\text{mol}\%$ の Dy_2O_3 と $22.0\text{mol}\%$ ～ $25\text{mol}\%$ の Al_2O_3 と $48.5\text{mol}\%$ ～ $58.0\text{mol}\%$ の SiO_2 となるように配合したセラミック発光管用封止ガラスとすることにより、ランプの封止に好適な封止ガラスを提供することが出来る。

【0009】

上記組成割合は、ランプの作業温度として利用される 1500°C から 1700°C 付近で効果的に溶融可能な Dy_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 の3成分系ガラスの共晶組成を含む近傍の組成であり、特に、共晶組成は、溶融温度に達したとき、未溶解物質がなく一様に透明なガラスを形成することができる。なお、上記した共晶組成及びその近傍の組成であれば、ランプ封止作業温度が、ガラスの融点（ 1450°C から 1500°C ）に対し高いため、共晶組成の近傍の組成であれば、略同様の挙動を示すことが可能であり、封止作業時には粘性が十分低下するため、ガラス中に残存する気泡を放出し易く、緻密なガラスが形成され、密閉性にすぐれた信頼性の高いランプ封止が実現できる。また、年ガラスの粘性が

十分に低下することは、クリアランスの小さい封止領域に迅速にガラスを導入できるので、発光管内の内封物のリークを防止できる点でも望ましい状態である。

【0010】

また、請求項2記載の発明によれば、上記組成で使用する酸化物原料の平均粒径が0.5ミクロン以下である請求項1の封止ガラスとすることにより、短時間で溶融する封止ガラスを得ることが出来る。

【0011】

このような微細粒子をスタート原料に選定することで、 Dy_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 各粒子の接触面積が増大し反応性に富んだ混合粉ができ、熱処理、ガラス化処理を通さず、非常に低コストで短時間の内に溶解可能な封止ガラスが実現できる。

10

【0012】

また、請求項3記載の発明によれば、 Dy_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 を原料とするセラミック発光管用ガラスであり、その組成割合が、17.5mol%~26.5mol%の Dy_2O_3 と22.0mol%~25mol%の Al_2O_3 と48.5mol%~58.0mol%の SiO_2 となるように配合した混合粉末に分散剤、結合剤を添加し、混合、成形後、この成形体のX線回折の Al_2O_3 のピークが最小で1/4になるまで仮焼することにより、仮焼でのガラス化を促進させ、泡の発生の一要因となる各酸化物のガラス化反応時に発生するアウターガスを極力低減できることで封止時に極めて泡の発生が少ない、封止ガラスを完成することができる。本発明では、X線回折の Al_2O_3 のピーク強度は仮焼前の成形体の状態で視認しやすくそのピークの減少がガラス化の状態変化に相関していることから、X線回折の Al_2O_3 のピーク変化をガラス化への状態変化とし指標した。

20

【0013】

また、請求項4記載の発明によれば、上記した封止ガラスを用いたセラミック放電ランプは、封止後のガラスに気泡などの欠陥が無いことから、封止部からのリークパスを形成し難く、ランプ特性の低下を極力防止できる放電ランプを提供できる。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、セラミック発光管封止後のガラス中の気泡の残存を防止したセラミック発光管用封止ガラスを提供できるという効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0015】

本発明の実施の形態を詳しく説明する。本発明で提案するセラミック発光管用封止ガラスの製造フローを図2に示す。

【0016】

原料には、純度99.9%以上の Dy_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 を使うことが望ましい。これは、不純物が起因して溶融時に発生するアウターガスや、発光管内に封入する発光物質である金属沃化物との反応がランプの性能を著しく低下させるためである。また、アウターガスが溶融ガラス内に残存し、結果的に発光管の封止部がポーラスなガラス組織となり、発光管内の封入物質が徐々に発光管外へ抜けるスローリークなど長期信頼性に悪い影響を及ぼすためである。

40

【0017】

また、原料には、平均粒径が0.5μm未満の微粒径の銘柄を選ぶことが望ましい。更に、粒度分布の粒径の大きなものを分級するといった操作も有効である。このように選定することで、粒子同士の接触面積が大きくなり、反応性が向上することから未反応物質の極めて少ないガラスを短時間で形成することが出来る。

【0018】

また、原料組成は表1の実施例、比較例の評価から図9に示す組成範囲が望ましく、すなわち17.5mol%~26.5mol%の Dy_2O_3 と22.0mol%~25mol%の Al_2O_3 と48.5mol%~58.0mol%の SiO_2 からなる共晶組成を含む近傍の組成が望ましく、さらに望ましくは、21.5mol%の Dy_2O_3 と24.0mol%

