世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

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5
C09K 11/78

A1

(11) 国際公開番号 WO 94/19422

(43) 国際公開日 1994年9月1日(01.09.94)

(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00305
(22) 国際出願日 1994年2月25日(25. 02. 94)

(30) 優先権データ
特願平5/37993 1993年2月26日(26. 02. 93) JP

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
株式会社 東芝(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA)〔JP/JP〕
〒210 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 Kanagawa, (JP)
(72) 発明者;および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)
杉本裕司(SUGIMOTO, Yuji)〔JP/JP〕
〒239 神奈川県横須賀市浦賀町5丁目50-112 Kanagawa, (JP)
清水洋平(SHIMIZU, Youhei)〔JP/JP〕
〒233 神奈川県横浜市港南区港南台5丁目6-16 Kanagawa, (JP)
(74) 代理人
弁理士 須山佐一(SUYAMA, Saichi)
〒101 東京都千代田区神田多町2丁目1番地 神田東山ビル
Tokyo, (JP)

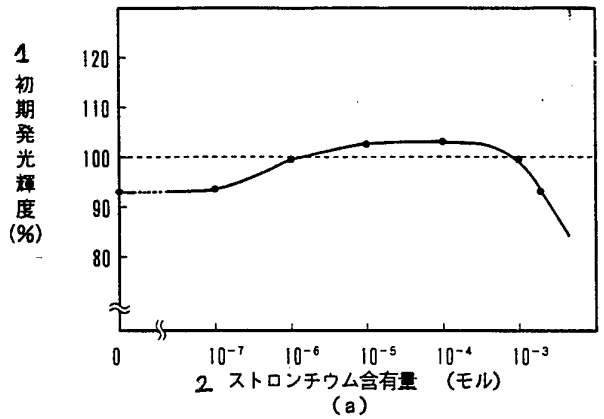
(81) 指定国
CN, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類 国際調査報告書

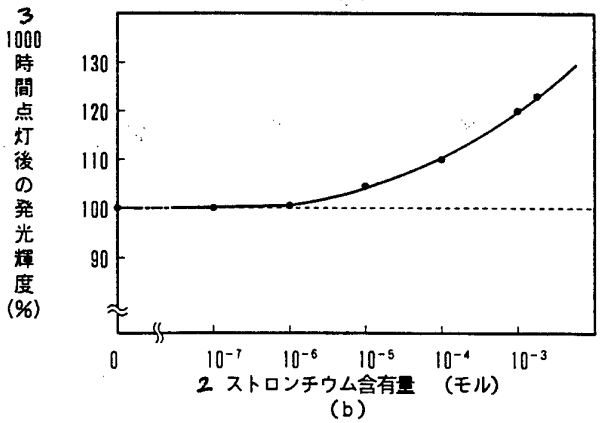
(54) Title: PHOSPOR AND FLUORESCENT LAMP MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称 蛍光体およびそれを用いた蛍光ランプ

1 ... Initial emission luminance (%)
2 ... Strontium content (mole)
3 ... Emission luminance (%) after the light is on for 1,000 hours



(a)



(b)

(57) Abstract

A red-emitting phosphor prepared by mixing 1 mole of a europium-activated rare earth oxide phosphor represented by general formula $(L_{1-x}Eu_x)_2O_3$ (wherein L represents at least one rare earth element and $0.01 \leq X \leq 0.20$) with 10^{-6}-10^{-3} mole of each of phosphorus and at least one alkaline earth metal selected from among megnesium, calcium, strontium and barium. The phosphor has a high initial emission luminance (efficiency) and is reduced in the efficiency drop when the light is on. The fluorescent lamp of the invention is made by coating the inner wall surface of a glass tube with a phosphor layer containing the above phosphor at least as a red-emitting component and is capable of controlling changes in emission efficiency and chromaticity with time.

(57) 要約

一般式：$(L_{1-x}\ Eu_x)_2\ O_3$（式中、Lは希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xは$0.01 \leqq x \leqq 0.20$の範囲の値である）で表されるユーロピウム付活希土類酸化物蛍光体 1モルに対して、リンと、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選ばれる少なくとも 1種のアルカリ土類金属とを、それぞれ10^{-6}～10^{-3}モルの範囲で同時に含有させた赤色発光の蛍光体である。この赤色発光の蛍光体は、初期発光輝度（効率）が高く、かつ点灯中の効率低下が小さいという性質を有する。蛍光ランプは、ガラス管内壁面に上記蛍光体を少なくとも赤色発光成分として含有する蛍光体層を被着形成したものであり、発光効率や発光色度の経時変化を抑制することが可能となる。

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

AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴー
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CS チェッコスロヴァキア
CZ チェッコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GE グルジア
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリー
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
KZ カザフスタン
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドバ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TT トリニダード トバゴ
UA ウクライナ
US 米国
UZ ウズベキスタン共和国
VN ヴィエトナム

明 細 書

蛍光体およびそれを用いた蛍光ランプ

技術分野

本発明は、ユーロピウム付活希土類酸化物蛍光体およびそれを用いた蛍光ランプに係わり、特に高効率で高演色性を有し、三波長域発光型蛍光ランプ用等として好適な赤色発光蛍光体、およびそれを用いた蛍光ランプに関する。

背景技術

周知のように、ユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体(Y_2O_3:Eu)は、電子線および紫外線励起による発光輝度、発光色等の蛍光体特性が優れていることから、カラーブラウン管用の赤色発光成分蛍光体として、また三波長域発光型蛍光ランプ用の赤色発光成分蛍光体として使用されている。

また、このようなユーロピウム付活希土類酸化物蛍光体の発光効率の向上を目的として、従来から種々の融剤が研究されている。例えば、リン酸リチウム（特開昭56-99276号公報参照）、アルカリ土類金属硼酸塩（特開昭 55-161883号公報参照）、リン酸アルミニウム（特開昭58-52382号公報参照）、ほう酸バリウム（特開昭59-45384号公報参照）、アルカリ土類金属酸化物（特開昭 58-127777号公報参照）、フッ化バリウム・フッ化マグネシウム（特開昭 61-266488号公報参照）等の化合物が、ユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体の融剤として提案されている。

