

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 <sup>3</sup> <b>C09K 11/475</b>	(11) 国際公開番号 <b>A1</b>	(11) 国際公開番号 <b>WO 82/04438</b>
		(43) 国際公開日 1982年12月23日 (23. 12. 82)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP82/00229 (22) 国際出願日 1982年6月16日 (16. 06. 82) (31) 優先権主張番号 特願昭56-91555 (32) 優先日 1981年6月16日 (16. 06. 81) (33) 優先権主張国 JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東京芝浦電気株式会社 (TOKYO SHIBAURA DENKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒210 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 Kanagawa, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 寺島賢二 (TERASHIMA, Kenji) [JP/JP] 〒253 神奈川県茅ヶ崎市浜之郷1106-10 Kanagawa, (JP) 木村吉雄 (KIMURA, Yoshio) [JP/JP] 〒240 神奈川県横浜市保土ヶ谷区上菅田町951 菅山団地103-103 Kanagawa, (JP) 浅田正男 (ASADA, Masao) [JP/JP] 〒226 神奈川県横浜市緑区東本郷町1172-2 Kanagawa, (JP) 菅野 智 (SUGANO, Satoshi) [JP/JP] 〒235 神奈川県横浜市磯子区汐見台2-9-3 東芝磯子第5寮 Kanagawa, (JP)</p>		
<p>(74) 代理人 弁理士 鈴江武彦 (SUZUYE, Takehiko), 外 〒105 東京都港区虎ノ門1丁目26番5号 第17森ビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 DE, GB, HU, US. 添付公開書類 國際調査報告書</p>		

(54) Title: GREEN LIGHT-EMITTING FLUORESCENT SUBSTANCE

(54) 発明の名称 緑色発光蛍光体

(57) Abstract

A green light-emitting fluorescent substance activated with cerium and terbium and comprising a composition represented by the general formula:  $(Re_{1-a-b-3c} Tb_a Ce_b A_{3c})_2 O_3 \cdot mP_2 O_5 \cdot nSiO_2$  wherein Re represents at least one of yttrium (Y), lanthanum (La), and gadolinium (Gd), A represents at least one of lithium (Li), sodium (Na), potassium (K), rubidium (Rb), and cesium (Cs), and  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $c > 0$ ,  $0 < a+b+3c < 1$ ,  $1 \times 10^{-5} \leq c \leq 5 \times 10^{-2}$ ,  $m > 0$ , and  $n > 0$ . This green light-emitting fluorescent substance can be widely used, for example, for fluorescent lamps for use as a light source in a copier, highly efficient fluorescent lamps with high color rendering (e.g., three-wave system fluorescent lamp), etc.

(57) 要約

セリウムとテルビウムで付活され、一般式  $(Re_{1-a-b-3c} Tb_a Ce_b A_{3c})_2 O_3 \cdot mP_2 O_5 \cdot nSiO_2$

で表わされ、Reはイットリウム(Y)、ランタン(La)、ガドリニウム(Gd)の少なくとも一種、Aはリチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)の少なくとも一種、且つ  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $c > 0$ ,  $0 < a+b+3c < 1$ ,  $1 \times 10^{-5} \leq c \leq 5 \times 10^{-2}$ ,  $m > 0$ ,  $n > 0$  である組成から成る緑色発光蛍光体。

この発明の緑色発光蛍光体は、複写機光源用蛍光ランプ、高効率、高演色性蛍光ランプ例えば三波長方式蛍光ランプ等に広く利用することができる。

**情報としての用途のみ**

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために  
使用されるコード

AT	オーストリア	KP	朝鮮民主主義人民共和国
AU	オーストラリア	LI	リヒテンシュタイン
BE	ベルギー	LK	スリランカ
BR	ブラジル	LU	ルクセンブルグ
CF	中央アフリカ共和国	MC	モナコ
CG	コンゴー	MG	マダガスカル
CH	スイス	MW	マラウイ
CM	カメルーン	NL	オランダ
DE	西ドイツ	NO	ノルウェー
DK	デンマーク	RO	ルーマニア
FI	フィンランド	SE	スウェーデン
FR	フランス	SN	セネガル
GA	ガボン	SU	ソビエト連邦
GB	イギリス	TD	チャード
HI	ハンガリー	TO	トーゴ
JP	日本	US	米国