50

1 %の Al_2O_3 と54.5 mol %の SiO_2 からなる共晶組成が望ましい。

【0019】

次に上記した共晶組成について、模式的に表現した図3の示す二成分の共晶点を含む平衡図にて説明する。

図3の平衡図の共晶点10では、液相線と固相線が一点で交わっており、この組成(A : B = b % : a %)を決定することで、温度fでは固体-液体状態を介さず、いきなり液体に状態変化させることができる。従ってこのような組成を選定することにより、温度fで未溶解物のない一様な溶融ガラスが得られる。

さらに温度fで未溶解物のない一様なガラスが得られるために、事前に未溶解物を溶解するガラス化工程を省くことができる。

本発明の組成は、 Dy_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 の3成分系であり、図3のような単純な平衡図ではなく、複数の共晶点が存在すると思われるが、考え方として上記のような共晶点の組成を共晶組成と表現している。その複数ある共晶組成の中で、上記に示す範囲の組成領域が発光管の封止ガラスとして好適に利用できることを見出した。

【0020】

なお、共晶組成は、1点の組成であるが、ランプの封止作業上は、ランプ封止作業温度(1500℃から1700℃付近)が、ガラスの融点である1450℃~1500℃に対し高いため共晶組成の近傍の組成であれば、略同様の挙動を示すことが可能であり、完全に溶融するまで多少のタイムラグがあるものの、実用上全く問題がない。また、溶融スピードを若干落として、ガラス中に存在する気泡の移動を確実に行うように制御するため、敢えて共晶組成近傍の組成を設定することも可能である。即ち、共晶点近傍組成は、共晶点温度で未溶解物のあるガラスをある程度有しており、その未溶解物が溶解するために時間が必要であることから、その未溶解物の存在の程度によって溶融スピードがコントロールできることになると推測している。

【0021】

また、ここでいう未溶解物のあるガラスとは、図4に示すように混合酸化物粉末が溶解せずガラス中に浮遊した状態を指し、一様な溶融ガラスとは、図5に示すように未溶解物が無く、泡の巻き込みもない透明なガラスを指す。A図は、外観写真、B図は、気泡の状態を黒点で模式的に示したものである。

なお、図4は、アルミナ発光管と同じ素材のアルミナ片上に後述する本発明の組成から外れた従来のガラス組成(表1比較例、No.9、図9)を1500℃で5分間加熱した際の状態を示したものであり、同様に図5は、共晶組成(表1実施例、No.6)の状態を示したものである。A図は、外観写真、B図は、気泡の状態を模式的に示したものである。

【0022】

次に、原料を秤量しボールミルで湿式混合するが、この時分散剤は0.1重量%~2重量%加え、12時間~36時間ボールミルで混合粉碎するのが望ましい。

【0023】

このようにすることで、微粒原料を十分混合させることができ、反応性にすぐれた混合粉を得ることが出来る。12時間以下では、混合が不十分で溶解時に未反応物が残り、また36時間以上では、コンタミの混入が無視できなくなる。

【0024】

次に十分混合したスラリーにバインダーを5%~10%加えスプレードライヤーで造粒する。このときバインダーが5%以下であると成形体の強度が不足し、10%を超えると仮焼体がポーラスとなり、溶融時の泡の発生が顕著になる。

【0025】

最後にプレス成形で、例えば、リング状(内径0.8~1.5mm、外径1.5~3.5mm、厚み0.8~1.5mm)といった所定の形状に成形したのち、仮焼を行う。このとき仮焼条件は1280℃~1380℃、保持時間は2時間~から8時間が望ましい。温度条件としては、1300℃~1360℃とすることで、形状をある程度維持し、成形体のガラス化を促進できるため特に、望ましい範囲である。

10

20

30

40

50

【0026】

このようにすることで、 Dy_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 粒子の接触面で溶融は起こらないものの、ガラス化が促進され、封止時には短時間の溶解、溶解時のアウトガスの著しい減少が実現できる。