上述したような融剤を用いることによって、蛍光体粒子の結晶は大きく成長し、この蛍光体を用いた蛍光ランプの初期発光効率は向上するものの、以下に示すような理由により、点灯時間の経過に伴って発光効率が徐々に低下するという問題が生じている。

すなわち、通常の蛍光体の製造（合成）工程には洗浄工程があり、この洗浄工程で融剤は除去されるのが普通であるが、上記したような融剤を用いて製造された蛍光体には微量の融剤成分が残留し、この残留した融剤成分がガラスや水銀のような蛍光ランプの構成物質と徐々に反応するため、点灯時間の経過に伴って発

光効率の低下が生じるものと考えられる。

上記したように、赤色発光成分蛍光体の発光効率が経時的に低下すると、蛍光ランプとしての発光輝度が低下するばかりでなく、例えば三波長域発光型蛍光ランプにおいては、発光色度の変化をも招くことになり、蛍光ランプの品質を大幅に低下させてしまう。

本発明の目的は、初期発光輝度（効率）が高く、かつランプ点灯中の効率低下が小さい赤色発光の蛍光体を提供することにある。また、本発明の他の目的は、そのような蛍光体を用いることにより、発光輝度や発光色度の経時変化を抑制した、高演色性で高発光輝度の蛍光ランプを提供することにある。

発明の開示

本発明者等は、ユーロピウム付活希土類酸化物蛍光体の発光効率を向上させ、さらに経時的な発光効率の低下を防ぐために、残留融剤について種々検討を重ねた。その結果、リンとアルカリ土類金属とを同時に一定の範囲で含有させることにより、残留融剤成分と蛍光ランプ構成物質との反応を防止することができ、ユーロピウム付活希土類酸化物蛍光体の点灯経時に伴う発光効率の低下が大幅に低減ないし抑制されることを見出した。

本発明は、上記した知見に基いてなされたものである。本発明の蛍光体は、

一般式：$(L_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ……(1)

（式中、 Lは希土類元素から選ばれる少なくとも 1種の元素を示し、 xは$0.01 \leqq x \leqq 0.20$の範囲の値である）

で実質的に表されるユーロピウム付活希土類酸化物蛍光体であって、前記ユーロピウム付活希土類酸化物蛍光体 1モルに対し、リンとマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選ばれる少なくとも 1種のアルカリ土類金属とが、それぞれ10^{-6}～10^{-3}モルの範囲で含有されていることを特徴としている。

また、本発明の蛍光ランプは、ガラス管内壁面に被着形成された蛍光体層を具備する蛍光ランプにおいて、前記蛍光体層は、上記 (1)式で実質的に表されるユーロピウム付活希土類酸化物 1モルに対し、リンとマグネシウム、カルシウム、

ストロンチウムおよびバリウムから選ばれる少なくとも 1種のアルカリ土類金属とが、それぞれ10^{-6}～10^{-3}モルの範囲で含有されている蛍光体を、少なくとも赤色発光成分として含むことを特徴としている。

本発明の蛍光体は、基本的には 3価のユーロピウムで付活された希土類酸化物蛍光体からなるものである。上記 (1)式中の L元素は、イットリウムを含む希土類元素を示すものであり、具体的にはイットリウム(Y) 、ガドリニウム(Gd)、ランタン(La)およびルテチウム(Lu)から選ばれた少なくとも 1種の希土類元素が挙げられる。また、ユーロピウム付活希土類酸化物蛍光体におけるユーロピウム量は、上記 (1)式における x値として0.01～0.20の範囲とする。ユーロピウム量が x値として0.01未満であると、付活剤濃度が低くなりすぎて発光強度が不十分となり、また0.20を超えると、濃度消光により発光輝度が低下する。

本発明の蛍光体においては、上記 (1)式で表される 3価のユーロピウムで付活された希土類酸化物蛍光体に対するリンおよびアルカリ土類金属の含有割合が重要な因子を成している。リンおよびアルカリ土類金属は、上記蛍光体 1モルに対してそれぞれ10^{-6}～10^{-3}モルの割合で同時に含有させることが重要である。

上記ユーロピウム付活希土類酸化物蛍光体 1モルに対して、リンあるいはアルカリ土類金属のいずれかの元素の含有量が10^{-6}モルより小さいと、初期の発光輝度が低くなる。また、いずれかの元素の含有量が10^{-3}モルを超えると、発光効率の低下が大きくなる。リンおよびアルカリ土類金属の含有量を蛍光体 1モル当り、それぞれ10^{-6}～10^{-3}モルとすることによって、リンとアルカリ土類金属との間に安定な化合物が生じ、高発光輝度を満足させた上で、発光効率の経時的な低下を抑制することが可能となる。リンおよびアルカリ土類金属の含有量のより好ましい範囲は、それぞれ上記ユーロピウム付活希土類酸化物蛍光体 1モルに対して10^{-6}～10^{-4}モルの割合である。

リンと共に蛍光体中に含有させるアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選ばれる少なくとも 1種であれば上記したような効果を得ることができるが、これらの内でも特にバリウムやカルシウムが初期発光輝度や発光輝度の経時変化等の点から好ましい。

本発明の赤色発光蛍光体は、例えば以下のようにして製造することができる。

すなわち、まず酸化イットリウムのような希土類酸化物と各添加成分の出発原料をそれぞれ用意する。ここで、ユーロピウム源としては酸化物や炭酸塩等を、リン源としてはMg、Ca、Sr、Baのようなアルカリ土類金属のリン酸塩やリン酸水素化物等を用いる。また、アルカリ土類金属源としては、その酸化物や、水酸化物、炭酸塩等の高温にて容易にアルカリ土類金属の酸化物となる化合物等を用いる。

そして、これらの各出発原料を、化学量論的に上記 (1)式を満足すると共に、上記 (1)式で表されるユーロピウム付活希土類酸化物蛍光体 1モルに対して、10^{-6}～10^{-3}モルのリンと10^{-6}～10^{-3}モルのアルカリ土類金属とが同時に含有される条件を満足するように秤取し、十分に混合して蛍光体原料混合物を得る。混合は、ボールミル、ミキサーミル、乳鉢等を用いて乾式で行ってもよいし、水やアルコール等を用いて湿式で行ってもよい。