## 明細書

## 緑色発光螢光体

技術分野

この発明は新規な緑色発光螢光体に関する。

5 背景技術

螢光ランプの演色性と光出力を同時に改善する一手段として、比較的狭帯域の発光スペクトル分布をもつ青色、緑色、赤色発光螢光体を適當な割合に混合して使用する三波長方式が知られている。発光色の大巾に異なる三種の螢光体を混合使用するこの方式の螢光ランプでは、ランプ点灯中に各螢光体の光出力低下の差異によってひき起される色ズレ現象があり、商品価値を低下させてている。

昨今事務機の発達により複写機の使用台数は増加の一途をたどっているが、特に螢光ランプを光源とする複写機は省エネルギーという時代の要請によく対応し、その普及率にはめざましいものがある。この種の複写機で、光源用螢光ランプが点灯中に光出力を低下することは、複写スピードを低下することにつながる。それ故初期光出力よりもむしろ点灯中の光出力低下が問題となる。しかし一般螢光ランプに比較して高負荷状態で使用されるこれら光源用螢光ランプの光出力低下はかなり大きい。

セリウムとテルビウムとにより付活された硅酸イッ



トリウム蛍光体  $\{(Y, Ce, Tb)_2O_3 \cdot SiO_2\}$  は、緑色の発光をもち高効率であるために、三波長方式蛍光ランプ乃至複写機光源用蛍光ランプに使用されているものである。しかしこの蛍光体は高効率である反面、ランプ点灯中の光出力低下が比較的大きい点で改良することが望まれている。

この発明はこのような要請にこたえなされたものであって、蛍光ランプ点灯中の光出力低下を僅少に改良した新規な緑色発光蛍光体を提供することを目的とする。

### 発明の開示

本発明によると、セリウムとテルビウムとにより付活され  $Re$  をイットリウム、ラントン、ガドリニウムの少なくとも一種以上とし、Aはリチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビシウム(Rb)、セシウム(Cs)の少なくとも一種、且つ  $a > b > 0$ 、 $c > 0$ 、 $0 < a + b + 3c < 1$ 、 $1 \times 10^{-5} \leq c \leq 5 \times 10^{-2}$   $m > 0$ 、 $n > 0$  とするとき一般式

$(Re_{1-a-b-3c} Tb_a Ce_b A_{3c})_2O_3 \cdot mP_2O_5 \cdot nSiO_2$  で表わされることを特徴とする緑色発光蛍光体が提供される。

但しこの一般式  $(Re_{1-a-b-3c} Tb_a Ce_b A_{3c})_2O_3 \cdot mP_2O_5 \cdot nSiO_2$  で、cは前記Aに規定されるアルカリ金属のモル濃度を示し、 $1 \times 10^{-5}$  未満ではアルカリ金属の作用効果を認められなくし、 $5 \times 10^{-2}$  を超すときには



アルカリ金属の固相反応に対する反応促進の作用を大にし、固相反応の制御を困難にする。

#### 図面の簡単な説明

図はこの発明の一実施例蛍光体の発光スペクトル分布図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

この発明の蛍光体を使用し、通常の方法で 38 ワット蛍光ランプ例えば FL-40S・G/38 を作製し、定格負荷の 30 % 増の高負荷にて点灯させ、点灯 1000 時間後の光出力の低下を測定してみた。この結果から従来の  $\{(Y, Ce, Tb)_2O_3 \cdot SiO_2\}$  で示されるセリウム、テルビウム共付活珪酸イットリウム蛍光体が低下率 15 % を示したのに対して、5 ~ 12 % を示し、大巾な改良効果を認めさせている。さらに点灯 1000 時間後の光出力は、セリウムとテルビウム付活珪酸イットリウム蛍光体の光出力を 100 % とした場合、最高 107 % である。