【0027】

次に望ましい仮焼状態にあるセラミック発光管用封止ガラスについて、説明する。

成分は、共晶組成のものを利用し、仮焼温度の違いによる成形体の変化をX線回折(XRD)で評価した。

未焼成体(図6)と仮焼品(図7)のXRDチャートを示すと、仮焼体ではアルミナのピークが未焼成体に比べ顕著に低減することから、アルミナの非晶質化、すなわちガラス化が促進されていることを確認できる。図7の状態は、仮焼温度1360℃であるが、ランプの封止で利用されているリング形状を保つ限界に近い温度条件である。仮焼の状態については、このX線回折でピーク強度の高い Al_2O_3 のピーク強度の低下即ちガラス化の促進状態を示すものとして、確認することが可能となる。従って、仮焼温度としては、 Al_2O_3 のピーク強度が未焼成体に比べ1/4となるまで焼成可能であり、1360度近傍の温度での仮焼が最もガラス化を促進できた状態であるといえる。この状態を超えるとリング形状が変形して、発光管用の封止ガラスとして利用できないものが多く発生した。

10

【0028】

更に、上記したように封止ガラスの溶融性能は、共晶組成近傍の調整及び仮焼温度の調整の両者を適宜組み合わせることで、用途の範囲の広い封止ガラスの提供が可能となる。

20

【0029】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【実施例】

【0030】

Dy_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 を表1に示すNo1からNo11の組成になるよう11種類の混合粉を秤量し、それぞれをボールミルで混合粉碎し、造粒後プレス成形法で5mm×5mm×3mmの試験片を作成した。

【0031】

【表 1】

	組成mol%			備考
	Dy ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
No1	20.0	25.0	55.0	実施例
No2	22.5	22.5	55.0	
No3	22.5	25.0	52.5	
No4	17.5	25.0	57.5	
No5	21.3	25.0	53.8	
No6	21.5	24.0	54.5	
No7	21.3	23.8	55.0	
No8	22.5	23.8	53.8	
No9	26.5	22.5	51.0	
No10	26.5	25.0	48.5	
No11	22.5	22.0	55.5	
No12	22.0	28.5	49.5	比較例
No13	18.5	26.0	55.5	

10

20

【0032】

30

次に、No1からNo11の試料を1350℃×4時間の条件で仮焼した後、更に大気炉にて1400℃、1450℃、1500℃で様に透明なガラスが形成されているかを確認した。またさらにNo1、No2、No3、No6については、誘導加熱炉を用いてアルゴンガス雰囲気でMAX温度1600℃20秒保持 I N-O U T（チャンバ内への試験片の投入から溶融・徐冷後、取り出すまでの時間）150秒の条件で溶解テストを行い、ガラス中の気泡の有無、様なガラスの形成状態を調べた。誘導加熱炉は、石英チャンバ内に円筒状のカーボンヒータを配置し、その円筒中に、透光性アルミナ片を載置し、更にその上に上記試験片を載置した。その後、石英チャンバの外側の少なくとも前記カーボンヒータに対向する位置に誘導コイルを配置した構成を有している。

【比較例】

【0033】

40

表1に示すNo12、No13の組成になるよう2種類混合粉を秤量し、実施例と同様の方法で試験片を作成し、大気炉にて1400℃、1450℃、1500℃で溶解テストを行った。

【0034】

試験結果を表2に示した。共晶点近傍の組成であるNo1～No5及びNo7～No11は1500℃にて良好なガラスが得られ、さらに共晶組成であるNo6については1450℃において、良好なガラスが得られた。

ここで、評価基準は以下のように設定した。

○：未溶解物が存在しない様に透明なガラスを示す。

△：未溶解物が点在し、部分的に半透明なガラスを示す。

50

×：溶解が不十分でガラスが形成されていない状態を示す。

【 0 0 3 5 】

【表 2】

	透明ガラスの形成度		
	1400℃	1450℃	1500℃
No1	×	×	○
No2	×	×	○
No3	×	×	○
No4	×	×	○
No5	×	×	○
No6	×	○	○
No7	×	△	○
No8	×	×	○
No9	×	△	○
No10	×	△	○
No11	×	×	○
No12	×	×	×
No13	×	×	×

10

20

30

【 0 0 3 6 】

また、誘導加熱炉において実施した溶解テストの結果を表 3 に示した。また、表 3 の比較例は、上記表 1 の比較例組成 No 1 2 を、図 8 に示すフローに従ってガラス化した粉体を上記実施例と同様に成形したものを利用した。本テストは、ランプ封止により近い条件での溶解テストであるが、実施例のものは、気泡の無い均一なガラスが形成できていることから、放電ランプとして封止部に起因する不具合が解消できており、ランプ特性の低下の少ない放電ランプが提供できることになる。