なお、本発明の蛍光体においては、上述したように、ユーロピウム付活希土類酸化物蛍光体の製造工程で、リン源およびアルカリ土類金属源をそれぞれ出発原料として積極的に添加して、これらの元素を含有させるようにしてもよいし、あるいはリンおよびアルカリ土類金属を融剤として加え、それらの残存量を調節してもよい。すなわち、酸化リン(P_2O_3)、リン酸リチウム、リン酸アルミニウム等のリンを含む融剤と、アルカリ土類金属の硼酸塩、フッ化物、酸化物等のアルカリ土類金属を含む融剤とを蛍光体原料混合物に加え、それらの添加量や製造工程を調整することによって、リンおよびアルカリ土類金属が最終的に得られる蛍光体中に上記範囲で含有されるようにしてもよい。さらに、上記融剤の一方を用いると共に、他方を出発原料として加えて、本発明の蛍光体を作製することも可能である。

次に、上記蛍光体原料混合物をアルミナルツボ、石英ルツボ等の耐熱容器に充填して焼成を行う。焼成は、空気中（酸化性雰囲気）、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の中性雰囲気中、あるいは少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気等の還元性雰囲気中で、1000℃～1350℃、好ましくは1200℃～1300℃の温度で 1回ないし数回行う。焼成時間は、耐熱容器に充填される蛍光体原料混合物の量、焼成温度等によって異なるが、一般に上記焼成温度範囲においては、 0.5～

6時間が適当であり、 1～ 4時間が好ましい。焼成後、得られた焼成物を粉砕、洗浄（水、弱い鉱酸、弱アルカリ、弱い有機酸等で行う）、乾燥、篩分け等、蛍光体の製造工程において一般に採用されている各操作を施すことによって、本発明の蛍光体を得る。

本発明の蛍光ランプは、上述したような本発明の蛍光体を赤色発光成分として少なくとも含む蛍光体層を有するものである。上記蛍光体層は、本発明の蛍光体単独で構成してもよいし、また本発明の赤色発光蛍光体と青色発光蛍光体と緑色発光蛍光体との混合蛍光体、さらに必要に応じて深赤色発光蛍光体や青緑色発光蛍光体等を加えた混合蛍光体等で構成してもよく、種々の形態を採用することができる。

特に、本発明の蛍光ランプは上記したような混合蛍光体を用いた、いわゆる三波長域発光型蛍光ランプに好適である。このような三波長域発光型蛍光ランプに適用する場合、赤色発光蛍光体以外は、従来から知られている種々の青色発光蛍光体や緑色発光蛍光体等を用いることができる。

図面の簡単な説明

第１図は本発明の実施例で作製した蛍光ランプの構成を一部破断して示す図、第２図は本発明の実施例および比較例による蛍光体を用いた蛍光ランプの特性を示すグラフであって、（ａ）はリンを10^{-5}モル含有させたユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体のストロンチウム含有量と初期発光輝度との関係を示す図、（ｂ）は同様にストロンチウム含有量と1000時間点灯後の発光輝度との関係を示す図、第３図は本発明の他の実施例および比較例による蛍光体を用いた蛍光ランプの特性を示すグラフであって、（ａ）はバリウムを10^{-5}モル含有させたユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体のリン含有量と初期発光輝度との関係を示す図、（ｂ）は同様にリン含有量と1000時間点灯後の発光輝度との関係を示す図、第４図は本発明のさらに他の実施例および比較例による蛍光体を用いた蛍光ランプの特性を示すグラフであって、（ａ）はリンを10^{-5}モル含有させたユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体のマグネシウム含有量と初期発光輝度との関係を示す図、（ｂ）は同様にマグネシウム含有量と1000時間点灯後の発光輝度との関

係を示す図、第５図は本発明のさらに他の実施例および比較例による蛍光体を用いた蛍光ランプの特性を示すグラフであって、（ａ）はカルシウムを10^{-5}モル含有させたユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体のリン含有量と初期発光輝度との関係を示す図、（ｂ）は同様にリン含有量と1000時間点灯後の発光輝度との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

以下、本発明の実施例について説明する。

実施例１～４

組成式：$(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$で表されるユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体を製造するにあたり、出発原料中にリン源およびストロンチウム源をそれぞれ適当な比率で混合して、リンの含有量は一定とすると共に、ストロンチウムの含有量を変化させた複数の蛍光体を作製した。

具体的には、酸化イットリウム[Y_2O_3] 214.7gと酸化ユーロピウム [Eu_2O_3]17.6gを秤取り、これにリン酸アンモニウム[$(NH_4)_3HPO_4$] 0.015gを添加し、さらに酸化ストロンチウム[SrO] を添加量を変化させて添加し、これらをよく混合した後、アルミナルツボに充填して、酸化雰囲気中で1350℃で焼成した。このようにして得た焼成物に、粉砕、分散、洗浄、乾燥、篩別等の通常の処理を施して蛍光体を作製した。

このようにして、上記組成式で表されるユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体 1モルに対して、リンを10^{-5}モル含有させ、さらにストロンチウムを10^{-7}モル（比較例１）、10^{-6}モル（実施例１）、10^{-5}モル（実施例２）、10^{-4}モル（実施例３）、10^{-3}モル（実施例４）、 2×10^{-3}モル（比較例２）の割合でそれぞれ含有させた。

次に、実施例１～４および比較例１、２で得られた各蛍光体をそれぞれ用いて、常套手段により第１図に示す蛍光ランプ(FL20SS/18) を作製した。第１図に示す蛍光ランプ１においては、ガラスバルブ２の内壁面２ａに蛍光体層３が被着形成されている。ガラスバルブ２内には、所定圧の放電用ガス、すなわち水銀とアルゴンのような希ガスとの混合ガスが封入されている。ガラスバルブ２の両端部に

