

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-536282

(P2008-536282A)

(43) 公表日 平成20年9月4日(2008.9.4)

| (51) Int.Cl.           | F I            | テーマコード (参考) |
|------------------------|----------------|-------------|
| HO 1 J 61/44 (2006.01) | HO 1 J 61/44 N | 5C015       |
| HO 1 J 61/46 (2006.01) | HO 1 J 61/46   | 5C043       |
| HO 1 J 61/16 (2006.01) | HO 1 J 61/16 N |             |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

|               |                              |          |                     |
|---------------|------------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2008-506026 (P2008-506026) | (71) 出願人 | 590000248           |
| (86) (22) 出願日 | 平成18年4月11日 (2006.4.11)       |          | コーニンクレッカ フィリップス エレク |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成19年10月12日 (2007.10.12)     |          | トロニクス エヌ ヴィ         |
| (86) 国際出願番号   | PCT/IB2006/051097            |          | オランダ国 5621 ベーアー アイ  |
| (87) 国際公開番号   | W02006/109238                |          | ドーフェン フルーネヴァウツウェッハ  |
| (87) 国際公開日    | 平成18年10月19日 (2006.10.19)     |          | 1                   |
| (31) 優先権主張番号  | 05102948.6                   | (74) 代理人 | 100070150           |
| (32) 優先日      | 平成17年4月14日 (2005.4.14)       |          | 弁理士 伊東 忠彦           |
| (33) 優先権主張国   | 欧州特許庁 (EP)                   | (74) 代理人 | 100091214           |
|               |                              |          | 弁理士 大貫 進介           |
|               |                              | (74) 代理人 | 100107766           |
|               |                              |          | 弁理士 伊東 忠重           |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 UVC放射線発生装置

## (57) 【要約】

エキシマ放電の手段により紫外放射線を発生させる素子であって、ガス充填物で満たされている放電空間を有する、少なくとも部分的にUVに対して透明な放電管、放電空間内でエキシマ放電を引き起こして、かつそれを維持する手段、及び、一般式が $(Y_{1-x-y-z}Lu_xSc_yA_z)PO_4$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 0.05$ で、かつAはビスマス、プラセオジウム、及びネオジウムからなる群から選択される活性剤である)である母体格子を有するリン光体を含むリン光材料が備えられる素子。当該装置は、流体及び表面の殺菌及び浄化に有用で、かつ殺菌作用を改善させる。本発明はまた、発光スペクトルを改善させる、一般式が $(Y_{1-x-y-z}Lu_xSc_yA_z)PO_4$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 0.05$ で、かつAはビスマス、プラセオジウム、及びネオジウムからなる群から選択される活性剤である)である母体格子を有するUVCリン光体にも関する。係るUVCリン光体は高い量子効率(>80%)及び波長170nmから190nmの放射線に対する強い吸収を示す。これらのリン光体は、225nmから275nmの波長範囲に拡がった帯域を有するUV-C放射線を放出する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

エキシマ放電手段によって紫外放射線を発生させる素子であって、  
ガス充填物で満たされている放電空間を有する、UVに対して少なくとも部分的に透明な放電管、

前記放電空間内でエキシマ放電を引き起こして、かつそれを維持する手段、及び、  
 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.05$ で、かつAはビスマス、プラセオジウム、及びネオジウムからなる群から選択される活性剤であるところ、一般式が $(Y_{1-x-y-z}Lu_xSc_yA_z)PO_4$ で表される母体格子を有するリン光体を含むコーティング、  
が備えられる紫外放射線発生素子。

10

## 【請求項 2】

前記リン光体が0.01から10mol%の前記活性剤を含む、請求項1に記載の紫外放射線発生素子。

## 【請求項 3】

前記リン光体が、 $1 \mu\text{m}$ よりも大きく、かつ $6 \mu\text{m}$ より小さな粒径を有することを特徴とする、請求項1に記載の紫外放射線発生素子。

## 【請求項 4】

前記発光材料が、 $YPO_4:Nd$ 、 $LaPO_4:Pr$ 、 $(Ca,Mg)SO_4:Pb$ 、 $YBO_3:Pr$ 、 $Y_2SiO_5:Pr$ 、 $Y_2Si_2O_7:Pr$ 、 $SrLi_2SiO_4:Pr,Na$ 、及び $CaLi_2SiO_4:Pr$ からなる群から選択されるリン光体をさらに有することを特徴とする、請求項1に記載の紫外放射線発生素子。

20

## 【請求項 5】

前記リン光体が、 $MgO$ 、 $SiO_2$ 、及び $Al_2O_3$ からなる群から選択される酸化物を含むコーティングを有することを特徴とする、請求項1に記載の紫外放射線発生素子。

## 【請求項 6】

前記ガス充填物が、キセノン、クリプトン、アルゴン、ネオン、及びヘリウムからなる群から選択される気体を有することを特徴とする、請求項1に記載の紫外放射線発生素子。

## 【請求項 7】

前記ガス充填物はネオンを有することを特徴とする、請求項1に記載の紫外放射線発生素子。

30

## 【請求項 8】

前記電極がUV-C光を反射する金属又は合金で構成されることを特徴とする、請求項1に記載の紫外放射線発生素子。

## 【請求項 9】

前記放電管の一部に、VUV及び/又はUV-C光の反射体として機能するコーティングが供されることを特徴とする、請求項1に記載の紫外放射線発生素子。

## 【請求項 10】

一般式 $(Y_{1-x-y-z}Lu_xSc_yA_z)PO_4$ で表される、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.05$ で、かつAはビスマス、プラセオジウム、及びネオジウムからなる群から選択される活性剤である、母体格子を有するUVCリン光体。

40

## 【請求項 11】

ヒ酸塩及びバナジウム酸塩からなる群から選択される別な陰イオンをさらに有する、請求項10に記載のリン光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、紫外範囲の電磁波放射線を発生させる素子に関する。当該装置には、ガス充填物で満たされた放電空間を有する、少なくとも部分的に透明な放電管、放電空間内でエキシマ放電を引き起こし、かつ維持する手段、及び、UV-Cを放出するリン光体を含む蛍光材料が備えられている。

50

## 【0002】

この種類の放射線源は、放出される放射線のスペクトルに依存するが、たとえば室内及び職場の照明のような一般的な補助照明、液晶ディスプレイのようなディスプレイの背面発光、信号機及び信号灯、並びに、殺菌及び光分解のような光化学処理、に適している。

## 【0003】

本発明は特に、流体及び表面の殺菌及び浄化に有効な素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0004】