【 0 0 3 7 】

【表 3】

	透明なガラス形成性	気泡有無	備考
No1	良好	なし	共晶近傍
No2	良好	なし	共晶近傍
No3	良好	なし	共晶近傍
No6	良好	なし	共晶
比較例	濁り有り	あり	ガラス化

10

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】本発明の封止ガラスを利用したセラミックメタルハライドランプの概略図である。

【図2】本発明の封止ガラスの製造フローを示す図である。

【図3】本発明の共晶組成を説明する模式的に表現した2成分系の平衡図である。

【図4】本発明の比較例の溶融状態を示す図である。

20

【図5】本発明の実施例の溶融状態を示す図である。

【図6】本発明の実施例の成形体の未仮焼のX線回折のチャートである。

【図7】本発明の実施例の成形体の1360℃仮焼のX線回折のチャートである。

【図8】従来の封止ガラスの製造フローを示す図である。

【図9】本発明の組成領域と比較例の組成点を示す図である。

【符号の説明】

【0039】

1…発光管

2…栓体

3…封止ガラス

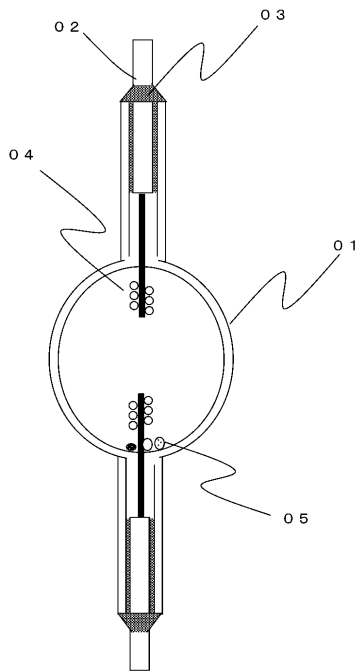