は、電極４がそれぞれ取付けられており、これら電極４間に所定の電圧を印加することにより、励起源によって蛍光体層３が発光するように構成されている。

このようにして得た各蛍光ランプの初期発光輝度と1000時間点灯後の発光輝度をそれぞれ測定した。これらの測定結果を第２図（ａ）、（ｂ）に示す。なお、これらのグラフにおいて、発光輝度はリンおよびストロンチウムを含まないユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体（$(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$）の発光輝度を100とした場合の相対値(%) で示す。

第２図のグラフから以下のことが確かめられた。すなわち、初期発光輝度の点からは、ユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体 1モルに対して、ストロンチウムの含有量を10^{-3}モル以下とすることが望ましく、また1000時間点灯後の発光輝度の点からは、10^{-6}モル以上とすることが望ましい。そして、10^{-5}モルのリンと10^{-6}～10^{-3}モルのストロンチウムを共に含有させた各実施例の蛍光体を用いることにより、初期発光輝度および1000時間点灯後の発光輝度が共に優れた蛍光ランプが得られることが確認された。

実施例５～８

各出発原料の混合比率を適当に調整することによって、組成式 :$(Y_{0.94}Eu_{0.06})_2O_3$ で表されるユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体 1モルに対して、バリウムを10^{-5}モル含有させ、さらにリンを10^{-7}モル（比較例３）、10^{-6}モル（実施例５）、10^{-5}モル（実施例６）、10^{-4}モル（実施例７）、10^{-3}モル（実施例８）、2×10^{-3}モル（比較例４）の割合で含有させた蛍光体を、それぞれ実施例１に準じて作製した。

次に、実施例５～８および比較例３、４で得られた各蛍光体をそれぞれ用いて、常套手段により実施例１と同様な蛍光ランプ(FL20SS/18)を作製した。これら蛍光ランプの初期発光輝度と1000時間点灯後の発光輝度をそれぞれ測定した。これらの測定結果を第３図（ａ）、（ｂ）に示す。なお、これらのグラフにおいて、発光輝度はリンおよびバリウムを含まない従来のユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体（$(Y_{0.94}Eu_{0.06})_2O_3$）の発光輝度を 100とした場合の相対値(%) で示す。

第３図のグラフから、ユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体 1モルに対し

て、10^{-5}モルのバリウムと10^{-6}～10^{-3}モルのリンを共に含有させた各実施例の蛍光体を用いることにより、初期発光輝度および1000時間点灯後の発光輝度が共に優れた蛍光ランプが得られることが分かる。

実施例９～１２

各出発原料の混合比率を適当に調整することによって、組成式：$(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$で表されるユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体 1モルに対して、リンを10^{-5}モル含有させ、さらにマグネシウムを10^{-7}モル（比較例５）、10^{-6}モル（実施例９）、10^{-5}モル（実施例１０）、10^{-4}モル（実施例１１）、10^{-3}モル（実施例１２）、2×10^{-3}モル（比較例６）の割合で含有させた蛍光体を、それぞれ実施例１に準じて作製した。

次に、実施例９～１２および比較例５、６で得られた各蛍光体をそれぞれ用いて、常套手段により実施例１と同様な蛍光ランプ(FL20SS/18)を作製した。これら蛍光ランプの初期発光輝度と1000時間点灯後の発光輝度をそれぞれ測定した。これらの測定結果を第４図（ａ）、（ｂ）に示す。なお、これらのグラフにおいて、発光輝度はリンおよびマグネシウムを含まない従来のユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体（$(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$）の発光輝度を 100とした場合の相対値(%) で示す。

第４図のグラフから、ユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体 1モルに対して、10^{-5}モルのリンと10^{-6}～10^{-3}モルのマグネシウムを共に含有させた各実施例の蛍光体を用いることにより、初期発光輝度および1000時間点灯後の発光輝度が共に優れた蛍光ランプが得られることが分かる。

実施例１３～１６

各出発原料の混合比率を適当に調整することによって、組成式：$(Y_{0.93}Eu_{0.07})_2O_3$で表されるユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体 1モルに対して、カルシウムを10^{-5}モル含有させ、さらにリンを10^{-7}モル（比較例７）、10^{-6}モル（実施例１３）、10^{-5}モル（実施例１４）、10^{-4}モル（実施例１５）、10^{-3}モル（実施例１６）、2×10^{-3}モル（比較例８）の割合で含有させた蛍光体を、それぞれ実施例１に準じて作製した。

次に、実施例１３～１６および比較例７、８で得られた各蛍光体をそれぞれ用

いて、常套手段により実施例１と同様な蛍光ランプ(FL20SS/18)を作製した。これら蛍光ランプの初期発光輝度と1000時間点灯後の発光輝度をそれぞれ測定した。これらの測定結果を第５図（ａ）、（ｂ）に示す。なお、これらのグラフにおいて、発光輝度はリンおよびカルシウムを含まない従来のユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体（$(Y_{0.93}Eu_{0.07})_2O_3$）の発光輝度を 100とした場合の相対値(%) で示す。

第５図のグラフから、ユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体 1モルに対して、10^{-5}モルのカルシウムと10^{-6}～10^{-3}モルのリンを共に含有させた各実施例の蛍光体を用いることにより、初期発光輝度および1000時間点灯後の発光輝度が共に優れた蛍光ランプが得られることが分かる。

実施例１７

組成式:$(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ で表されるユーロピウム付活酸化ガドリニウム蛍光体を実施例２と同様な方法で作製し、上記ユーロピウム付活酸化ガドリニウム蛍光体 1モルに対して、リンを10^{-5}モルとストロンチウムを10^{-6}モル含有させた。

得られた蛍光体を用いて、常套手段により実施例１と同様な蛍光ランプ(FL20 SS/18)を作製し、初期発光輝度と1000時間点灯後の発光輝度をそれぞれ測定した。その結果、リンおよびストロンチウムを含まない従来のユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体（$(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$）の発光輝度 100に対して、それぞれ 102、 103と良好な値が得られた。