このようにこの発明による蛍光体は実用性大なる緑色発光物質であるので、緑色発光成分を有する各種蛍光ランプに汎用性がある。

以下実施例について述べる。

#### 実施例 1

酸化ランタン ( $La_2O_3$ ) 12.37 g、酸化セリウム ( $CeO_2$ ) 10.06 g、酸化テルビウム ( $Tb_4O_7$ ) 31.21



8、りん酸水素二アンモニウム  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  9 9.2 1  
 8、二酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ ) 5.0 0 8、フッ化リチウム  
 $(\text{LiF})$  0.1 2 1 0 8 をポールミル等により充分粉碎混合する。この混合物をルツボに入れ、窒素雰囲気中  
 5 1 0 0 0 ℃に 1.5 時間焼成する。得られた焼成物を粉碎し、ルツボに入れ、カーボン粉末 3 0 8 をうわのせした後ルツボに蓋をして窒素雰囲気中 1 3 5 0 ℃に 5 時間焼成する。焼成後カーボン粉末を分離除去し、粉碎した後、70 ~ 90 ℃の温純水にてよく洗浄する。  
 10 その後焼成物をロ過、乾燥する。更に乾燥した焼成物をルツボに詰め、窒素 9 5 容量 % と水素 5 容量 %との混合ガスである還元性雰囲気で 1 3 5 0 ℃に 5 時間焼成する。

このようにして得られた螢光体は  $\text{La}_{0.091}\text{Ce}_{0.7}\text{Tb}_{0.2}$   
 15  $\text{Li}_{0.009})_2\text{O}_3 \cdot 0.9\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{SiO}_2$  である。この螢光体は紫外線励起により発光のピーク波長が 5 4 5 nm 付近にある緑色を強く発光する。図に、この螢光体の発光スペクトル分布を示してある。この例では、リチウム化合物として、LiF を用いたが、リチウム化合物の種類に関係なく、得られる螢光体の組成式が上記式で表記されるなら、全く同様の効果を得させる。

この螢光体を用い常法に従って、3 8 ワット螢光ランプ FL-40S・G/38 を作製し、定格負荷の 3 0 % 増の高負荷状態で 1 0 0 0 時間点灯を続け、1 0 0 0 時間点



灯後の発光出力低下率と発光出力とを測定する。

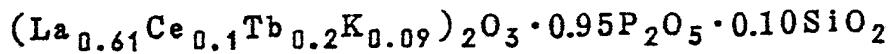
比較例として、従来の  $\{(Y, Ce, Tb)_2O_3 \cdot SiO_2\}$  で示されるセリウム、テルビウム共付活珪酸イットリウム蛍光体を用い同一条件でランプを作製、点灯し、発光出力低下率と発光出力とを測定しておく。この結果発光出力の低下率は、比較例蛍光体に係るランプが 15 % であるに対して、この発明の蛍光体に係るランプは 10 %、発光出力は比較例蛍光体 100 % に対してこの発明の蛍光体は 105 % であった。

ここでは発光出力の低下率はランプ点灯初期に対する 1000 時間点灯後の発光出力の低下率で表わされ、この発明の蛍光体では 5 % 改善されている。

## 実施例 2

酸化ランタン ( $La_2O_3$ ) 85.16 g、酸化セリウム ( $CeO_2$ ) 14.75 g、酸化テルビウム ( $Tb_4O_7$ ) 32.04 g、りん酸水素二アンモニウム ( $(NH_4)_2HPO_4$ ) 107.5 g、二酸化珪素 ( $SiO_2$ ) 2.50 g、塩化カリウム ( $KCl$ ) 7.190 g をポールミル等により充分粉碎混合する。この原料混合物は実施例 1 と同様の条件で焼成処理される。