流体及び表面を殺菌及び浄化する既知の方法は数多く存在する。そのような方法には、化学的又は物理的に変化を生じさせるもの、機械的手段、及びUV放射線の利用が含まれる。これらのうち、伝統的な殺菌方法は、塩素のような化学物質を利用することである。塩素の安全性及び環境への影響に対する関心が高まってきたため、他の殺菌方法及び浄化方法の評価が進んできた。

10

## 【0005】

現在のところ、塩素殺菌に代わるものとして最も有力なものは、紫外線(UV)殺菌である。紫外光は、都市の汚水中に発見されたバクテリア及びウイルスを殺してきたという証明された実績を有する。紫外光技術を改良することで、工業社会での使用済み金属加工用流体を処理し、発展途上国の飲料水を殺菌し、かつ水産養殖用水、パラスト水、及び病院内の至る所の空気を浄化するUVシステムが開発された。

## 【0006】

そのようなUV発光素子は特許文献1から既知である。特許文献1は、水を消毒するための素子について開示している。特許文献1に係る素子は、誘電材料からなる壁を有する放電管を有するガス放電ランプ、前記壁の外側表面上に第1電極、及び、第2電極を有する。前記放電管はキセノン含有ガス充填物を有し、前記壁の内側表面の少なくとも一部には、UV-C領域で発光するリン光体を有するコーティングが供されている。リン光体は、母体格子中に、 $Pb^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、及び $Pr^{3+}$ からなる群から選択される活性剤を有する。

20

## 【0007】

特許文献1に記載されている既知のUVC発光素子の欠点は、実現される光効率が、たとえば流体及び表面の殺菌及び浄化のような殺菌用途にとって最適でないことである。

## 【0008】

UVC発光素子の効率は、照射量に関連し、かつ波長依存することが知られている。

30

## 【0009】

紫外光は、3の波長範囲に分類される。それは、約200nmから約280nmであるUV-C、約280nmから約315nmであるUV-A、及び約315nmから約400nmであるUV-Bである。

## 【0010】

一般的には、UV光、特にUV-C光は、“殺菌作用を有する(germicidal)”。つまりUV光は、バクテリア、ウイルス及び他の病原体のDNAを非活性化するので、これらのDNAが増殖して病気を引き起こす能力を破壊する。その結果微生物の殺菌が実現される。しかし図17の殺菌作用曲線(GAC)によって示された紫外光の殺菌効果は、具体的には、波長200nmから300nmの範囲で生じる。約250nmから約260nmの範囲の波長を有するUV光は、最高の殺菌効果

40

【特許文献1】米国特許第6398970号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

これらの処理システムでは波長は最も重要な検討項目であることが結論づけられる。従って本発明の目的は、理想的には殺菌処理に適した波長範囲の紫外放射線を発生させる素子を供することである。

【課題を解決するための手段】

## 【0012】

50

本発明に従うと、この目的は、エキシマ放電手段によって紫外放射線を発生させる素子によって実現される。当該素子には、ガス充填物で満たされている放電空間を有する、UVに対して少なくとも部分的に透明な放電管、放電空間内でエキシマ放電を引き起こして、かつそれを維持する手段、及び、一般式が $(Y_{1-x-y-z}Lu_xSc_yA_z)PO_4$  ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.05$ で、かつAはビスマス、プラセオジウム、及びネオジウムからなる群から選択される活性剤である)である母体格子を有するリン光体を含むコーティングが備えられる。

## 【0013】

この種類の素子は、エキシマ放電によって発生する1次放射線を、225nmから275nmの波長で最大発光を有し、かつ最新技術のものよりも広い帯域を有する放射線に変換する。この波長のUV放射線は光殺菌において特に有効である。その理由は微生物が、この範囲で最大感度を示すからである。

10

## 【0014】

この波長範囲の放射線は、大きな光子エネルギーを有し、かつたとえば単一のC-C又はC-O結合のような非常に強い化学結合を破壊する。従って、非常に純度の高い水の生成、表面のドライクリーニング、及び同様の用途に用いられる光分解による殺菌処理での使用にも適している。

## 【0015】

本発明に従った素子の別な利点は以下のようにまとめられる。

## 【0016】

- 瞬光(instant light)
  - ランプを任意に設計できること
  - 長寿命
  - 温度依存が小さいこと
  - 様々な異なる使用領域に対してスペクトル出力分布を最適化することが可能なこと
- 本発明の一の実施例では、リン光体は、0.01mol%から10mol%の量の活性剤を有する。

20

## 【0017】

リン光体は、 $1 \mu m < d_{50} < 6 \mu m$ である粒径 $d_{50}$ を有することが好ましい。

## 【0018】

蛍光材料は、 $YPO_4:Nd$ 、 $LaPO_4:Pr$ 、 $(Ca,Mg)SO_4:Pb$ 、 $YBO_3:Pr$ 、 $Y_2SiO_5:Pr$ 、 $Y_2Si_2O_7:Pr$ 、 $SrLi_2SiO_4:Pr,Na$ 、及び $CaLi_2SiO_4:Pr$ からなる群から選択されるリン光体をさらに有することが好ましい。

30

## 【0019】

リン光体はまた、 $MgO$ 、 $SiO_2$ 、及び $Al_2O_3$ からなる群から選択される酸化物を含むコーティングを有することが好ましいと考えられる。

## 【0020】

本発明の一の実施例では、ガス充填物は、キセノン、クリプトン、アルゴン、ネオン、及びヘリウムからなる群から選択される気体を有する。

## 【0021】

ガス充填物はネオンを有することが特に好ましい。キセノンエキシマ放電は、 $172 \pm 3.5$  nmで最大となる、特に効率的なVUV発生を示す。これは、ビスマス、プラセオジウム及びネオジウムによって活性化されるリン光体によって、225nmから275nmの波長範囲の放射線に変換される放射線の80%よりも大きい。

40

## 【0022】

電極は、UV-C光を反射する金属又は合金で構成されて良い。

## 【0023】

放電管の一部には、VUV及びUV-C光の反射体として機能するコーティングが供されて良い。

## 【0024】

本発明はまた、一般式 $(Y_{1-x-y-z}Lu_xSc_yA_z)PO_4$ で表される母体格子を有するUVCリン光体にも関する。ここで $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.05$ で、かつAはビスマス、プラセオジウム、

50

及びネオジウムからなる群から選択される活性剤である。

【0025】

一般式 $(Y_{1-x-y-z}Lu_xSc_yA_z)PO_4$ で表される母体格子を有するUVC発光するリン光体は、非常に明るい結晶性リン光体である。ここで $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.05$ で、かつAはビスマス、プラセオジウム、及びネオジウムからなる群から選択される活性剤である。つまりこのUVC発光するリン光体は、VUV範囲での非常に良好な吸収と80%を超える非常に高い量子効率とを併せ持つ。他のリン光体とは異なり、VUVによる劣化がほとんどない。