この実施例から、ユーロピウム付活酸化ガドリニウム蛍光体にリンおよびストロンチウムを共に含有させることにより、初期発光輝度および1000時間点灯後の発光輝度が共に優れた蛍光ランプが得られることが分かる。

実施例１８

組成式：$(Y_{0.8}\ Gd_{0.15}Eu_{0.05})_2O_3$ で表されるユーロピウム付活希土類酸化物蛍光体を実施例２と同様な方法で作製し、上記ユーロピウム付活希土類酸化物蛍光体 1モルに対して、リンを10^{-5}モルとストロンチウムを10^{-6}モル含有させた。

得られた蛍光体を用いて、常套手段により実施例１と同様な蛍光ランプ(FL20 SS/18)を作製し、初期発光輝度と1000時間点灯後の発光輝度をそれぞれ測定した。

その結果、リンおよびストロンチウムを含まない従来のユーロピウム付活希土類酸化物蛍光体（$(Y_{0.8}Gd_{0.15}Eu_{0.05})_2O_3$）の発光輝度 100に対して、それぞれ 101、 102と良好な値が得られた。

この実施例から、ユーロピウム付活希土類酸化物蛍光体にリンおよびストロンチウムを共に含有させることにより、初期発光輝度および1000時間点灯後の発光輝度が共に優れた蛍光ランプが得られることが分かる。

なお、上述した各実施例においては、酸化イットリウムや酸化ガドリニウム等を用いた希土類酸化物蛍光体に本発明を適用した例について説明したが、これら以外に酸化ランタン（La_2O_3）、酸化ルテチウム（Lu_2O_3）およびこれらの混晶（例えば$(Y_{0.9}La_{0.1})_2O_3$等）を用いた希土類酸化物蛍光体においても、同様な本発明の効果が得られた。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、高い発光輝度を呈し、かつ点灯中の発光輝度の経時劣化が少ない赤色発光の蛍光体を提供することができる。このような蛍光体を、三波長域発光型蛍光ランプ等の赤色発光成分として用いることにより、高い発光輝度を呈するだけでなく、点灯中の経時安定性に優れた蛍光ランプを実現することができる。

請 求 の 範 囲

1. 一般式：$(L_{1-x}\ Eu_x)_2\ O_3$

(式中、 Lは希土類元素から選ばれる少なくとも 1種の元素を示し、 xは$0.01 \leqq x \leqq 0.20$の範囲の値である)

で実質的に表されるユーロピウム付活希土類酸化物蛍光体であって、前記ユーロピウム付活希土類酸化物蛍光体 1モルに対し、リンとマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選ばれる少なくとも 1種のアルカリ土類金属とが、それぞれ10^{-6}～10^{-3}モルの範囲で含有されている蛍光体。

2. 請求項1記載の蛍光体において、

前記希土類元素L は、イットリウム、ガドリニウム、ランタンおよびルテチウムから選ばれた少なくとも 1種である蛍光体。

3. ガラス管内壁面に被着形成された蛍光体層を具備する蛍光ランプにおいて、

前記蛍光体層は、

一般式：$(L_{1-x}\ Eu_x)_2\ O_3$

(式中、 Lは希土類元素から選ばれる少なくとも 1種の元素を示し、 xは$0.01 \leqq x \leqq 0.20$の範囲の値である)

で実質的に表されるユーロピウム付活希土類酸化物 1モルに対し、リンとマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選ばれる少なくとも 1種のアルカリ土類金属とが、それぞれ10^{-6}～10^{-3}モルの範囲で含有されている蛍光体を、少なくとも赤色発光成分として含有することを特徴とする蛍光ランプ。