4…タングステン電極

5…発光物質

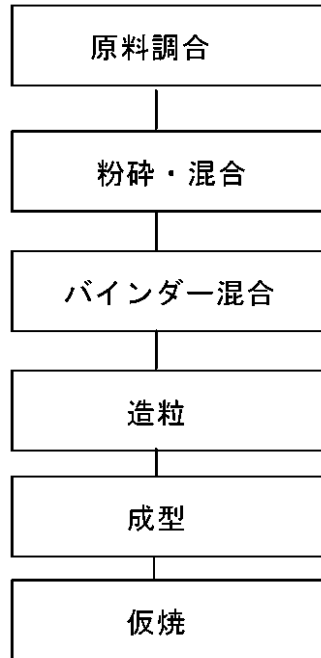
10…共晶点

30

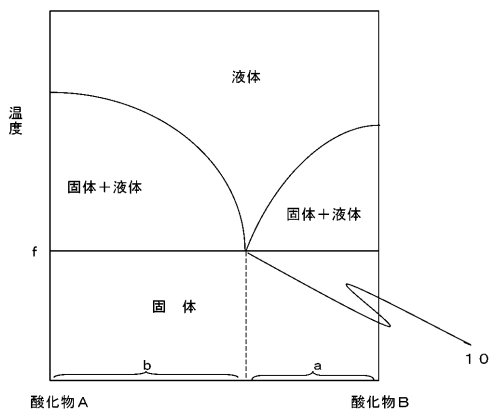
【図 1】



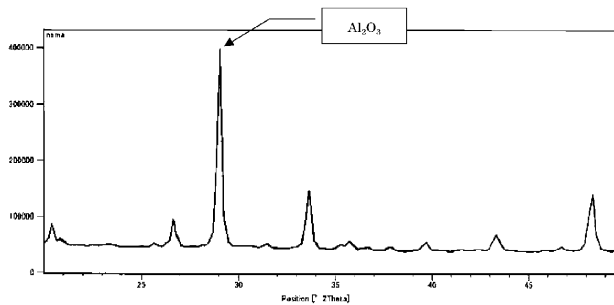
【図 2】



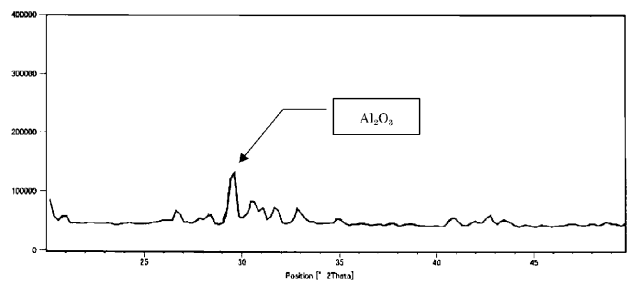
【図 3】



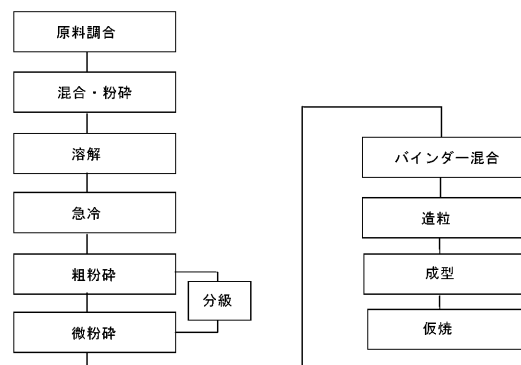
【図 6】



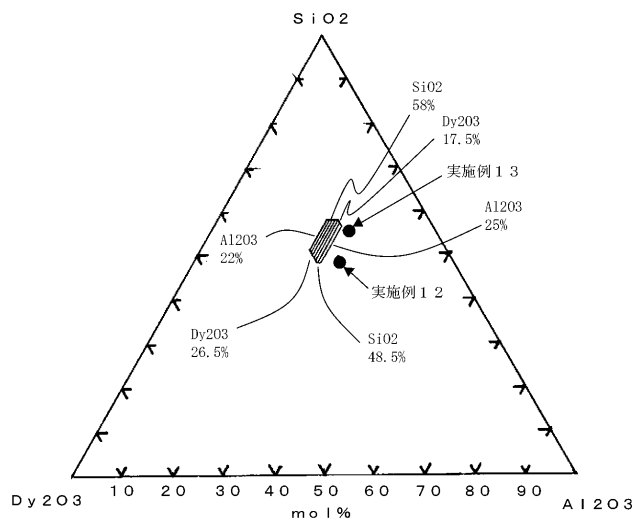
【図 7】



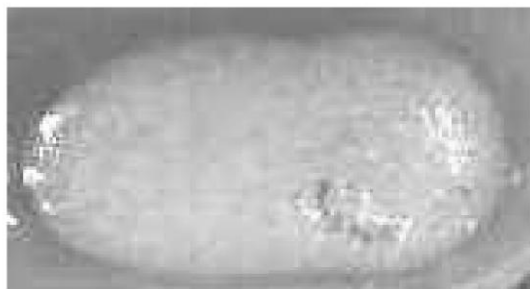
【図 8】



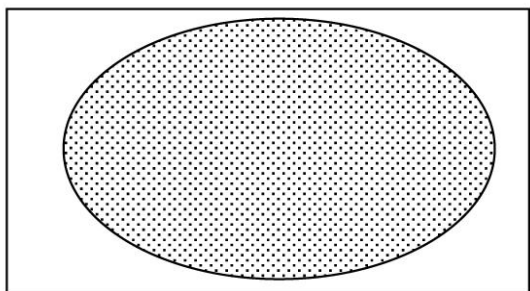
【図 9】



【図 4】

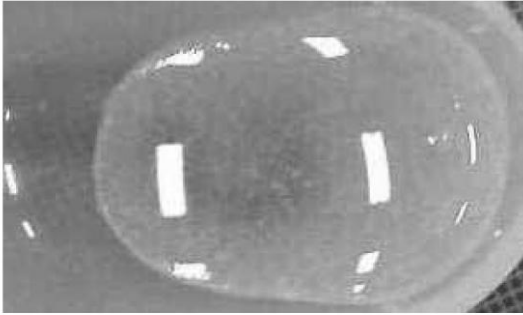


(A)

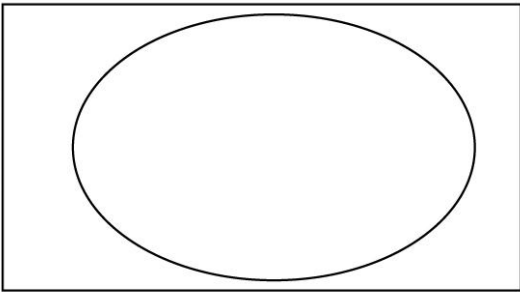


(B)

【図 5】



(A)



(B)