【0026】

係るリン光体は、その発光スペクトルと殺菌効果曲線(図17)との重なりが66%よりも大きいので、殺菌効果にとって非常に効果的である。この重なりは、発光帯域を大きくすることにより、特に低エネルギー端の裾を増大させることによって改善される。Lu(III)や特にSc(III)のような小さな陽イオンを塩基性 $YPO_4$ 母体格子に加えることで、発光帯が広がるので、GAC曲線との重なりをかなりの程度改善することが分かった。同様に、Sc及び/又はLu修飾されたUV-Cリン光体の効率は、Y置換による中間の準位についてはほとんど減少しない。

【0027】

本発明に従ったUV-Cリン光体は、ヒ酸塩及びバナジウム酸塩からなる群から選択される別な陰イオンを有して良い。

【0028】

本発明のこれら及び他の態様は、以降で述べる実施例を参照することで明らかになる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

エキシマ放電の手段によって紫外放射線を発生させる、本発明に従った素子には、ガス充填物で満たされている放電空間を有する、UVに対して少なくとも部分的に透明な放電管、及び、一般式が $(Y_{1-x-y-z}Lu_xSc_yA_z)PO_4$  ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.05$ で、かつAはビスマス、プラセオジウム、及びネオジウムからなる群から選択される活性剤である)である母体格子を有するリン光体を含む発光材料のコーティングが備えられる。当該素子にはまた、エキシマ放電を引き起こして、かつそれを維持する手段も備えられる。

【0030】

考えられうる放電管の設計には幅広いバリエーションが存在する。それはたとえば、平板、単一管、同軸管、及び、直線状、U字型、曲線状若しくは円内で巻線を形成する形状又は他の形状の放電管である。光分解反応用素子の典型的な設計は、図1及び図2のようなものである。エキシマ放電を引き起こし、かつ維持する手段としての設計は、第1型及び第2型電極を有することが重要である。巻線ワイヤが、ガス放電管100内に同心円状に挿入される。このワイヤは、この素子の第1つまり内側電極301を形成する。ガラスの外側は、小さなメッシュを構成するワイヤで覆われている。このワイヤが第2のつまり外側電極302を形成する。放電管はガス封止シールで密閉されている。放電管内部の空間はキセノン又はキセノン含有ガスで満たされる。2の電極は交流電源の両極に接続する。放電管内の圧力及びガスの組成と共に電極の幾何学的形状は、交流電源の特性に適合する。

【0031】

光分解反応のための別な典型的設計は同軸設計である。水又は空気流は、そのような同軸設計放電管を介して中心を流れる。これは図3及び図4に図示されている。放電管100はガラスで作られた2の同軸主部を有する。これらの同軸主部は、ガラスを密着させる方法で1つにされ、中空構造のスリーブを形成する。ガラス製の2の同軸主部間の環状ギャップは放電空間200を形成する。その空間200はキセノン又はキセノン含有ガスによって満たされる。被処理流体媒質は、内側の管を通して、第1型である透明電極301が堆積されている内壁へ流れて良い。被処理媒質はまた外側の管の外側に存在しても良い。ガラスの外側は、小さなメッシュを構成するワイヤで覆われている。このワイヤが第2のつまり外側電極302を形成する。電力供給は、これら2の電極と接続する交流電源によって供される。

【0032】

10

20

30

40

50

別な型の作製容易な設計が、図5及び図6に図示されている。

【0033】

図13及び図14に図示された平板設計（“平板ランプ”）は、表面のドライクリーニング及び塗装仕上げの硬化に特に適している。

【0034】

図5及び図6に図示された設計では、電極はガス放電管の壁内部に設けられている。またこれらの電極は、誘電材料からなる被覆層102によって、ガス放電空間200から隔離されている。この誘電被覆層102は、ガラス用はんだを有することが好ましい。

【0035】

放電管に用いられる材料は、石英又はUV-C及びVUV放射線に対して透明な型のガラスであることが好ましい。

【0036】

エキシマ放電を引き起こし、かつ維持する手段は、第1型及び第2型の電極を有する。好適設計では、第1型及び第2型電極は、誘電体によって抑制された放電を発生させるため、放電管の壁上に備えられている。ここで少なくとも1の電極は、誘電材料によって放電空間から隔離されている。少なくとも1の電極が、誘電バリヤによって放電空間から隔離されている設計において、適切な交流電圧が印加されるときには、無声放電が、充填ガス中で引き起こされる。

【0037】

図11及び図12に図示された設計において、適切な直流又は交流電圧が電極に印加されるときには、コロナ型の放電が、充填ガス中で引き起こされる。コロナ型の放電に適した設計では、第1型及び第2型の電極は、誘電材料層によって放電空間から隔離されている必要はない。

【0038】

無声放電とコロナ放電のいずれの場合でも、適切なガス充填物が存在する場合には、ガス圧力及び電極の幾何学的形状に関係なく、エキシマ、つまり励起状態でのみ安定な分子、を含むプラズマが生成される。

【0039】

電極は、たとえばアルミニウム若しくは銀のような金属、金属合金、又はITOのような透明導電性無機化合物で構成される。これらは、コーティング、上を覆うホイール、上を覆うホイの細片、ワイヤ若しくはワイヤメッシュの形態をとって良い。

【0040】

たとえば水のような透明電解質を電極のうちの一として用いることも可能である。これは、水中での光分解プロセスにとって特に有利である。その理由は、放射線は、このように、被処理媒質のすぐ近くで生成されるからである。

【0041】

他の好適実施例では、第1型及び第2型の電極は、コロナ放電を発生させるため、放電管の壁上に備えられている。

【0042】

所与の方向に光強度を集光するには、放電管の一部には、VUV及びUV-C光の反射体400として機能するコーティングが供されて良い。表面の手段によって内向き又は外向きの放射線を増大させるため、UV反射体は、図9又は図10で図示された設計に用いられるのが好ましい。

【0043】

必要な場合にUVに対して透明な保護層が供される金属表面は、UV-C又はVUV範囲の放射線の反射体として用いられるのに適している。たとえばフッ化マグネシウムがコーティングされているアルミニウムが適している。

【0044】

反射体として機能するコーティングの他の適切な形態は、MgO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO及びTiO<sub>2</sub>からなる群から選択される材料の粒子を含むコーティングである。UV-C及びVUV放射線