FIG. 1

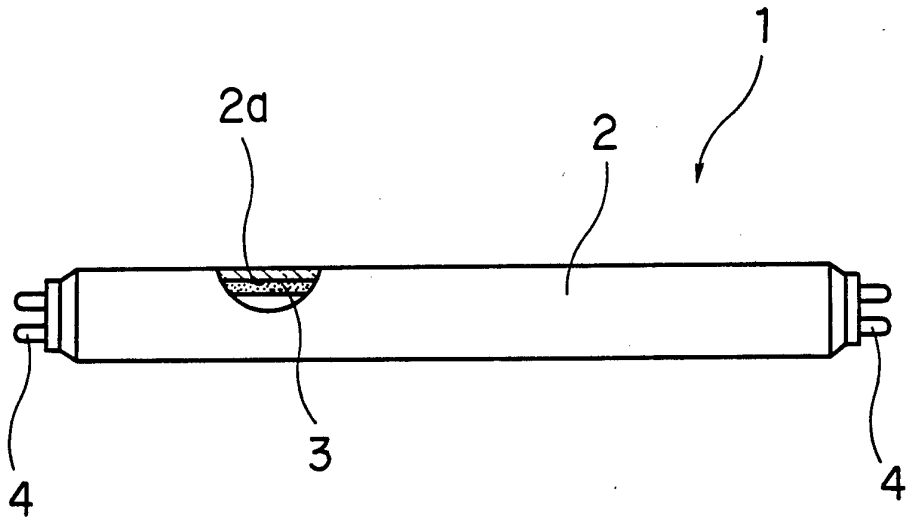
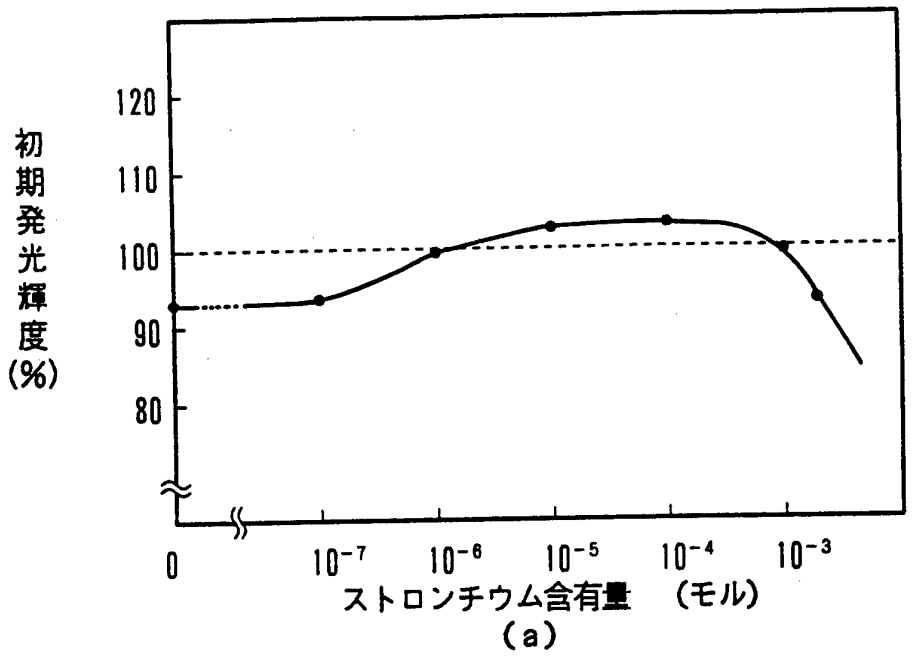
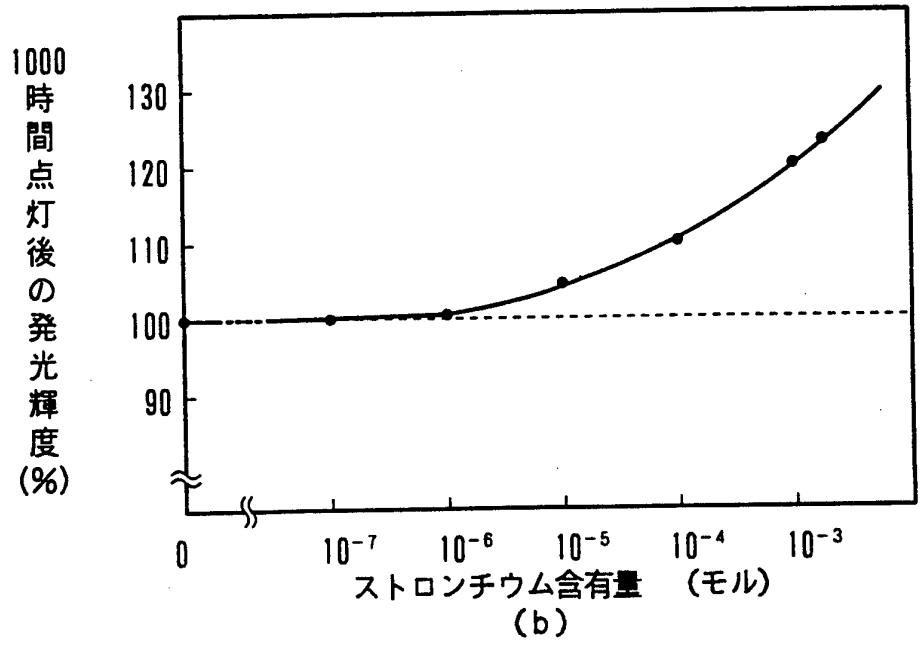


FIG. 2

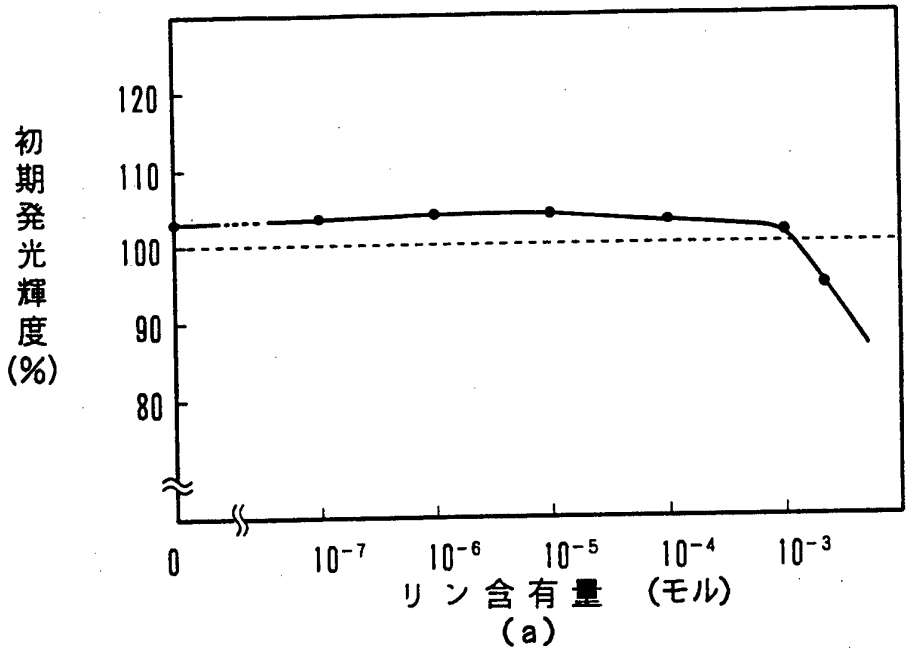

初期発光輝度(%)
120
110
100
90
80
0
10^{-7}
10^{-6}
10^{-5}
10^{-4}
10^{-3}
ストロンチウム含有量 (モル)

(a)