得られた蛍光体組成は



である。この蛍光体は紫外線励起により発光ピーク波長が 545 nm 付近の緑色を強く発光する。



以下実施例(1)と同様にしてランプを作製し、1000時間点灯後の発光出力の低下率と発光出力を測定する。発光出力の低下率は11%、発光出力は104%であった。

5 第1表に実施例1、実施例2と全く同様の方法で調製された他の実施例3，4，5，6，7，8，9，10蛍光体について、実施例1、実施例2を含めてその特性を記す。

なお還元焼成を繰り返すことにより各実施例とも  
10 特性が更に向上的する。



第 1 表

実施例	螢光体組成	発光出力低下率(%)	発光出力(%)
1	(La <sub>0.09</sub> Ce <sub>0.7</sub> Tb <sub>0.2</sub> Li <sub>0.009</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0.9P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·0.2SiO <sub>2</sub>	1.0	105
2	(La <sub>0.61</sub> Ce <sub>0.1</sub> Tb <sub>0.2</sub> K <sub>0.09</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0.95P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·0.1SiO <sub>2</sub>	1.1	104
3	(La <sub>0.50</sub> Y <sub>0.11</sub> Ce <sub>0.178</sub> Tb <sub>0.21</sub> Na <sub>0.002</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0.8P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·0.4SiO <sub>2</sub>	9	103
4	(Y <sub>0.15</sub> Gd <sub>0.10</sub> Ce <sub>0.597</sub> Tb <sub>0.15</sub> C <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0.98P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·0.04SiO <sub>2</sub>	1.2	101
5	(La <sub>0.1</sub> Gd <sub>0.05</sub> Ce <sub>0.64</sub> Tb <sub>0.2</sub> Li <sub>0.01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0.75P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·0.5SiO <sub>2</sub>	5	102
6	(La <sub>0.12</sub> Ce <sub>0.62</sub> Tb <sub>0.25</sub> K <sub>0.01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0.9P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·0.2SiO <sub>2</sub>	1.1	107
7	(La <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.69</sub> Tb <sub>0.2</sub> C <sub>0.01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0.9P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·0.2SiO <sub>2</sub>	9	104
8	(La <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.50</sub> Tb <sub>0.3</sub> Li <sub>0.1</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0.95P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·0.1SiO <sub>2</sub>	1.1	105
9	(La <sub>0.05</sub> Gd <sub>0.05</sub> Ce <sub>0.69</sub> Tb <sub>0.2</sub> C <sub>0.01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0.9P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·0.2SiO <sub>2</sub>	1.1	103
10	(La <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.3999</sub> Tb <sub>0.2</sub> Rb <sub>0.0001</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0.85P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·0.3SiO <sub>2</sub>	8	102



産業上の利用可能性

以上に説明したこの発明の各実施例蛍光体は、いずれも 545 nm 付近に発光ピークを持つ緑色発光蛍光体であり、ランプ点灯中における発光出力の低下率を  
5 大巾に改善しており、複写機光源用蛍光ランプ、高効率、高演色性蛍光ランプ例えば三波長方式蛍光ランプ  
7 等に好適する。