10

20

30

40

50

の反射体として機能し、金属材料からなる大面積の第1型及び第2型の電極に係る設計もいくつか存在する。この型の設計は、図11の例によって図示されている。

【0045】

放電管は、キセノン又は酸素を含まないキセノンを含む混合気体で満たされることが好ましい。その理由は次の通りである。Xeの第1励起エネルギー領域内である8.4eVで、キセノン含有雰囲気中でのエキシマ放電の電子エネルギー分布濃度はかなり大きくなる。よってこの分布は理想的にはXe<sub>2</sub>エキシマの生成と一致するので、160nmから190nmの波長範囲でXe<sub>2</sub>エキシマが発光する結果として、活性剤としてのビスマス、プラセオジウム、又はネオジウムを含むリン光体の励起と一致するからである。

【0046】

放電管の内壁は、本発明に従ったリン光体を有する発光材料のコーティング101で、部分的又は全体的に覆われる。コーティングはまた、有機又は無機の結合剤又は結合剤組成物をも含んで良い。さらにリン光体層は、保護層の手段による放電による攻撃から保護されて良い。

【0047】

本発明に従うと、一般式が $(Y_{1-x-y-z}Lu_xSc_yA_z)PO_4$ で表される母体格子を有するUVCリン光体を有する殺菌目的の発光材料が供されて良い。ここで、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.05$ で、かつAはビスマス、プラセオジウム、及びネオジウムからなる群から選択される活性剤である。

【0048】

この族のリン光体材料は3元の希土類金属正リン酸塩の活性化による発光に基づいている。結晶性固体は、イットリウム、ルテチウム、スカンジウムの正リン酸塩の母体格子で構成される。この正リン酸塩は、ビスマス、プラセオジウム及びネオジウムから選択される少量のドーパントによって活性化される。

【0049】

母体格子はリン酸イットリウム鉱型の結晶構造を形成する。リン酸イットリウム鉱の結晶構造は、モナザイト、パーライト及びリチオフィライトと共に無水リン酸塩と通称されているリン酸塩の群に属する。また注目すべき点として、リン酸イットリウム鉱は、水分子、水酸化物又は塩化物を含む数少ないリン酸塩鉱物の1つである。

【0050】

その構造は、リン酸塩陰イオンを置換する少量のバナジウム酸塩及びヒ酸塩を含んで良い。実際その構造は、これらの陰イオンを有する一連の固溶体を形成する。一連の固溶体が主要な陰イオンを含むことは一般的ではない。それは完全な一連の固溶体ではない。

【0051】

その構造は、たとえばTi、Er、La、Al、Si、Zrのような少量の不純物をさらに有して良い。

【0052】

【表1】

リン酸イットリウム鉱

|          |                    |
|----------|--------------------|
| 晶系:      | 正方晶                |
| 晶族(H-M): | 4/m - 両錐構造         |
| 空間群:     | I4 <sub>1</sub> /a |

母体格子は弱い配位子場を及ぼす。このことは、母体格子中では、光学バンドギャップがVUV放射線のエネルギースペクトルの低エネルギー限界、具体的には6.7eV、よりも大きいことを意味する。従ってリン光体はVUV放射線によって効率的に励起されることが可能である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 3 】

母体格子は少なくとも1の物質でドーピングされる。その物質は従来活性剤と呼ばれ、発光中心として機能するものである。活性剤を適切に選ぶことで、意図したように、光学スペクトルに影響を与えることができる。

## 【 0 0 5 4 】

本発明に従うと、これらの格子中において基底状態と励起状態との間に大きなエネルギー分裂を有する活性剤が用いられる。そのような活性剤は、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、及び $\text{Nd}^{3+}$ である。

## 【 0 0 5 5 】

ビスマス、プラセオジウム、及びネオジウムは、この型の母体格子にとって優れた活性剤である。その理由は、基底状態と励起状態の両方が、母体格子のバンドギャップである約6eVの範囲内に存在するからである。これらの活性剤は一般的に、真空紫外(VUV)において広い吸収帯を示す。

## 【 0 0 5 6 】

本発明に従ったUV-Cリン光体の発光スペクトルは、 $\text{YPO}_4:\text{Bi}$ についての既知の発光スペクトルに相似する。このスペクトルは、225nmから275nmでの活性剤の5d4f遷移に起因する発光スペクトルを示す。しかし、たとえば $\text{Lu}^{3+}$ 及び $\text{Sc}^{3+}$ のような小さな陽イオンを塩基性 $\text{YPO}_4$ に加えることで、発光帯が広がり、かつ発光スペクトルにおいて長波長側での相対的な発光強度が改善されることで、GAC曲線との重なりがかなりの程度改善されることが分かった。より小さな同数の電子を有する陽イオンを導入することによって帯域が広がるのは、小さな陽イオンを塩基性母体格子へドーピングすることによる電子雲拡大効果(nephelauxetic effect)によって引き起こされるものと考えられる。

## 【 0 0 5 7 】

いずれにせよUV-Cリン光体の効率は、中間のドーピングレベルについてはほとんど減少しない。

## 【 0 0 5 8 】

下表は、発光帯位置及びGAC曲線との重なりをまとめたものである。

## 【 0 0 5 9 】

## 【表 2】

表2: 発光層として $(\text{Y}_{1-y}\text{Sc}_y)\text{PO}_4$ の組成を有するリン光体を含むXe放電ランプの特性、及び比較用としての従来技術である $\text{YPO}_4:\text{Bi}$ の組成を有するリン光体を含むXe放電ランプの特性。

| リン光体   | 発光バンド位置[nm] | GAC曲線との重なり[%] |
|--|-------------|---------------|
| $\text{YPO}_4:\text{Bi}$ (従来技術)                          | 240         | 66.3          |
| $(\text{Y}_{0.99}\text{Sc}_{0.01})\text{PO}_4:\text{Bi}$ | 241         | 69.3          |
| $(\text{Y}_{0.97}\text{Sc}_{0.03})\text{PO}_4:\text{Bi}$ | 241         | 70.1          |
| $(\text{Y}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})\text{PO}_4:\text{Bi}$ | 241         | 69.1          |
| $(\text{Y}_{0.9}\text{Sc}_{0.1})\text{PO}_4:\text{Bi}$   | 242         | 69.1          |
| $(\text{Y}_{0.8}\text{Sc}_{0.2})\text{PO}_4:\text{Bi}$   | 241         | 69.3          |
| $(\text{Y}_{0.7}\text{Sc}_{0.3})\text{PO}_4:\text{Bi}$   | 241         | 69.4          |

たとえ $\text{YPO}_4:\text{Bi}$ が非常に効率の良い発光材料であるとしても、241nm周辺に発光帯位置があるため、GAC曲線との重なりは67%未満である。この241nm周辺の発光帯は、GAC曲線と完全に一致するにはエネルギーが高すぎる。この重なりは、発光帯を低エネルギー側へ移動