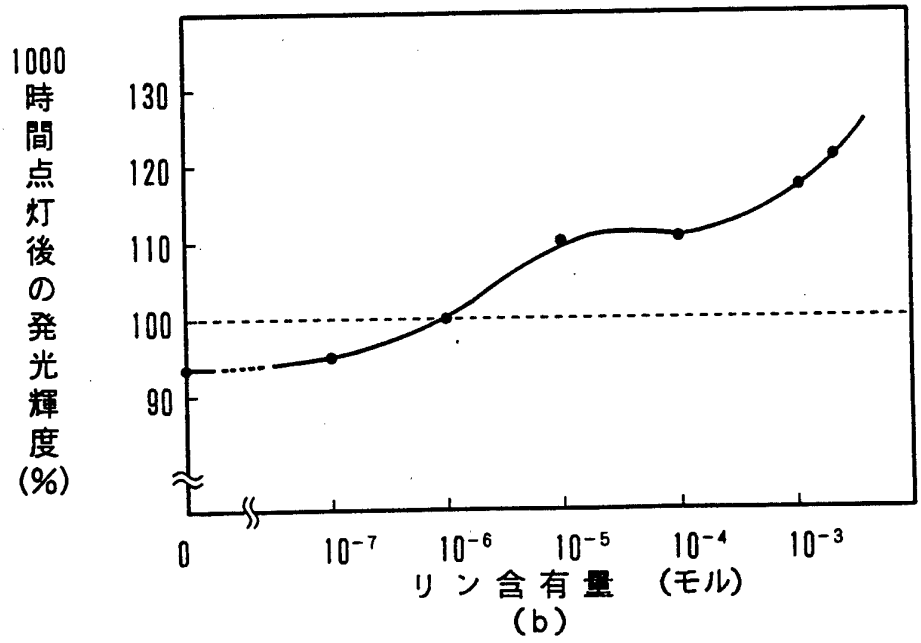

1000時間点灯後の発光輝度(%)
130
120
110
100
90
0
10^{-7}
10^{-6}
10^{-5}
10^{-4}
10^{-3}
ストロンチウム含有量 (モル)

(b)

FIG. 3

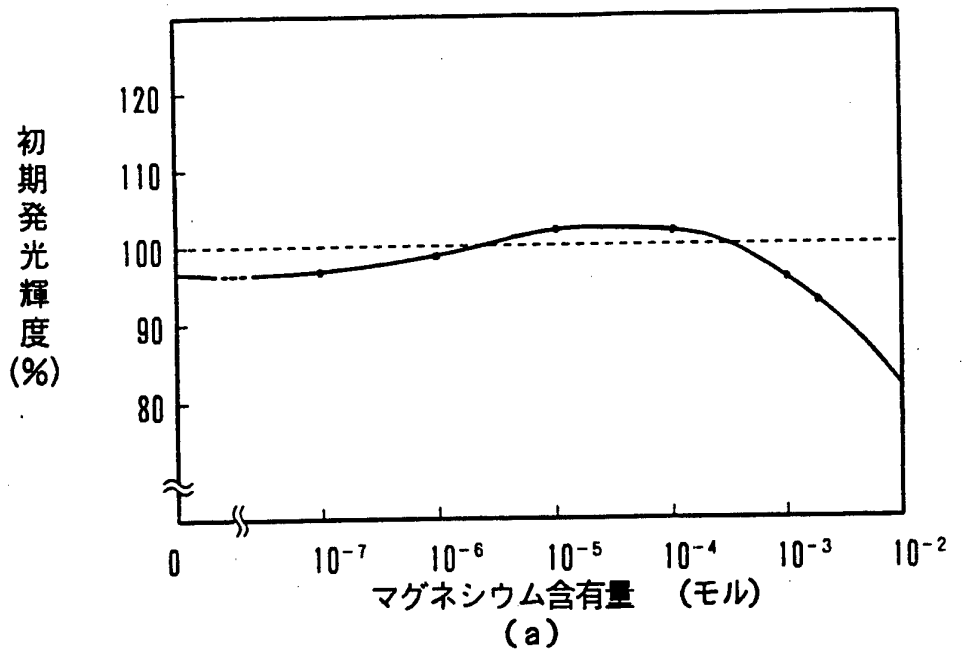

初期発光輝度(%)
120
110
100
90
80
0
10^{-7}
10^{-6}
10^{-5}
10^{-4}
10^{-3}
リン含有量 (モル)

(a)

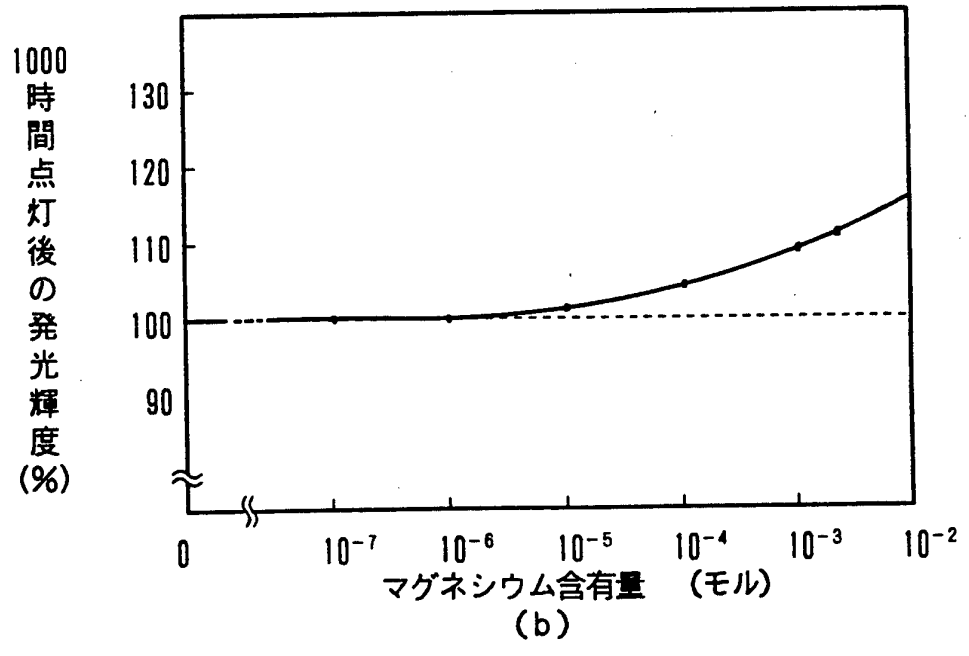

1000時間点灯後の発光輝度(%)
130
120
110
100
90
0
10^{-7}
10^{-6}
10^{-5}
10^{-4}
10^{-3}
リン含有量 (モル)

(b)