## 請 求 の 範 囲

セリウムとテルビウムで付活され、一般式



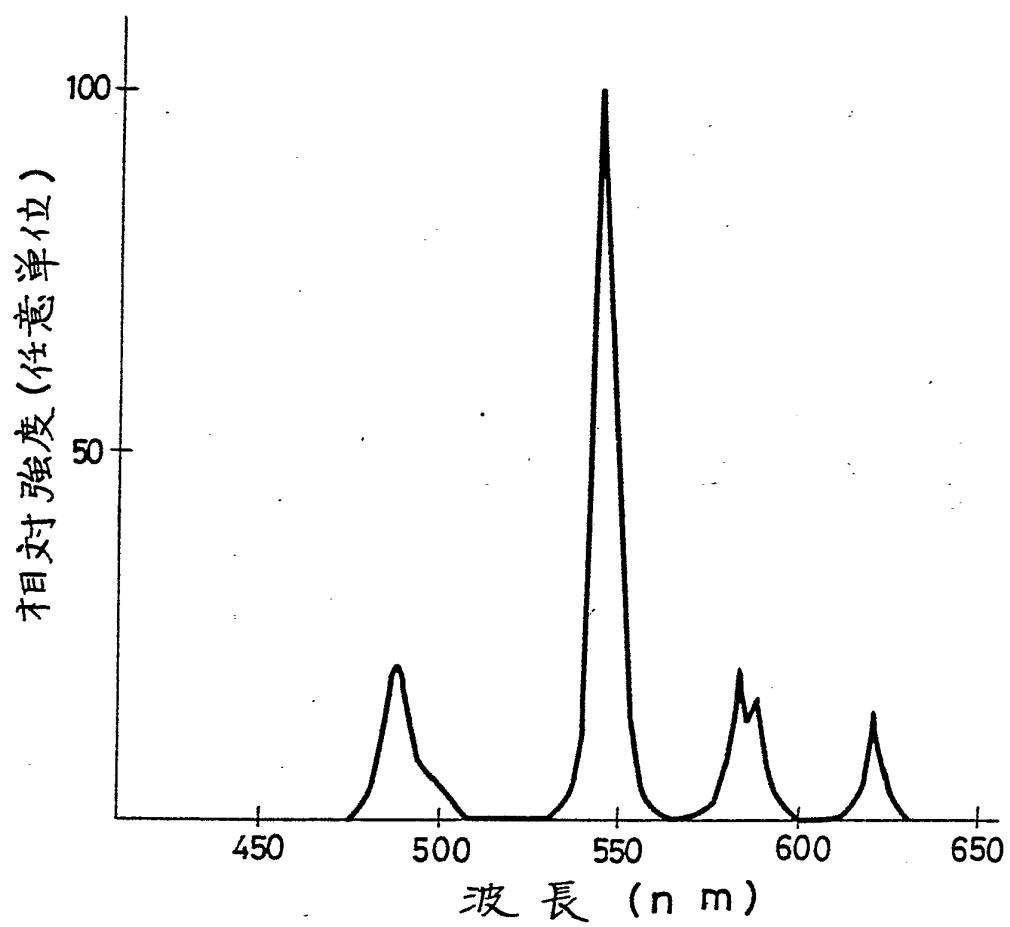
で表わされ、Reはイットリウム(Y)、ランタン(La)、

ガドリニウム(Gd)の少なくとも一種、Aはリチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)の少なくとも一種、且つ  
 $a > 0, b > 0, c > 0, 0 < a + b + 3c < 1,$

$1 \times 10^{-5} \leq c \leq 5 \times 10^{-2}$ ,  $m > 0, n > 0$  である組

成から成ることを特徴とする~~緑~~色発光螢光体。





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP82/00229

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>3</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. <sup>3</sup> C09K 11/475		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>4</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
I P C	C09K 11/46-11/475, 11/00, 11/08	
	Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>5</sup>	
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT<sup>14</sup></b>		
Category <sup>6</sup>	Citation of Document, <sup>15</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>
A	JP,A, 54-57480 (N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken) 9. May. 1979 (09.05.79), Page 5, Table 1, Samples 10 to 12	1
A	US,A, 3,634,282 (Agence Nationale de Valorisation de la Recherche), 11. January. 1972 (11.01.72), Column 2, lines 54 to 70	1
A	JP,A, 54-56086 (Mitsubishi Electric Corp.) 4. May. 1979 (04.05.79) Claim	1
<p>* Special categories of cited documents:<sup>19</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search <sup>2</sup>	Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup>	
September 3, 1982 (03.09.82)	September 13, 1982 (13.09.82)	
International Searching Authority <sup>1</sup>	Signature of Authorized Officer <sup>20</sup>	
Japanese Patent Office		

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 82/ 00229

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類(IPC)		
Int C63 009K 11/475		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C09K 11/46-11/475, 11/00, 11/08	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の * カテゴリ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP,A,54-57480(エヌ・ペー・フイリップス・フルイ・ランベン フアブリケン), 9.5月, 1979(09.05.79), 第5頁, 表I, 試料10~12	1
A	U.S.A, 3,634,282 (Agence Nationale de Valo- risation de la Recherche), 11.1月, 1972(11. 01.72), 第2欄第54~70行	1
A	JP,A,54-56086(三菱電気株式会社), 4.5月, 1979 (04.05.79) 特許請求の範囲	1
<p>*引用文献のカテゴリ</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの      「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの      「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日      若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献      (理由を付す)      「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献      「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の      後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願      と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のた      めに引用するもの      「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規      性又は進歩性がないと考えられるもの      「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文      献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性      がないと考えられるもの      「&amp;」同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	13.09.82
03.09.82		
国際調査機関	権限のある職員	4 H 6 7 8 5
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 田中靖	