させるか、又は、発光帯幅を増大させること、具体的には本発明によって供されるように、低エネルギー端の裾を改善することによって、改善されて良い。

【0060】

リン光体は、開始化合物からの固相反応によって生成される。そのリン光体の状態は、平均集団直径(mean mass diameter) $d_{50}$ が $1\mu\text{m}$ から $6\mu\text{m}$ の好適粒径分布を有する微粒子粉末である。平均集団直径 $d_{50}$ とは、数にして50%の粒子が小さな直径を有し、その一方で数にして50%の粒子が大きな直径を有する場合での直径として定義される。

【0061】

リン光体粉末は、フローコーティングプロセスによって、放電管の壁に堆積される。フローコーティングプロセス用のコーティング懸濁物は、水又はブチルアセテートのような有機化合物を溶媒として含む。たとえば安定剤、液化剤、及びセルロース誘導体のような補助物を加えることによって、懸濁物は安定化し、そのレオロジー特性が作用する。リン光体懸濁物は薄膜として放電管の壁に成膜され、乾燥され、かつ600 で加熱される。続いて放電管は、圧力が約200mbarから300mbarのキセノンによって満たされ、かつ密閉される。

10

【実施例1】

【0062】

$(Y_{0.945}Sc_{0.05})PO_4:Bi_{0.005}$ の合成

20gの $Y_2O_3$ 、0.64463gの $Sc_2O_3$ 、及び0.2184gの $Bi_2O_3$ が水ベースの懸濁物に加えられる。ゆっくりと22.692gの $H_3PO_4$ (85%)が加えられる。混合物は室温で24時間攪拌される。溶媒は回転式蒸発器を用いることによって除去される。残った固体は100 で乾燥される。粉末を乳鉢中で挽きながら0.400gのLiFが加えられる。焼成は、以下の温度プロファイルを用いて実行される。その温度プロファイルは、2時間で800 まで加熱し、2時間保持し、2時間で1000 まで加熱し、2時間保持し、最後は4時間欠けて室温まで冷却する。その結果生成された生成物は、メノウ乳鉢を用いて再度挽かれる。その後、600ml水中で140mlの $HNO_3$ 溶液を用いることによって洗浄される。粉末は、吸引濾過によって分離され、酸を除去するために水で洗浄され、かつ100 で乾燥される。続いてリン光体は挽かれる。そのリン光体は、挽かれた後に、開いたるつぼ中において900 で2時間、再度大気中で焼成される。粒子表面から余分なビスマスを除去するため、リン光体は、0.1mol/LのEDTA溶液500mlによって2時間洗浄される。続いてリン光体は濾紙上で回収され、水で洗浄されて、最終的には100 で乾燥される。

20

30

【0063】

$(Y_{0.945}Sc_{0.05})PO_4:Bi_{0.005}$ の励起及び発光スペクトルは図16に与えられている。

【0064】

Xeエキシマランプの製法

結合剤としてニトロセルロースを有するブチルアセテート中の $(Y_{0.945}Sc_{0.05})PO_4:Bi_{0.005}$ の懸濁物が生成される。リン光体懸濁物は、フローコーティングプロセスによって、内径が5mmの合成石英管(スプラシル(Suprasil)(商標))の内壁に塗布される。リン光体層の厚さは、 $3\text{mg}/\text{cm}^3$ のリン光体についての単位面積あたりの重さに対応する。結合剤は、580 よりも低温で焼かれて除去される。素子は、200から300mbarの圧力のキセノンで満たされ、その後密閉される。酸素による如何なる汚染も慎重に回避されなければならない。アルミニウムホイールからなる2の電極は、素子外壁に対して対角状に結合する。

40

【実施例2】

【0065】

$(Y_{0.945}Sc_{0.05})PO_4:Bi_{0.005}$ の合成

20gの $Y_2O_3$ 、0.64463gの $Sc_2O_3$ 、及び0.2184gの $Bi_2O_3$ が水ベースの懸濁物に加えられる。ゆっくりと22.692gの $H_3PO_4$ (85%)が加えられる。混合物は室温で24時間攪拌される。溶媒は回転式蒸発器を用いることによって除去される。残った固体は100 で乾燥される。粉末を乳鉢中で挽きながら0.400gのLiFが加えられる。焼成は、以下の温度プロファイルを用いて実行される。その温度プロファイルは、2時間で800 まで加熱し、2時間保持し、2

50

時間で1000℃まで加熱し、2時間保持し、最後は4時間欠けて室温まで冷却する。その結果生成された生成物は、メノウ乳鉢を用いて再度挽かれる。その後、600ml水中で140mlの $\text{HNO}_3$ 溶液を用いることによって洗浄される。粉末は、吸引濾過によって分離され、酸を除去するために水で洗浄され、かつ100℃で乾燥される。続いてリン光体は挽かれる。そのリン光体は、挽かれた後に、開いたるつぼ中において900℃で2時間、再度大気中で焼成される。粒子表面から余分なビスマスを除去するため、リン光体は、0.1mol/LのEDTA溶液500mlによって2時間洗浄される。続いてリン光体は濾紙上で回収され、水で洗浄されて、最終的には100℃で乾燥される。

【0066】

$(\text{Y}_{0.945}\text{Sc}_{0.05})\text{PO}_4:\text{Bi}_{0.005}$ の励起及び発光スペクトルは図16に与えられている。

10

【0067】

Xeエキシマランプの製法

結合剤としてニトロセルロースを有するブチルアセテート中の $(\text{Y}_{0.945}\text{Sc}_{0.05})\text{PO}_4:\text{Bi}_{0.005}$ の懸濁物が生成される。リン光体懸濁物は、フローコーティングプロセスによって、内径が5mmの合成石英管（スプラシル(Suprasil)（商標））の内壁に塗布される。リン光体層の厚さは、 $3\text{mg}/\text{cm}^3$ のリン光体についての単位面積あたりの重さに対応する。結合剤は、580℃よりも低温で焼かれて除去される。素子は、200から300mbarの圧力のキセノンで満たされ、その後密閉される。酸素による如何なる汚染も慎重に回避されなければならない。アルミニウムホイールからなる2の電極は、素子外壁に対して対角状に結合する。

【0068】

20

素子は、方形波特性、6kVの振幅、及び25kHzの周波数を有する交流電流によって動作する。

【0069】

動作時において、交流電圧が電極に印加されるとき、好適にはキセノン含有ガスである充填ガス中で無声放電が引き起こされる。その結果、キセノンエキシマ、つまり励起状態でのみ安定な分子、がプラズマの状態、つまり $\text{Xe}+\text{Xe}^+=\text{Xe}_2^+$ の状態で生成される。