FIG. 4

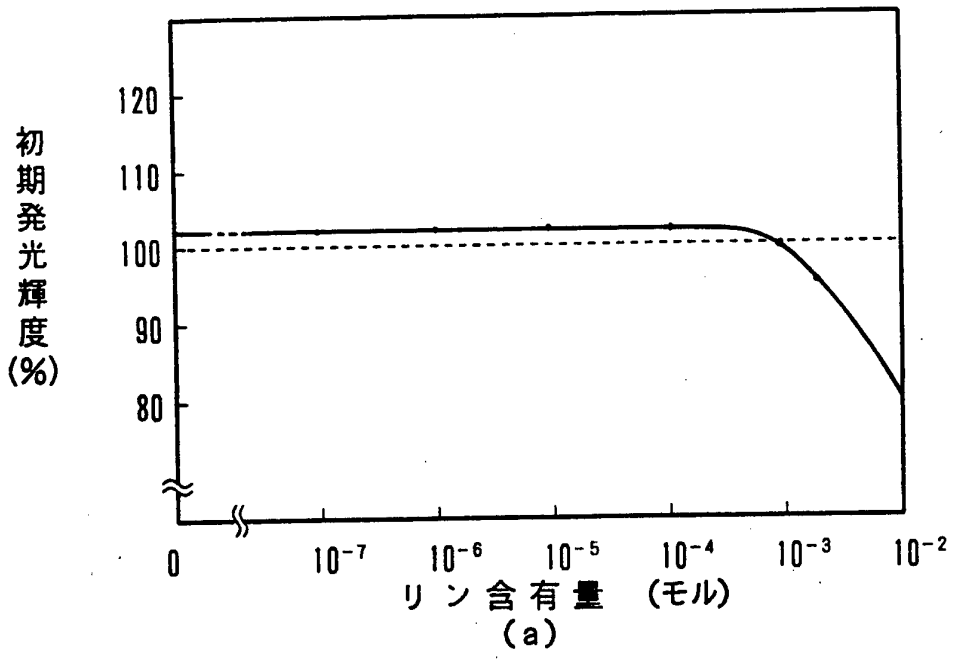

初期発光輝度(%)
120
110
100
90
80
0
10^{-7}
10^{-6}
10^{-5}
10^{-4}
10^{-3}
10^{-2}
マグネシウム含有量 (モル)

(a)

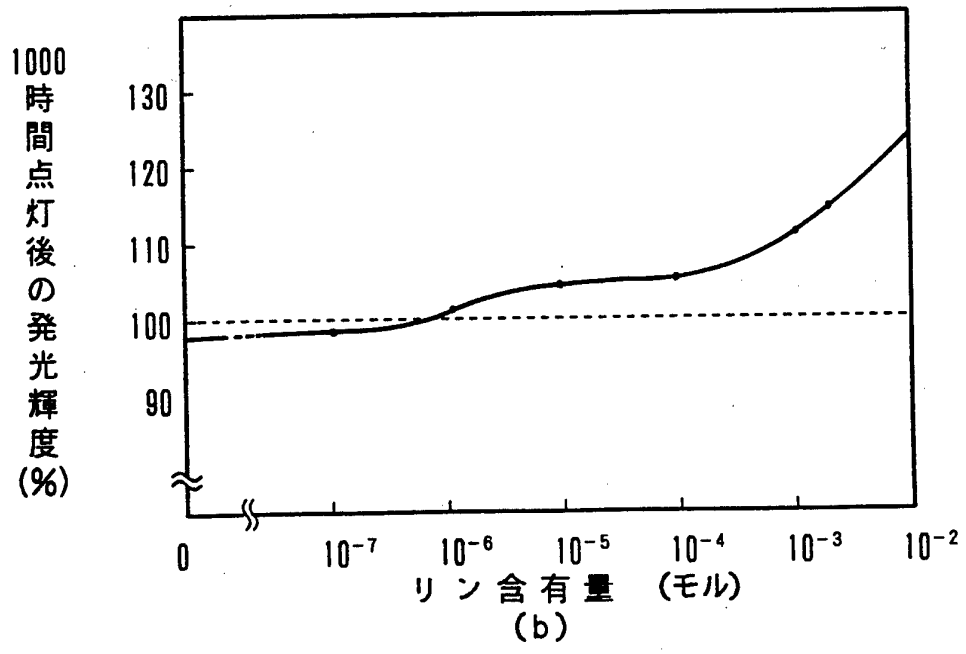

1000時間点灯後の発光輝度(%)
130
120
110
100
90
0
10^{-7}
10^{-6}
10^{-5}
10^{-4}
10^{-3}
10^{-2}
マグネシウム含有量 (モル)

(b)

FIG. 5


初期発光輝度(%)
120
110
100
90
80
0
10^{-7}
10^{-6}
10^{-5}
10^{-4}
10^{-3}
10^{-2}
リン含有量 (モル)

(a)


1000時間点灯後の発光輝度(%)
130
120
110
100
90
0
10^{-7}
10^{-6}
10^{-5}
10^{-4}
10^{-3}
10^{-2}
リン含有量 (モル)

(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/00305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^5 C09K11/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl^5 C09K11/78

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 practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 63-128094 (Mitsubishi Electric Corp.), May 31, 1988 (31. 05. 88), (Family: none)	1-3
Y	JP, A, 58-127777 (Hitachi, Ltd.), July 29, 1983 (29. 07. 83), (Family: none)	1-3
Y	JP, A, 56-99276 (Toshiba Corp.), August 10, 1981 (10. 08. 81), (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
April 7, 1994 (07. 04. 94)	April 26, 1994 (26. 04. 94)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 94/00305

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[5] C09K11/78

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[5] C09K11/78

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	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	関連する請求の範囲の番号
Y	JP, A, 63-128094（三菱電機株式会社）, 31. 5月. 1988（31. 05. 88）（ファミリーなし）	1-3
Y	JP, A, 58-127777（株式会社 日立製作所）, 29. 7月. 1983（29. 07. 83）（ファミリーなし）	1-3
Y	JP, A, 56-99276（東京芝浦電気株式会社）, 10. 8月. 1981（10. 08. 81）（ファミリーなし）	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
「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の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
07. 04. 94	26.04.94

名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/JP）
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）
佐々木 秀次 印 4H 9159

電話番号 03-3581-1101 内線 3445