【0070】

励起エネルギーは、波長  $\lambda=140\sim 190\text{nm}$ であるVUV放射線として再度放出される。このような電子エネルギーのVUV放射線への変換は、すぐれた効率で実行される。発生したVUV光子はリン光体によって吸収される。励起エネルギーは、スペクトルの長波長範囲で部分的に再度放出される。Bi(III)、Nd(III)、又はPr(III)で活性化されるリン光体の吸収係数は、キセノンが放射する範囲の波長で特に高い。また量子収率も大きい。母体格子は、母体格子の吸収及び活性剤へのエネルギー移行以外の発光過程に関与しない。しかし母体格子は、活性化イオンのエネルギー準位の厳密な位置、すなわち吸収及び発光波長、に影響を及ぼす。

30

【0071】

上述の素子はまた、高収率の光分解反応物にも非常に適している。放出される放射線のスペクトルが狭い帯域に閉じこめられているため、本発明に従った素子は、波長選択光反応を実行するのに有利に用いられて良い。

【0072】

40

【表 3】

表3は数種類の広く用いられている溶媒の吸収端を  
図示している。

表3:

| 溶媒              | 吸収端[nm] |
|-----------------|---------|
| イソプロピルアルコール     | 210     |
| シクロヘキサン         | 210     |
| メチルシクロヘキサン      | 210     |
| エタノール           | 210     |
| メタノール           | 210     |
| アセトニトリル         | 210     |
| 2,2,4-トリメチルペンタン | 220     |
| イソオクタン          | 220     |
| ヘキサン            | 220     |
| ジオキサン           | 220     |
| グリセロール          | 230     |
| ジクロロメタン         | 235     |
| 1,2-ジクロロエタン     | 240     |
| クロロホルム          | 250     |

10

20

30

産業での光化学プロセス（たとえば光塩素化、光臭素化、光スルホクロリナート化）も  
また、本発明に従った素子によってより効率的に実行されて良い。

## 【0073】

本発明に従った素子は、汚水が被処理流体である場合には、水及び汚水技術と共に用い  
られなければならない。この種類の列挙できる処理例は、a)消毒、b)汚染物質及び色素の  
破壊、及びc)においの除去、である。

## 【0074】

本発明に従った素子はまた、他の液体及び溶媒を殺菌するのにも用いられて良い。

## 【0075】

図1及び図2に図示された設計の場合では、被処理媒質は、放射線源の外側面を通過して  
導かれて良い。別の用途では、この設計はたとえば、乾燥状態での表面クリーニングに用  
いられて良い。

40

## 【0076】

図3及び図4に図示された設計の場合では、反応媒質は、放射線源の内側及び/又は外側  
面を通過して導かれて良い。内側面での照射を可能にするためには、ランプの軸に隣接す  
る電極は透明又は穴が開いていなければならない。この設計は、水中、又は空气中、又は  
他のガス中で溶媒残余物を破壊するのに用いられて良い。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0077】

【図1】同心円状電極を有する、紫外放射線を発生させる素子の第1設計例を図示してい

50

る。

【図2】同心円状電極を有する、紫外放射線を発生させる素子の第1設計例の断面を图示している。

【図3】同軸型である、紫外放射線を発生させる素子の第2設計例を图示している。

【図4】同軸型である、紫外放射線を発生させる素子の第2設計例の断面を图示している

。

【図5】平板状である、紫外放射線を発生させる素子の第3設計例を图示している。

【図6】平板状である、紫外放射線を発生させる素子の第3設計例の断面を图示している

。

【図7】埋め込み電極を有する、紫外放射線を発生させる素子の第4設計例を图示している

10

【図8】埋め込み電極を有する、紫外放射線を発生させる素子の第4設計例の断面を图示している。

【図9】UV反射体を有する、紫外放射線を発生させる素子の第5設計例を图示している。

【図10】UV反射体を有する、紫外放射線を発生させる素子の第5設計例の断面を图示している。

【図11】コロナ放電を利用する、紫外放射線を発生させる素子の第6設計例の断面を图示している。

【図12】コロナ放電を利用する、紫外放射線を発生させる素子の第6設計例の上面を图示している。

20

【図13】平面ランプの形態をとる、紫外放射線を発生させる素子の第7設計例を图示している。

【図14】平面ランプの形態をとる、紫外放射線を発生させる素子の第7設計例の断面を图示している。

【図15】 $(Y_{0.945}Sc_{0.05})PO_4:Bi_{0.005}$ の励起及び発光スペクトルを图示している。

【図16】 $(Y_{0.795}Sc_{0.2})PO_4:Bi_{0.005}$ の励起及び発光スペクトルを图示している。

【図17】一般的に殺菌作用を示すUV光波長に対する相対的な有効性を表す殺菌作用曲線(GAC)を图示している。

【 図 1 】

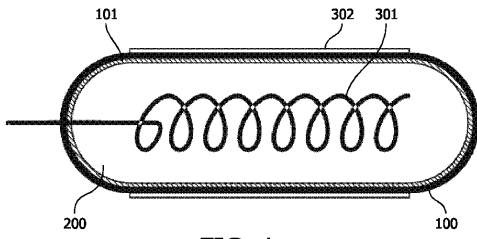


FIG. 1

【 図 3 】

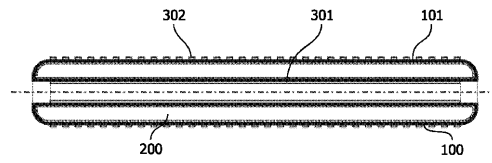


FIG. 3

【 図 2 】

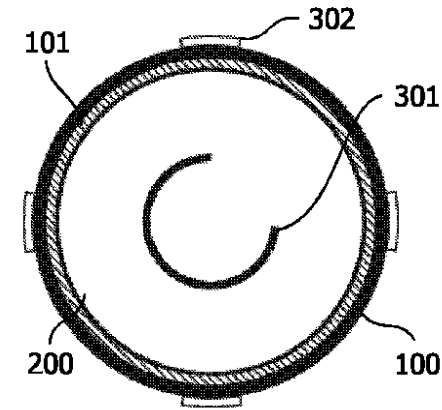


FIG. 2

【 図 4 】

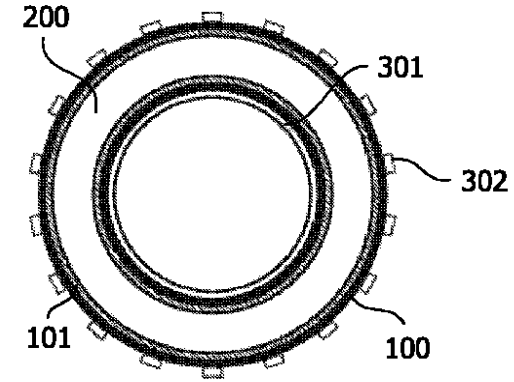


FIG. 4

【 図 5 】

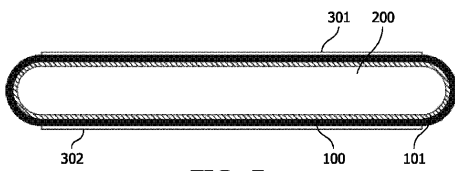


FIG. 5

【 図 7 】

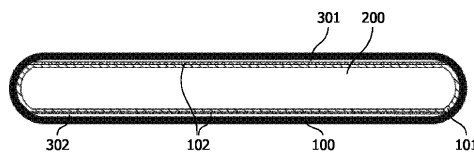


FIG. 7

【 図 6 】

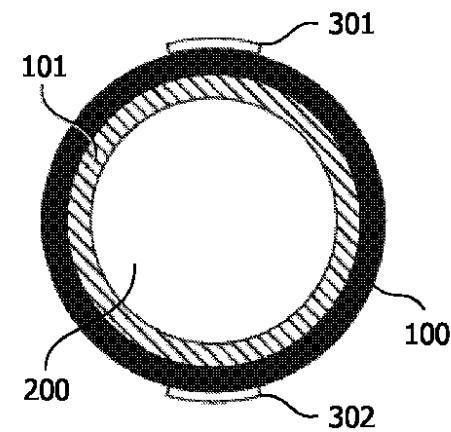


FIG. 6

【 図 8 】

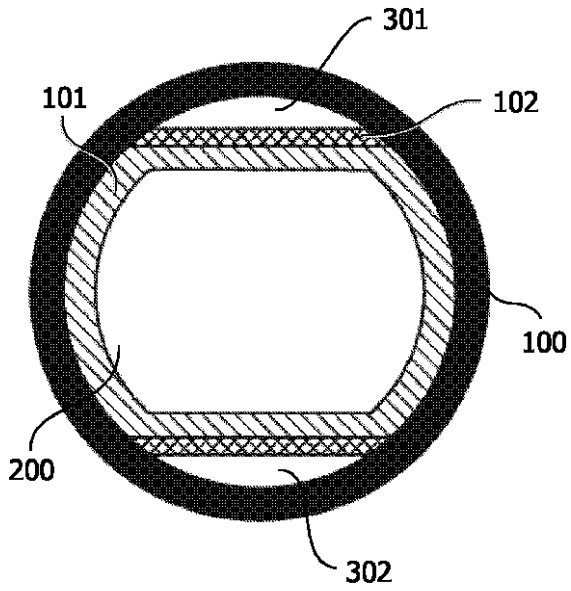


FIG. 8

【 図 9 】

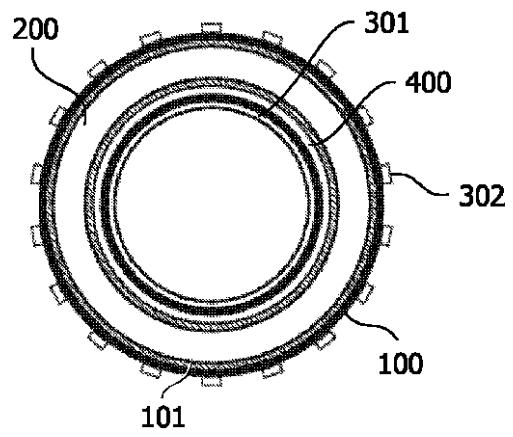


FIG. 9

【 図 10 】

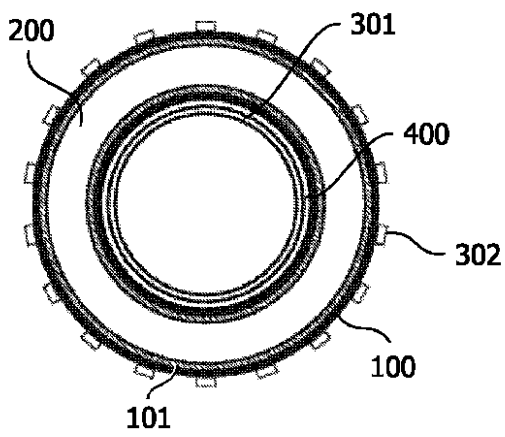


FIG. 10

【 図 11 】

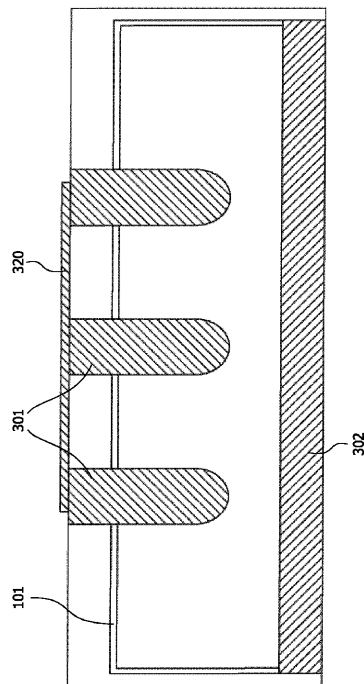


FIG. 11

【 図 1 2 】

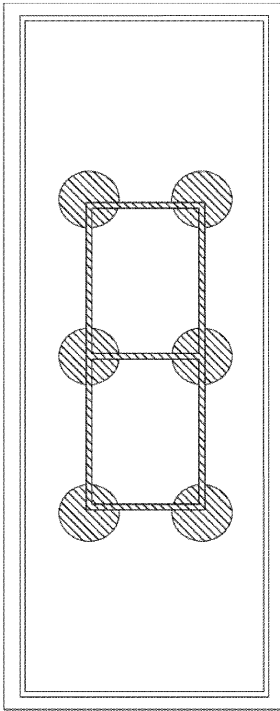


FIG. 12

【 図 1 3 】

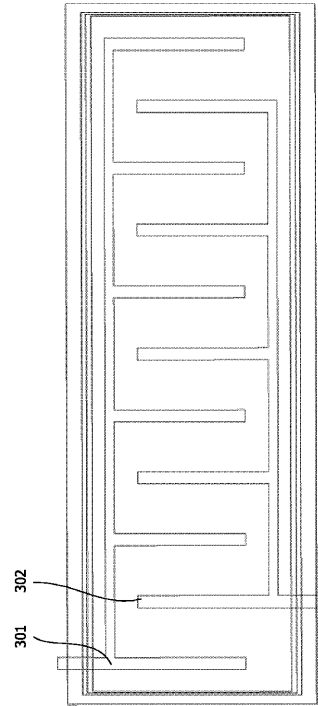


FIG. 13

【 図 1 4 】

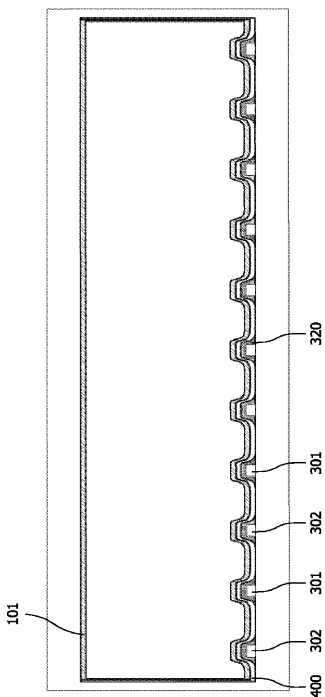
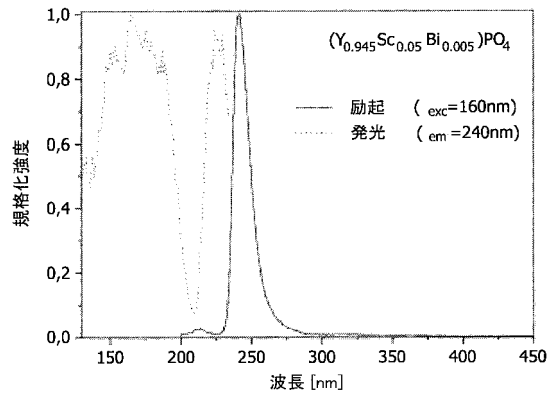
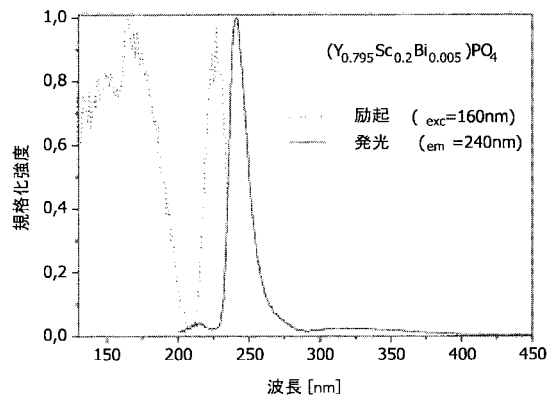


FIG. 14

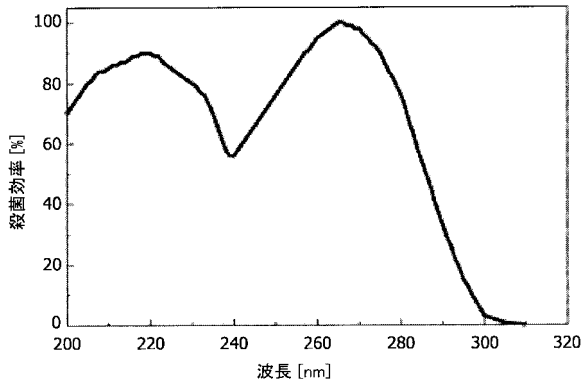
【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/IB2006/051097

|  |  |  |
|--|--|--|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. C09K11/77 C09K11/66 H01J61/44   |  |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>  |  |  |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C09K H01J   |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  |  |  |
| Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)<br>EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data  |  |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |  |  |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.  |
| X  | EP 1 271 617 A (PHILIPS CORPORATE INTELLECTUAL PROPERTY GMBH; KONINKLIJKE PHILIPS ELEC) 2 January 2003 (2003-01-02) paragraph [0030]; claims 1-9 | 1-11   |
| X  | US 6 398 970 B1 (JUESTEL THOMAS ET AL) 4 June 2002 (2002-06-04) column 4, line 6 - line 8; claims 1-8  | 1-11   |
| X  | EP 1 521 292 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 6 April 2005 (2005-04-06) paragraphs [0018], [0019]  | 1-11   |
| A  | GB 1 200 935 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 5 August 1970 (1970-08-05) the whole document  | 1-11   |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.  |  | <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.   |
| * Special categories of cited documents :  |  |  |
| <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 when the document is taken alone</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> |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>22 September 2006</b>  |  | Date of mailing of the international search report<br><b>28/09/2006</b>  |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   |  | Authorized officer<br><br><b>Lehnert, Andreas</b>  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/IB2006/051097

| Patent document cited in search report |    | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|----|------------------|-------------------------|------------------|
| EP 1271617                             | A  | 02-01-2003       | CN 1395285 A            | 05-02-2003       |
|  |    |                  | DE 10129630 A1          | 02-01-2003       |
|  |    |                  | JP 2003022783 A         | 24-01-2003       |
|  |    |                  | US 2003011310 A1        | 16-01-2003       |
|  |    |                  |                         |                  |
| US 6398970                             | B1 | 04-06-2002       | CN 1273218 A            | 15-11-2000       |
|  |    |                  | DE 19919169 A1          | 02-11-2000       |
|  |    |                  | EP 1048620 A1           | 02-11-2000       |
|  |    |                  | JP 2001015078 A         | 19-01-2001       |
|  |    |                  | SG 83205 A1             | 18-09-2001       |
| EP 1521292                             | A  | 06-04-2005       | JP 2005108843 A         | 21-04-2005       |
|  |    |                  | US 2005073239 A1        | 07-04-2005       |
| GB 1200935                             | A  | 05-08-1970       | FR 1549509 A            | 13-12-1968       |
|  |    |                  | NL 6714595 A            | 01-05-1968       |

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ユステル, トマス

ドイツ連邦共和国, 5 2 0 6 6 アーヘン, ヴァイスハオスシュトラッセ 2, フィリップス インテレクチュアル プロパティ アンド スタンダーズ ゲーエムベーハー内

(72)発明者 マイヤー, イェルク

ドイツ連邦共和国, 5 2 0 6 6 アーヘン, ヴァイスハオスシュトラッセ 2, フィリップス インテレクチュアル プロパティ アンド スタンダーズ ゲーエムベーハー内

(72)発明者 マイヤー, ヴァルター

ドイツ連邦共和国, 5 2 0 6 6 アーヘン, ヴァイスハオスシュトラッセ 2, フィリップス インテレクチュアル プロパティ アンド スタンダーズ ゲーエムベーハー内

Fターム(参考) 5C015 PP02

5C043 AA02 BB01 CC16 DD28 EB04 EB16 EC03 EC06